

**Temperaturabhängige Untersuchungen zum  
mikroskopischen und makroskopischen  
Dehnungsverhalten  
von akzeptor- und donatordotierten PZT-Keramiken**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

bei der Fakultät für Maschinenbau der  
Universität Karlsruhe (TH) genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl. Chem. Jürgen Wehr  
aus Bad Hindelang

**Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 2003**  
**Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann**  
**Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. G. Schneider**

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Mitarbeiter der DaimlerChrysler AG im Ulm und der EADS Deutschland GmbH in Ottobrunn in Zusammenarbeit mit dem Zentrallaboratorium des Instituts für Keramik im Maschinenbau (IKM) der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Michael J. Hoffmann** für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, für die Übernahme des Hauptreferats und für seine offene und unkomplizierte Zusammenarbeit. Herrn **Prof. Dr. Gerold Schneider** von der TU Hamburg-Harburg danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Einen ganz herzlichen Dank möchte ich an Frau **Dr. Ping Wang** richten, die diese Arbeit industrieseitig mit viel Engagement betreut hat und mir darüber hinaus als Kollegin wertvolle Einblicke in die chinesische Gastfreundschaft und (Ess-)Kultur gegeben hat. Mit ihrem umfangreichen wissenschaftlichen Erfahrungsschatz und ihrem innovativen Vorgehen hat sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenfalls danken möchte ich allen ehemaligen **Kolleginnen und Kollegen in Ulm** für die harmonische und unkomplizierte Zusammenarbeit. Vor allem die Kolleginnen und Kollegen vom Piezokeramikteam, **Dr. Martin Hartweg**, **Dr. Oliver Essig**, **Dr. Birgit Nick** und **Dr. S. Tomaschko**, waren mit wertvollen Diskussionsbeiträgen stets eine große Hilfe. Für meine Förderung während der Tätigkeit in Ulm und die Weitergabe einer Portion Erfahrung für ein erfolgreiches Arbeitsleben danke ich Herrn **Dr. Rolf-Dirc Roitzheim**. Es war eine schöne und erfolgreiche Zeit in Ulm.

Danken möchte ich auch Frau **Sabine Landsbeck** für ihre Hilfe bei den induktiven Großsignalmessungen und Frau **Claudia Pöpsel** für ihre Unterstützung bei den REM Analysen. Ein großer Dank geht auch an Herrn **Wolff Luik**, der aufgrund seines unerschöpflichen Erfahrungsschatzes und seiner Liebe zum Perfektionismus werkstattseitig wesentlichen Anteil an der Realisierung der komplexen Versuchsaufbauten zur Charakterisierung des Großsignalverhaltens hat. Für ihr Engagement danken möchte ich den Diplomanden **Markus Bendel**, **Holger Raithel** und **Christian Huck**, die diese Arbeit in Details unterstützt haben.

Vielen Dank auch an **Dr. Ulrich Schnaut**, der durch die angenehme Arbeitsatmosphäre in seiner Abteilung den nötigen Freiraum zur Fertigstellung dieser Arbeit geschaffen hat. Herzlichen Dank auch an meinen Kollegen **Heiko Fietzek**, der durch seine Solid-Edge-Kenntnisse wesentlich zum Layout dieser Arbeit beigetragen hat, und an Frau **Margret Steinert** und Herrn **Michael Wierz** für die Unterstützung bei der Ermittlung der Korngrößenverteilung. Allen **EADS-Kollegen in Ottobrunn**, die diese Arbeit ebenso unterstützt haben, ein herzliches Dankeschön!

Besonders danken möchte ich meinen **Eltern** und meinen **Freunden**, für die Geduld und Unterstützung in den arbeitsreichen Jahren der Promotion.

Ein letzter aber dafür ganz besonderer und sehr persönlicher Dank gilt Frau **Prof. Dr. Saskia Pferrer**, einer lieben Freundin, ohne deren motivierendes Zureden und hartnäckiges Drängen dieses Werk vielleicht nie vollendet worden wäre.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Zusammenfassung</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Einleitung</b> .....	<b>13</b>
<b>3. Grundlagen und Literaturübersicht</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 Elektromechanische Effekte</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2 Ferroelektrische Keramiken</b> .....	<b>19</b>
3.2.1 Ferroelektrische Domänen.....	19
3.2.2 Feldinduziertes Dehnungsverhalten.....	20
<b>3.3 Das Blei-Zirkonat-Titanat-System (PZT)</b> .....	<b>24</b>
3.3.1 Quasibinäres Phasendiagramm.....	24
3.3.2 Morphotrope Phasengrenze (MPB).....	26
3.3.3 Perowskitstruktur.....	28
3.3.4 Dotierung von PZT.....	31
3.3.5 Sintern von PZT.....	33
<b>4. Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 Herstellung der PZT-Keramiken</b> .....	<b>36</b>
4.1.1 Zusammenstellung der untersuchten PZT-Keramiken.....	36
4.1.2 Mixed-Oxide-Verfahren.....	39
4.1.3 Kalzinieren und Aufbereitung kalzinierter Pulver.....	39
4.1.4 Formgebung.....	40
4.1.5 Sintern.....	40
4.1.6 Bearbeitung der Sinterkörper.....	42

<b>4.2 Charakterisierung der Mischkristallbildung und des Sinterverhaltens</b>	<b>42</b>
4.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)	42
4.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen (DTA)	43
4.2.3 Gravimetrische Messungen	43
4.2.4 Dichtebestimmungen	44
4.2.5 Röntgenographische Untersuchungen	45
4.2.6 Dilatometeruntersuchungen	46
4.2.7 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)	48
<b>4.3 Elektromechanische Charakterisierung</b>	<b>49</b>
4.3.1 Durchbruchspannungsmessungen	49
4.3.2 Polarisierung	49
4.3.3 Kleinsignalmessungen	49
4.3.3.1 Impedanzspektroskopische Untersuchungen	50
4.3.3.2 Kapazitätsmessungen	50
4.3.3.3 Bestimmung des Curiepunktes	51
4.3.4 Großsignalmessungen	51
4.3.4.1 Mit induktivem Wegaufnehmer (TMA)	52
4.3.4.2 Röntgenographische Messungen im elektrischen Feld	54
<b>5. Ergebnisse</b>	<b>58</b>
<b>5.1 Systematische Untersuchungen zur PZT-Herstellung im Laborbetrieb</b>	<b>58</b>
5.1.1 Homogenisierung	58
5.1.2 Mischkristallbildung	61
5.1.3 Sinterverhalten von PZT-Keramiken	66
5.1.3.1 Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses	66
5.1.3.2 Einfluss der Additive	68
5.1.3.3 Bleioxidverlust beim Sintern	70
5.1.4 Wechselwirkungen zwischen PZT und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76
5.1.5 Leerstellenstruktur bei donatordotiertem PZT	81
5.1.6 Korrelation zwischen Gefüge und PZT-Stöchiometrie	83
5.1.7 Bestimmung der morphotropen Phasengrenze	85

<b>5.2 Kleinsignalverhalten von akzeptor- und donatordotiertem PZT.....</b>	<b>90</b>
5.2.1 Dielektrizitätszahl $\epsilon_r$ .....	90
5.2.2 Planarer Kopplungsfaktor $k_p$ .....	92
5.2.3 Curiepunkt $T_C$ .....	93
<b>5.3 Makroskopisches und mikroskopisches Großsignalverhalten.....</b>	<b>95</b>
<b>von akzeptor- und donatordotiertem PZT</b>	
5.3.1 Makroskopisches Großsignalverhalten.....	96
5.3.1.1 Asymmetrisches Dehnungsverhalten.....	96
5.3.1.2 Einfluss des Zirkoniumgehaltes auf Dehnungsverhalten donator- und akzeptordotierter PZT-Keramiken	97
5.3.1.3 Einfluss der Temperatur auf das bipolare Dehnungsverhalten von donatordotierten PZT-Keramiken	99
5.3.1.4 Zyklenstabilität des Dehnungsverhaltens von donator-dotierten PZT-Keramiken	102
5.3.2 Mikroskopisches Großsignalverhalten.....	106
5.3.2.1 Ferroelektrisches Domänenklappen (extrinsischer Effekt)...	106
5.3.2.2 Piezoelektrische Gitterverzerrungen (intrinsischer Effekt)....	118
<b>6. Diskussion.....</b>	<b>126</b>
<b>6.1 Einfluss der Sinterprozessführung auf die PZT-Stöchiometrie.....</b>	<b>126</b>
6.1.1 Wechselwirkungen zwischen PZT und $Al_2O_3$ .....	126
6.1.2 Vergleich verschiedener Schutzpulversysteme.....	128
<b>6.2 Einfluss von Donator- und Akzeptoradditiven auf Gefüge und Verdichtungsverhalten von PZT-Keramiken</b>	<b>132</b>
6.2.1 Leerstellenbildung.....	132
6.2.2 Morphotrope Phasengrenze (MPB).....	135
6.2.3 Verdichtungsverhalten von Blei-Zirkonat-Titanat.....	138
<b>6.3 Großsignalverhalten von akzeptor- und donatordotiertem PZT.....</b>	<b>139</b>
6.3.1 Intrinsisches Dehnungsverhalten von PZT-Keramiken.....	140
6.3.2 Einfluss von Akzeptor- bzw. Donatordotierung.....	141
6.3.3 Temperaturabhängigkeit des Dehnungsverhaltens.....	145
6.3.4 Dehnungsverhalten von donatordotierten PZT-Keramiken bei uni- und semibipolarer Zyklisierung	149
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>152</b>

## Symbolverzeichnis

$\square$	Leerstelle
$\varnothing$	Durchmesser
$\alpha$	Bleiindex vor dem Sintern
$\alpha_K$	Bleiindex der Keramik
$\overline{\alpha}_K$	Mittlerer Bleiindex der Keramik
$\Delta\alpha$	Änderung des Bleiindex
$\overline{\Delta\alpha}$	Mittlere Änderung des Bleiindex $\alpha$ beim Sintern
$\Delta l$	Längenänderung
$\Delta m$	Gewichtsänderung
$\overline{\Delta m}$	Mittlere Gewichtsänderung
$\overline{\Delta m}_{\text{korr}}$	Korrigierte Gewichtsänderung beim Sintern
$\overline{\Delta m}_{\text{Sinter}}$	Mittleren Gewichtsänderungen beim Sintern
$\Delta T_{\text{Verdichtung}}$	Temperaturbereich zwischen Start und Ende der Verdichtung
$\Delta p_{\text{PbO}}$	Bleioxiddampfdruckgradient
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_0$	Dielektrische Feldkonstante
$\varepsilon_r$	Relativen Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_r, \text{ polarisiert}$	Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r$ nach der Polung
$\varepsilon_r, \text{ unpolarisiert}$	Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r$ vor der Polung
$\theta$	Winkel zwischen Primärstrahl und Netzebene
$\lambda$	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
$\rho$	Dichte
$\rho_{\text{arch}}$	Dichte nach Archimedes
$\rho_{\text{geo}}$	Geometrische Dichte
$\rho_{\text{rel}}$	Relative Dichte
$\overline{\rho}_{\text{rel}}$	Mittlere relative Dichte
$\rho_{\text{theo}}$	Theoretische Dichte
$\rho_w$	Dichte von Wasser
$\sigma_{\text{PZ+Z}}$	Schwankungsbreite der Gewichtsänderung innerhalb einer Additivreihe beim Sintern mit (PZ+Z)-Schutzpulver
$\sigma_{\text{PZT}}$	Schwankungsbreite der Gewichtsänderung innerhalb einer Additivreihe beim Sintern mit PZT-Schutzpulver
$\chi_R$	Rhomboedrischer Phasenanteil
$\chi_T$	Tetragonaler Phasenanteil
$\psi_{\text{koex}}$	Breite des Koexistenzbereiches
A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$A_0$	Antiferroelektrische, orthorhombische PZT-Phase
$a_R$	Gitterkonstante einer rhomboedrischen Elementarzelle
$A_T$	Antiferroelektrische, tetragonale PZT-Phase
$a_T$	Gitterkonstante einer tetragonalen Elementarzelle
C	Kapazität
$c_T$	Gitterkonstante einer tetragonalen Elementarzelle
d	Dicke

D	Durchmesser
$\bar{D}$	mittleren Korndurchmesser
$D_a$	Äquivalente Partikelgröße
$\bar{D}_a$	Mittlere Partikelgröße
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand einer Gitterebene mit den Millerschen Indizes hkl
$d_{hkl}^{ind}$	Feldinduzierter Netzebenenabstand einer Gitterebene mit den Millerschen Indizes hkl
$d_{ij}$	Piezoelektrischer Koeffizient (allgemeine Form)
DTA	Differenzthermoanalyse
$d_{200}$	Netzebenenabstand der Gitterebene mit den Millerschen Indizes (200)
$d_{33}$	Piezoelektrische Koeffizient
E	Elektrisches Feld
$E_c$	Makroskopische Koerzitivfeldstärke
$E_c^-$	Koerzitivfeldstärke bei $E < 0$
$E_c^+$	Koerzitivfeldstärke bei $E > 0$
$E_{c,extr}$	Extrinsische Koerzitivfeldstärke
$E_{c,ind}$	Makroskopische Koerzitivfeldstärke
$E_{c,intr}$	Intrinsische Koerzitivfeldstärke
$E_D$	Durchbruchfeldstärke
$E_{dep}$	Depolarisationsfeld
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
$E_i$	Inneres Feld
$E_k$	Kritische Feldstärke
$E_{max}$	Maximalwert der elektrischen Feldstärke
f	Frequenz
$F$	Phasenzusammensetzung
$F_{AC}$	Kontaktfläche der Diffusionspartner
$F_B$	Grenzfläche des Diffusionsprobenteiles B
$F_C$	Grenzfläche des Diffusionsprobenteiles C
$f_p$	Parallelresonanzfrequenz
$F_R$	Ferroelektrische, rhomboedrische PZT-Modifikation
$\bar{F}_R$	Rhomboedrische Phase
$F_{R(200)}$	Fläche des (200)-Reflexes von rhomboedrischem PZT
$F_{R(HT)}$	Hochtemperaturphase von ferroelektrischem, rhomboedrischem PZT
$F_{R(LT)}$	Tieftemperaturphase von ferroelektrischem, rhomboedrischem PZT
$f_s$	Serienresonanzfrequenz
$F_T$	Ferroelektrische, tetragonale PZT-Modifikation
$\bar{F}_T$	Tetragonale Phase
$F_{T(002)}$	Fläche des (002)-Reflexes von tetragonalem PZT
$F_{T(200)}$	Fläche des (200)-Reflexes von tetragonalem PZT
hkl	Laue-Indizes
I	Intensität
$I$	Integralintensität
$I_{(002)}$	Integralintensitäten des (002)-Reflexes
$I_{(200)}$	Integralintensitäten des (200)-Reflexes
$I_{R(200)}$	Integralintensität des (200)-Reflexes von rhomboedrischem PZT

$I_{T(002)}$	Integralintensität des (002)-Reflexes von tetragonalem PZT
$I_{T(200)}$	Integralintensität des (200)-Reflexes von tetragonalem PZT
$(I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}$	Maximalwert des Verhältnis der Integralintensitäten des (002)- und (200)-Reflexes
$(I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}^{\text{pos}}$	Maximalwert des Verhältnisses der Integralintensitäten des (002)- und (200)-Reflexes im positiven Kurvenast
$(I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}^{\text{neg}}$	Maximalwert des Verhältnisses der Integralintensitäten des (002)- und (200)-Reflexes im negativen Kurvenast
$(I_{(002)}/I_{(200)})_{\text{rem}}$	Verhältnis der Integralintensitäten des (002)- und (200)-Reflexes im remanenten Zustand
$(I_{(002)}/I_{(200)})_{\text{rev}}$	Verhältnis der Integralintensitäten des (002)- und (200)-Reflexes im reversiblen Zustand
JCPDS	Joint Comittee of Powder Diffraction Standards
k	Kopplungsfaktor
$k_p$	Planarer Kopplungsfaktor
$k_{p,\max}$	Maximalwert des planaren Kopplungsfaktors
Liq	Schmelze
M	Molare Masse
$m_{\text{feu}}$	Masse der feuchten Probe
$M^{n+}$	Metallion, n-fach positiv geladen
MO	Mixed-Oxide-Verfahren
MP	Messpunkt
MPB	Morphotrope Phasengrenze
$m_{\text{Probe}}$	Masse der Probe vor dem Sintern
$m_{\text{tr}}$	Masse der getrockneten Probe
$m_{\text{W}}$	Masse der Probe in Wasser
n	Ordnung des Intensitätsmaximums
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$n_{\text{Zyklus}}$	Zyklenzahl
$O_z$	Orientierungsgrad der Dipole in Feldrichtung (z-Achse)
$O_{z,\max}$	Maximalwert des Orientierungsgrades $O_z$
$O_{z,\max}^{\text{theo}}$	Theoretisch möglicher Maximalwert des Orientierungsgrades $O_z$
$O_{\max}^{\text{Einkristall}}$	Maximaler Orientierungsgrad bei Einkristallen
$O_{\max}^{\text{tetragonal}}$	Maximaler Orientierungsgrad bei tetragonalem PZT
$O_{\max}^{\text{rhomboedrisch}}$	Maximaler Orientierungsgrad bei rhomboedrischem PZT
$O_{\max}^{\text{MPB}}$	Maximaler Orientierungsgrad bei PZT im Zweiphasengebiet der morphotropen Phasengrenze
P	PbO
PA	Bleialuminat ( $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )
$\text{PA}_6$	Bleialuminat ( $\text{PbO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ )
$P_c$	Paraelektrische, kubischen PZT-Modifikation
$P_{\text{Heiz}}$	Heizleistung
$P_j$	Elektrische Polarisaton
PLZT	Lanthandotiertes Bleizirkonattitanat
$p_{\text{PbO}}$	Bleioxidampfdruck

$P_s$	Spontane Polarisierung
PSD	Ortsempfindlicher Zähler
PT	Bleititanat
PZ	Bleizirkonat
PZT	Bleizirkonattitanat
PZTF	Eisendotiertes Bleizirkonattitanat
PZTT	Tantaldotiertes Bleizirkonattitanat
PZTW	Wolframdotiertes Bleizirkonattitanat
$P_2A$	Bleialuminat ( $2 PbO \cdot Al_2O_3$ )
$r_A$	Radius des Kations auf dem A-Gitterplatz
$r_B$	Radius des Kations auf dem B-Gitterplatz
REM	Rasterelektronenmikroskop
$r_i$	Radius
$r_O$	Radius des Anions auf dem O-Gitterplatz
RT	Raumtemperatur
S	Dehnung
s	Spezifische Oberfläche
$\bar{s}$	mittlere spezifische Oberfläche
$S_0$	Dehnung bei abgeschaltetem elektrischen Feld
$S_{200}$	Relative Dehnung des Netzebenenabstandes $d_{200}$
$S_{200,max}$	Maximalwert der relativen Dehnung des Netzebenenabstandes $d_{200}$
$S_3$	Makroskopische Dehnung in z-Richtung (parallel zum äußeren Feld)
$S_{3, piezo}$	Intrinsische Dehnung in z-Richtung (parallel zum äußeren Feld)
$S_{3R}$	Extrinsische Dehnung in z-Richtung (parallel zum äußeren Feld)
$S_{intr,max}$	Maximalwert der intrinsischen Dehnung
$S_j$	Induzierte Dehnung
$S_{max}$	Maximalwert der Dehnung
$S_{max,extr}$	Maximalwert der extrinsischen Dehnung
$S_{max,makros}$	Maximalwert der makroskopischen Dehnung
$S_{rem}$	Remanente Dehnung
$S_{rev}$	Reversible Dehnung
$S_{rem}^n$	Normierte remanente Dehnung
$\uparrow S_{max}$ ,	Maximalwert der Dehnung, Pfeil symbolisiert die Feldrichtung
$\leftrightarrow S_{min}$	Minimalwert der Dehnung
T	Temperatur
t	Goldschmidt'scher Toleranzfaktor
$t_{ätz}$	Dauer beim thermischen Ätzen
$T_{ätz}$	Temperatur beim thermischen Ätzen
$T_C$	Curiepunkt
$T_{C(PT)}$	Curiepunkt von Bleititanat
$T_{C(PZ)}$	Curiepunkt von Bleizirkonat
$T_E$	Temperatur des Endpunktes der Verdichtung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_i$	Mechanische Spannung
$T_{Kalz}$	Kalziniertemperatur
$t_{Kalz}$	Kalziniertzeit
TMA	Thermomechanische Analyse
$T_{max}$	Maximale Temperatur

$T_{\text{Probe}}$	Probentemperatur
$T_{\text{Sinter}}$	Sintertemperatur
$t_{\text{Sinter}}$	Sinterzeit
$T_{\text{Sinter}}$	Sintertemperatur
$T_{\text{St}}$	Temperatur des Verdichtungsbeginns
$T_{\text{W}}$	Temperatur des Wendepunktes
$U$	Elektrische Spannung
$V_{\text{EZ}}$	Elementarzellenvolumen
$V_{\text{O}}$	Sauerstoffleerstellen
$x_i$	Molarer Anteil der Komponente $i$
$x_{\text{PT}}$	Phasenanteil an Bleititanat
$x_{\text{R}}$	Prozentualer Phasenanteil der rhomboedrischen Phase
$x_{\text{rhomb}}$	Rhomboedrischer Phasenanteil
$x_{\text{T}}$	Prozentualer Phasenanteil der tetragonalen Phase
$x_{\text{Ti}}$	Titangehalt
$x_{\text{Zr}}$	Zirkoniumgehalt
$x_{\text{Zr,MPB}}$	Zirkoniumgehalt bei äquimolaren Anteilen von rhomboedrischem und tetragonalem PZT
$x_{\text{Zr,max}}^{\text{R}}$	Maximaler Zirkoniumgehalt der rhomboedrischen Phase
$x_{\text{Zr,min}}^{\text{T}}$	Minimaler Zirkoniumgehalt der tetragonalen Phase
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	Zweifach positivgeladene Sauerstoffleerstelle
$Z$	$\text{ZrO}_2$

## 1. Zusammenfassung

Ein wichtiger Schritt für das Verständnis des komplexen makroskopischen Dehnungsverhaltens von PZT-Keramiken ist die separate Betrachtung sich überlagernder Dehnungsvorgänge auf atomarer Ebene. In der vorliegenden Arbeit wird daher das mikroskopische Dehnungsverhalten von donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken mit röntgenographischen In-situ-Messungen im elektrischen Feld untersucht und mit den Ergebnissen der ebenfalls durchgeführten makroskopischen Dehnungsmessungen verglichen. Beide Methoden ergänzen sich synergetisch und ermöglichen eine umfassende Interpretation der ferroelektrischen Dehnungsprozesse.

Untersucht werden nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellte, mit Lanthan (PLZT), Tantal (PZTT), Wolfram (PZTW) und Eisen (PZTF) dotierte Additivreihen mit einem von 59/41 bis 49/51 variierenden Zr/Ti-Verhältnis. Der Einfluss der Additive (La, Ta, W, Fe) und des Zr/Ti-Verhältnisses auf das Dehnungsverhalten, dessen Temperaturabhängigkeit und Zyklenstabilität wird quantitativ ermittelt. Da die elektromechanischen Eigenschaften von PZT signifikant durch die Stöchiometrie beeinflusst werden, steht die Entwicklung eines optimal konfigurierten Sinterprozesses für den Laborbetrieb im Fokus der präparativen Arbeiten.

Da die Minimierung der PbO-Verluste beim Sintern von PZT für die Reproduzierbarkeit der elektromechanischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung ist, werden zwei Schutzpulversysteme (PZT, PZ+Z) untersucht. In der (PZ+Z)-Atmosphäre nehmen die Keramiken PbO aus der Schutzatmosphäre auf; die Gewichtszunahme ist in guter Näherung indirekt proportional zum Zr-Gehalt. Bei Verwendung eines PZT-Schutzpulvers, dessen Stöchiometrie mit der des Sintergutes übereinstimmt, wird dagegen keine vom Zr-Gehalt abhängige Gewichtsänderung beobachtet.

Mittels Dilatometermessungen wird der Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses und der Additive auf das Verdichtungsverhalten untersucht und daraus additivreihenspezifische Sinterparameter abgeleitet. Exemplarische Messungen an PZTW zeigen, dass mit steigendem Zr-Gehalt die Verdichtungsrate zunimmt. Die Sintermechanismen werden dagegen durch die Additive nachhaltig beeinflusst. Bei den donatordotierten PZT-Keramiken beobachtet man einen mehrstufigen, bei akzeptordotierten PZTF-Keramiken einem einstufigen Verdichtungsprozess.

Anhand einer speziellen Diffusionsprobe werden Wechselwirkungen zwischen Sintergut und Tiegelmateriale ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) untersucht. Röntgenographische und rasterelektronenmikroskopische Messungen zeigen, dass die ursprüngliche Stöchiometrie des Sintergutes durch bidirektionale Diffusionsvorgänge zwischen PZT und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beim

Sintern mit direktem Kontakt nicht reproduzierbar verändert wird. Das in die PZT-Keramik eindiffundierende Aluminium führt nachweislich zur Bildung einer Bleialuminat-Sekundärphase ( $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ortsaufgelöste EDX-Messungen ergeben eine Diffusionszone von 500 – 1000  $\mu\text{m}$ .

Für die vorliegenden Proben wird der Einfluss der Additive auf die Lage und die Breite der morphotropen Phasengrenze (MPB) bestimmt. Die Dotierung von PZT mit 5 mol% Lanthan bedingt eine Verschiebung der MPB von einem Zirkoniumgehalt  $x_{\text{Zr,PZT}} = 53 \text{ mol}\%$  zu  $x_{\text{Zr,PLZT}} = 56 \text{ mol}\%$  (Stabilisierung der tetragonalen Phase). Dagegen stabilisiert die Dotierung mit 5 mol% Tantal die rhomboedrische Phase ( $\text{MPB}_{\text{PZTT}}: x_{\text{Zr}} = 51 \text{ mol}\%$ ). Die Dotierung mit 2,5 mol% Wolfram bzw. mit 1 mol% Eisen bewirkt keine signifikante Verschiebung der MPB.

Dilatometeruntersuchungen zeigen, dass die vollständige Verdichtung von akzeptordotierten PZTF-Keramiken deutlich weniger Energie erfordert als von donatordotierten Zusammensetzungen. Gleichzeitig ergibt die Bestimmung der Koexistenzbereichsbreiten für die donatordotierten PZT-Systeme einen signifikant größeren Wert als für die akzeptordotierten PZTF-Keramiken. Dies wird mit der unterschiedlichen Leerstellenkonfiguration der akzeptor- bzw. donatordotierten PZT-Keramiken erklärt (PZTF: 0,5 mol% Leerstellen im Anionengitter; alle donatordotierten Pulvermischungen: 1,25 mol% Leerstellen im Kationengitter). Leerstellen und Dotierungsionen bilden sog. Defektassoziate. Die höhere Defektassoziatkonzentration bei den donatordotierten Keramiken führt zu einer stärkeren Inhibierung der Diffusionsprozesse, aus der höhere Sintertemperaturen und ein geringerer Homogenitätsgrad – gleichbedeutend mit einem breiteren Koexistenzbereich – resultieren.

Für donatordotiertes PZT wird die Position der Kationenleerstellen im Perowskitgitter (A-Platz und/oder B-Platz) analysiert. Dazu werden in einer (PZ+Z)-Schutzatmosphäre mit A-Leerstellen und mit B-Leerstellen berechnete tantaldotierte Pulvermischungen, PZTT(A) und PZTT(B), unter äquivalenten Bedingungen gesintert und die dabei auftretenden Gewichtsänderungen gravimetrisch erfasst. Während PZTT(B) eine gute Gewichtskonstanz zeigt, erfährt PZTT(A) eine signifikante Gewichtszunahme. Da unter den hier vorgegebenen experimentellen Bedingungen eine Gewichtsänderung nur auf die Aufnahme bzw. Abgabe von  $\text{PbO}$  zurückzuführen ist, kann die Änderung der PZT-Stöchiometrie direkt mit Hilfe des Bleiindex  $\alpha$  berechnet werden. Sowohl bei PZTT(A) und PZTT(B) ergibt sich nach dem Sintern in guter Näherung ein mittlerer Bleiindex von eins, d.h. es sind alle kristallographisch definierten A-Gitterplätze in der Perowskitstruktur mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen besetzt. Da PZTT(A) aufgrund

seines Bleidefizits beim Sintern unkontrolliert Blei absorbiert, werden alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten donatordotierten Keramiken mit B-Leerstellen berechnet.

Mittels impedanzspektroskopischer und kapazitiver Messungen werden die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  im unpolarisierten und polarisierten Zustand, der planare Kopplungsfaktor  $k_p$  und der Curiepunkt  $T_c$  für alle Zusammensetzungen ermittelt. Die Größen  $\epsilon_r$ ,  $k_p$  und  $T_c$  als Funktion des Zr-Gehaltes zeigen das aus der Literatur bekannte Verhalten; die Maximalwerte von  $\epsilon_r$  und  $k_p$  liegen bei allen vier Additivreihen im Bereich der MPB.

Das für den Einsatz der PZT-Keramiken als Aktormaterialien wichtige Großsignalverhalten wird im Rahmen dieser Arbeit auf makroskopischer und auf mikroskopischer Ebene untersucht. Das makroskopische Dehnungsverhalten wird induktiv gemessen. Untersucht wird der Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses und der Additive auf das Dehnungsverhalten im bipolaren Wechselfeld, sowie die Temperaturabhängigkeit des Dehnungsverhaltens. Außerdem werden an PLZT- und PZTT-Keramiken zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens unipolare und semibipolare Zyklisierungsversuche mit bis zu  $10^8$  Zyklen durchgeführt. Die Messungen erfolgen mit einem kommerziell erhältlichen Versuchsaufbau für thermomechanische Analysen (TMA), der mit einem im Rahmen dieser Arbeit speziell für die Untersuchung des elektromechanischen Dehnungsverhaltens entwickelten Probenhalter kombiniert wird. Die Analyse des mikroskopischen Dehnungsverhaltens, d.h. der elektromechanischen Vorgänge auf atomarer Ebene, erfolgt im elektrischen Feld mit einem ebenfalls speziell entwickelten Probenhalter durch temperaturabhängige In-situ-Röntgenmessungen. Untersucht werden tetragonale und rhomboedrische Zusammensetzungen von donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken im Temperaturbereich  $20\text{ °C} < T < 100\text{ °C}$ .

Der Einfluss des Zirkoniumgehaltes auf das bipolare Dehnungsverhalten wird an allen Additivreihen bei Raumtemperatur ermittelt. Bei den makroskopischen und bei den mikroskopischen Dehnungsmessungen wird der für Ferroelektrika typische  $S(E)$ -Funktionsverlauf (Schmetterlingskurve) beobachtet. Die quantitative Auswertung der Dehnungsmessungen liefert die maximalen Dehnungswerte  $S_{\max}$  und die Koerzitivfeldstärke  $E_c$ . Die Funktion  $S_{\max}(x_{\text{Zr}})$  durchläuft sowohl bei den akzeptor- als auch bei den donatordotierten Additivreihen ein Maximum, das stets bei morphotroper Zusammensetzung auftritt; die Funktion  $E_c(x_{\text{Zr}})$  hat im Bereich der MPB ihr Minimum.

Ebenfalls induktiv und röntgenographisch analysiert wird der Einfluss der Temperatur auf das bipolare Dehnungsverhalten. Sowohl bei den akzeptor- als auch bei den donatordotierten PZT-Keramiken zeigt die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene qualitativ ein konformes Temperaturverhalten; sie

nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen ermöglichen eine gittertheoretische Interpretation des  $E_c(T)$ -Verhaltens. Da mit zunehmender Temperatur sowohl die Domänenwandbeweglichkeit als auch die Gitterschwingungen zunehmen, können sowohl  $180^\circ$ - als auch nicht- $180^\circ$ -Domänenreorientierungsprozesse bereits bei kleineren Feldstärken induziert werden. Die Temperaturabhängigkeit der maximalen Dehnungsanteile auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene zeigt konträre Funktionsverläufe  $S(T)$ . Die gegenläufige Temperaturabhängigkeit von intrinsischer und extrinsischer Dehnung lässt sich ebenfalls gittertheoretisch erklären. Im thermisch angeregten Zustand bewirkt das elektrische Feld eine verstärkte Verzerrung der Netzebenenabstände (erkennbar an der Zunahme der intrinsischen Dehnung), während die extrinsischen Dehnungsanteile aufgrund zunehmender Domänenreorientierung abnehmen.

Die an PLZT- und PZTT-Keramiken durchgeführten induktiven Dehnungsmessungen zum Alterungsverhalten zeigen einen signifikanten Zusammenhang zwischen Zyklenstabilität und Kristallstruktur. Bei tetragonalen PLZT- und PZTT-Ansätzen bleibt die maximale Dehnung  $S$  bei steigender Zyklenzahl sowohl unter unipolarer als auch semibipolarer Ansteuerung konstant, während  $S$  bei Keramiken mit rhomboedrischem bzw. morphotropem Gefüge signifikant zunimmt. Im Gegensatz zu tetragonalen Keramiken werden die rhomboedrischen bzw. morphotropen Keramiken während des Zyklisierens sukzessive aufpolarisiert. Grund dafür sind ihre im Vergleich zu den tetragonalen Keramiken niedrigeren  $E_c$ -Werte.

Diese Arbeit zeigt, dass die Kombination von induktiven und röntgenographischen Großsignalmessungen zu einem tieferen Verständnis der komplexen makroskopischen Dehnungsvorgänge ferroelektrischer Keramiken führt, da die sich überlagernden extrinsischen und intrinsischen Effekte auf mikroskopischer Ebene unabhängig voneinander analysiert werden können. Das in sich schlüssige experimentelle Konzept liefert Ergebnisse, die eine einheitliche gittertheoretische Interpretation makroskopischer Dehnungsvorgänge in PZT-Keramiken ermöglichen. Eine Übertragung auf andere ferroelektrischen Systeme erscheint ohne Weiteres möglich.

Die gittertheoretischen Erkenntnisse zum Alterungsverhalten und der Temperaturabhängigkeit des Großsignalverhaltens sind von besonderer Bedeutung, da sie die Basis für die Weiterentwicklung von Aktormaterialien mit spezifischen Eigenschaften für Anwendungen unter extremen technischen Anforderungen darstellen.

### 2. Einleitung

Da die Evolution der menschlichen Zivilisation von Beginn an entscheidend von bestimmten Materialien geprägt ist, werden die einzelnen Epochen von den Historikern vor allem in prähistorischer Zeit nach diesen Materialien benannt (z.B. Steinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit). Entsprechend könnte unsere Zeit als „Zeitalter der synthetischen Materialien“ bezeichnet werden, das geprägt ist von synthetischen Werkstoffen, die vom Menschen gezielt für den technischen Einsatz entwickelt werden [1]. Zu diesen zählen z.B. auch die sogenannten Piezoelektrika, die im 20. Jahrhundert ihren Einzug in die Technik hielten. Physikalisch betrachtet handelt es sich bei diesen um Energietransformatoren, die elektrische in mechanische Energie umwandeln und umgekehrt.

Der piezoelektrische Effekt wurde 1880 von den Brüdern J. und P. Curie zunächst an einkristallinem Material entdeckt [2]. Sie beobachteten, dass bei Turmalinkristallen unter mechanischem Druck elektrische Ladungen auf den Oberflächen induziert werden. Ein Jahr später konnten sie auch erstmals den inversen Effekt – die durch ein elektrisches Feld induzierte Deformation eines Einkristalls – nachweisen [3]. Erste praktische Anwendungen fanden einkristalline Piezoelektrika nach dem ersten Weltkrieg z.B. in Mikrofonen und Tonabnehmern (Seignettesalz,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) und zur Erzeugung von Ultraschall (Quarz) [4, 5].

Ihre eigentliche technische Bedeutung erreichten die Piezoelektrika aber erst nach dem zweiten Weltkrieg mit der Entdeckung, dass es auch polykristalline Keramiken mit piezoelektrischen Eigenschaften gibt. Auf den ersten Blick enthält der Begriff „piezoelektrische Keramik“ einen Widerspruch, da ein polykristalliner Körper aufgrund der statistischen Orientierung der einzelnen Körner stets isotrop ist und ein makroskopisches Inversionszentrum besitzt, während die Piezoelektrizität aber eine nicht-zentrosymmetrische Struktur ohne Inversionszentrum voraussetzt (Kapitel 3.1). Daher ist bei einer Keramik selbst dann kein makroskopisches Piezoverhalten zu beobachten, wenn das einzelne, einkristalline Korn piezoelektrisch ist. Die makroskopische Inversion kann aufgehoben werden, wenn die Keramik eine singuläre polare Achse hat, deren Richtung durch ein elektrisches Feldes zwischen verschiedenen, kristallographisch vorgegebenen Achsen umorientiert werden kann; piezoelektrische Keramiken, deren spontane Polarisierung umorientiert werden kann, heißen Ferroelektrika.

Gegenüber einkristallinen Piezoelektrika zeichnen sich Piezokeramiken durch deutlich geringere Herstellungskosten und die Möglichkeit einer nahezu beliebigen Formgebung aus (z.B. Dünnschicht- und Multilayertechnologie). Auch können ihre elekt-

omechanischen Eigenschaften durch Variation der Zusammensetzung sowie durch Dotierungen in vielfältiger Weise modifiziert und an die anwendungsspezifischen Anforderungen angepasst werden.

Die Vielzahl erfolgreicher praktischer Anwendungen von ferroelektrischen Keramiken sowie ihre Einsatzbreite ist heute kaum noch überschaubar und reicht von Dünnschichtkondensatoren über Piezoaktoren bis hin zu pyroelektrischen Sensoren. Besonders vielfältig sind die Einsatzmöglichkeiten des inversen Piezoeffektes in der Aktorik. Die charakteristischen Hübe im Bereich von 0,01 – 0,2 mm, die mit sehr hoher Präzision ausgeführt werden können, werden u.a. verwendet bei Präzisionspositionierern [6], Tintenstrahldruckern [7], Piezomotoren [8], zur aktiven Schwingungsdämpfung und in Einspritzmodulen der Automobilindustrie [9].

Dem für die Aktorik entscheidenden makroskopischen Dehnungsverhalten polykristalliner Ferroelektrika liegen auf mikroskopischer Ebene sehr komplexe Vorgänge – im wesentlichen feldinduzierte Gitterverzerrungen (intrinsische Dehnung) und Domänenreorientierungsprozesse (extrinsische Dehnung) – zugrunde. Zusätzlich wird das Dehnungsverhalten bei polykristallinen Ferroelektrika durch das Gefüge nachhaltig beeinflusst, weshalb der Prozessführung bei der Keramikherstellung eine besondere Bedeutung zukommt.

Ein wichtiger Schritt für das Verständnis des komplexen makroskopischen Dehnungsverhaltens von PZT-Keramiken ist die separate Betrachtung der mikroskopischen Dehnungsmechanismen. In dieser Arbeit werden daher an donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken mit einer speziell entwickelten Probenhalterung in situ röntgenographische Untersuchungen im elektrischen Feld durchgeführt und das damit detektierte mikroskopische Dehnungsverhalten mit den Ergebnissen der hier ebenfalls durchgeführten makroskopischen Dehnungsmessungen verglichen. Beide Methoden ergänzen sich synergetisch und erlauben eine umfassende Interpretation der ferroelektrischen Dehnungsprozesse. Im Fokus der Auswertungen steht der Einfluss der Additive (La, Ta, W, Fe) und des Zirkonium/Titan-Verhältnisses auf das Dehnungsverhalten, dessen Temperaturabhängigkeit und Zyklenstabilität. Da die elektromechanischen Eigenschaften von PZT signifikant durch die Stöchiometrie beeinflusst werden und diese beim Sintern unter anderem durch Bleioxidverluste massiv verändert werden können, werden im Rahmen dieser Arbeit grundlegende Untersuchungen zur Optimierung des Sinterprozesses im Laborbetrieb angestellt.

### **3. Grundlagen und Literaturübersicht**

#### **3.1 Elektromechanische Effekte**

Das Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Dielektrikum ruft – abhängig von seinem atomaren bzw. molekularen Struktur, seinem kristallinen Aufbau etc. – elektromechanische Effekte ganz unterschiedlicher Art hervor.

##### **I. Elektrostriktion**

Als Elektrostriktion bezeichnet man die Formänderung, die ein Dielektrikum beim Anlegen eines elektrischen Feldes erfährt. Die elastische Verformung beruht auf der feldinduzierten Verschiebung von Atomen bzw. Ionen (Verschiebungspolarisation) und zeigt sich bei allen Dielektrika, d.h. in amorphen und kristallinen Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen. Eine inverse Elektrostriktion ist nicht existent, d.h. durch Druck kann auf den Oberflächen eines ausschließlich elektrostriktiven Dielektrikums keine Ladung induziert werden.

Bei der Elektrostriktion ist das Vorzeichen der feldinduzierten Deformation unabhängig von der Richtung und proportional zur zweiten Potenz des elektrischen Feldes (Abbildung 3.1 a); im Allgemeinen wird eine relative Dehnung von deutlich unter 1 ‰ beobachtet.

##### **II. Piezoelektrischer Effekt – intrinsische Gitterverzerrung**

Während alle Dielektrika elektrostriktives Verhalten zeigen, sind Dielektrika nur dann piezoelektrisch aktiv, wenn sie eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur besitzen [3]. Von den ausgewiesenen 32 Kristallklassen sind 21 azentrisch. Davon sind allerdings nur 20 piezoelektrisch, da die kubische Kristallklasse 432 aufgrund ihrer hohen Gesamtsymmetrie piezoelektrisch inaktiv ist [10].

Bei einem Piezoelektrikum werden bei einer unidirektionalen mechanischen Beanspruchung (Zug- oder Druckspannung) an der Kristalloberfläche Ladungen induziert (direkter Piezoeffekt). Diese elektrische Polarisierung resultiert aus der Verschiebung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte in jeder Einheitszelle, gleichbedeutend mit einer Verzerrung der Netzebenenabstände. Das piezoelektrische Verhalten ist weitgehend temperaturunabhängig [2].

In einem idealen Piezoelektrikum gilt eine direkte Proportionalität zwischen elektrischer Polarisation  $P_j$  und mechanischer Spannung  $T_i$  ( $d_{ij}$  = piezoelektrischer Koeffizient):

$$P_j = d_{ij} \cdot T_i. \quad \text{direkter piezoelektrischer Effekt} \quad (3.1)$$

Umgekehrt führt das Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Piezoelektrikum zu einer Verformung der Elementarzelle (inverser piezoelektrischer Effekt). Im Gegensatz zur Elektrostriktion ist die induzierte Dehnung  $S_j$  proportional zur Stärke des angelegten elektrischen Feldes  $E_i$  und ändert ihr Vorzeichen, wenn das Feld umgepolt wird (Abbildung 3.1 b):

$$S_j = d_{ij} \cdot E_i. \quad \text{inverser piezoelektrischer Effekt} \quad (3.2)$$

Eine ausführliche Darstellung der thermodynamischen Grundlagen des piezoelektrischen Effektes findet man bei J. Tichy und G. Gautschi [11].

### III. Pyroelektrischer Effekt

Von den 20 Kristallklassen, die piezoelektrisch aktiv sind, besitzen 10 Klassen eine singuläre polare Achse, d.h. sie besitzen auch im mechanisch unbelasteten Zustand und ohne ein äußeres elektrisches Feld eine spontane elektrische Polarisation. Bei diesen „polaren“ Kristallklassen bewirkt eine isotrope Temperaturänderung eine anisotrope Verformung der Elementarzelle in Richtung der polaren Achse; dadurch ändert sich die Polarisation und damit die Aufladung der Oberfläche. Dieses Temperaturverhalten bezeichnet man als pyroelektrischen Effekt.

Der reziproke Effekt, bei dem eine Änderung der elektrischen Polarisation durch ein äußeres elektrisches Feld von einer Temperaturänderung begleitet wird, heißt elektrokalorischer Effekt. Beide Effekte sind wie der direkte und der inverse piezoelektrische Effekt untrennbar miteinander verknüpft.

Jeder pyroelektrische Kristall ist auch piezoelektrisch. Umgekehrt besitzen aber die Piezoelektrika der 10 „polar-neutralen“ Kristallklassen keine pyroelektrischen Eigenschaften.

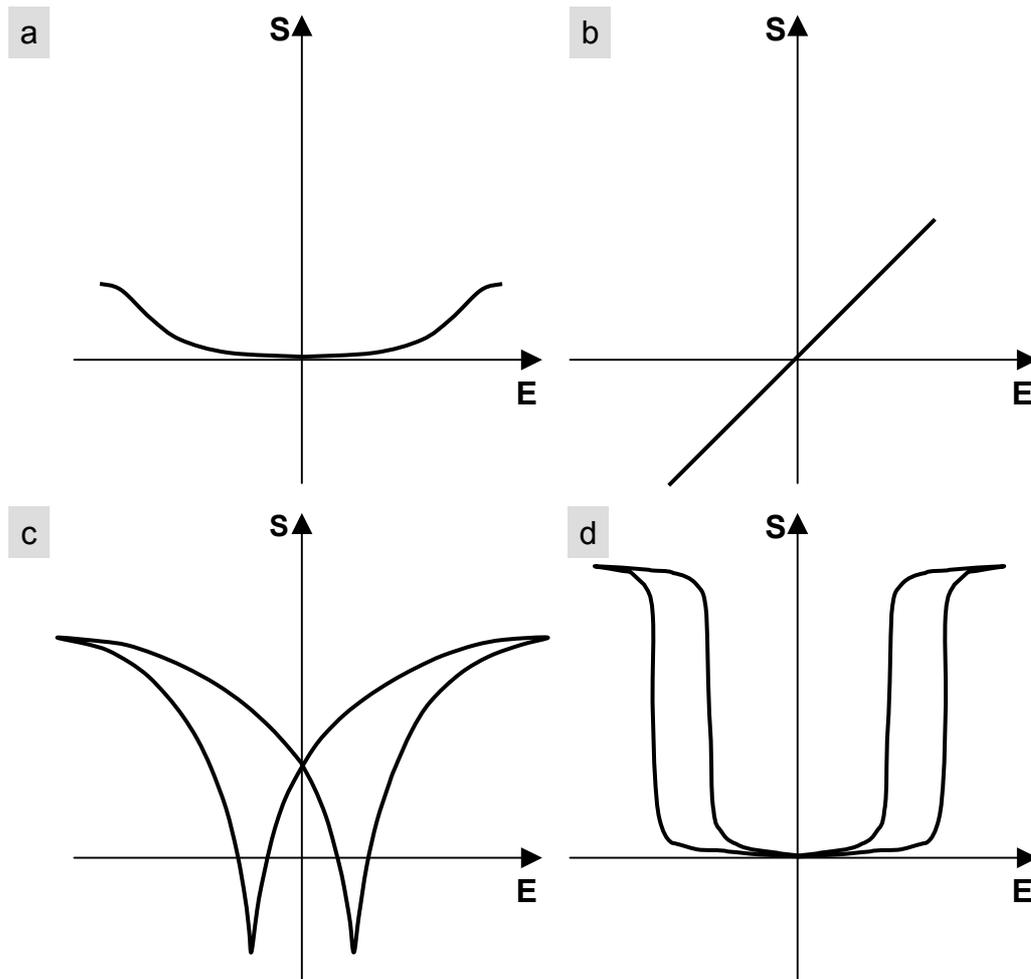


Abbildung 3.1: Qualitativer Kurvenverlauf der Dehnung  $S$  als Funktion des elektrischen Feldes  $E$  von verschiedenen elektromechanischen Effekten.

- a) Elektrostikatives Dehnungsverhalten,
- b) piezoelektrisches Dehnungsverhalten,
- c) ferroelektrisches Dehnungsverhalten,
- d) antiferroelektrisches Dehnungsverhalten.

#### IV. Ferroelektrischer Effekt

Eine technisch besonders interessante Untergruppe der pyroelektrischen Kristalle sind die sogenannten Ferroelektrika. Dabei handelt es sich um Pyroelektrika, deren spontane Polarisierung  $P_S$  durch ein äußeres elektrisches Feld in eine andere stabile Lage umgeklappt werden kann (Orientierungspolarisation). Das aus der Orientierungspolarisation resultierende, für Ferroelektrika typische, hysteresenartige Dehnungsverhalten (Abbildung 3.1 c) ist temperaturabhängig und wird in Kapitel 3.2.2 eingehend erläutert.

Ferroelektrisches Verhalten lässt sich nicht unmittelbar aus der Kristallstruktur ableiten, sondern kann nur experimentell ermittelt werden: Ein Pyroelektrikum ist immer dann ferroelektrisch, wenn die zur Änderung der spontanen Polarisierung erforderliche

sogenannte Koerzitivfeldstärke  $E_c$  kleiner ist als die Durchbruchfeldstärke  $E_D$ . Dies setzt voraus, dass die Richtungsänderung der Dipole eine relativ geringfügige Gitterumstrukturierung erfordert.

Die Mehrzahl der Ferroelektrika erfährt beim Abkühlen einen Phasenübergang von einer paraelektrischen (nicht ferroelektrischen) Hochtemperaturphase zu einer ferroelektrischen Tieftemperaturphase, die immer mit einer Abnahme der Symmetrie verbunden ist. Die Temperatur des Phasenüberganges wird als Curiepunkt  $T_C$  bezeichnet. Bei Bleititanat  $PbTiO_3$  erfolgt z.B. der Übergang von einer kubischen, paraelektrischen zu einer tetragonalen, ferroelektrischen Phase bei  $T_C = 490 \text{ °C}$ . Der Übergang in die ferroelektrische Phase ist mit einer Änderung der Gitterkonstanten verknüpft, aus der die spontane Polarisierung  $P_S$  resultiert [12]. Gleichzeitig ist mit dem Phasenübergang in der Regel die Ausbildung einer sogenannten Domänenstruktur verbunden (Kapitel 3.2.1).

Eine ausführliche theoretische Abhandlung des ferroelektrischen Effekts findet man in verschiedenen Lehrbüchern [13, 14, 15, 16, 17].

#### **V. Antiferroelektrischer Effekt**

Analog zum ferroelektrischen Effekt setzt der antiferroelektrische Effekt die Existenz von permanenten Dipolen voraus. Diese sind jedoch im Gegensatz zu einem Ferroelektrikum innerhalb einer Domäne alternierend antiparallel orientiert, d.h. die Domänen besitzen kein äußeres Dipolmoment.

In einem äußeren elektrischen Feld wird ein Antiferroelektrikum zunächst wie ein lineares Dielektrikum polarisiert. Bei einer kritischen Feldstärke  $E_k$  klappen dann die antiparallel zum angelegten elektrischen Feld polarisierten Dipole in die energetisch günstigere Position um und die Probe geht in einen induzierten ferroelektrischen Zustand über; oberhalb von  $E_k$  verhält sich das Antiferroelektrikum wie ein Ferroelektrikum. Daraus resultiert ein für Antiferroelektrika typisches Dehnungsverhalten mit doppelter Hystereseschleife (Abbildung 3.1 d).

Ausführliche Beschreibungen zum antiferroelektrischen Dehnungsverhalten finden sich bei Essig [18] und Ghandi [19].

## 3.2 Ferroelektrische Keramiken

Ferroelektrische Keramiken sind aufgrund ihrer polykristallinen Struktur isotrop, d.h. sie zeigen keine messbare spontane Polarisierung, da sie kein makroskopisches Inversionszentrum besitzen. Erst wenn ihnen durch ein elektrisches Feld eine polare Achse aufgeprägt wird und die ursprünglich statistisch orientierten Dipole in eine Vorzugsrichtung gezwungen werden (Polung), kommt es zu einer elektromechanischen Deformation.

### 3.2.1 Ferroelektrische Domänen

Die spontane Polarisierung in einem Ferroelektrikum ist in der Regel nicht über den gesamten Kristall einheitlich ausgerichtet. Vielmehr bilden sich beim paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang sogenannte ferroelektrische Domänen, d.h. Kristallbereiche, in denen die Dipole einheitlich ausgerichtet sind; das resultierende Dipolmoment der einzelnen Domänen weist in unterschiedliche Richtungen. Bereiche, welche die Domänen separieren, werden als Domänenwände bezeichnet.

Da die kristallographischen Achsen der Kristallstruktur die möglichen Polarisationsrichtungen der Domänen vorgeben, sind in Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie des Ferroelektrikums verschiedene Arten von Domänen zu unterscheiden, z.B. 90°- und 180°-Domänen bei einer tetragonalen und 71°-, 109°- und 180°-Domänen bei einer rhomboedrischen Kristallgeometrie [12, 20]. Während sich durch die Bildung von 180°-Domänen weder die Form noch die Größe der Kristallite ändert, ist mit der Bildung einer 90°-, 71°-, 109°-Domänenkonfiguration eine Gestaltänderung des Kristallites verbunden (Abbildung 3.2 a).

Durch die spontane Verzerrung des Kristallgitters beim Übergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase entsteht ein Zustand großer elastischer Energie, der durch die Ausbildung der Domänenstruktur stabilisiert wird [11]. Die aus der Verzerrung resultierenden inneren Spannungen können minimiert werden, da die Bildung von 90°-, 71°- und 109°-Domänen mit einer Änderung der Kristallitgeometrie verbunden ist [20, 21].

Gleichzeitig führt die verzerrungsbedingte spontane Polarisierung  $P_S$  am Curiepunkt zur Entstehung von Oberflächenladungen. Diese erzeugen im Ferroelektrikum ein sogenanntes Depolarisationsfeld  $E_{dep}$ , welches  $P_S$  entgegengerichtet ist. Abbildung 3.2 b zeigt am Beispiel einer 180°-Domäne, wie die Feldenergie von  $E_{dep}$  durch die

Ausbildung einer Domänenstruktur minimiert wird. Die räumliche Ausdehnung des elektrischen Feldes von  $E_{\text{dep}}$  wird kleiner, weil ein großer Teil der Feldlinien unmittelbar in der Nähe der Kristalloberfläche „kurzgeschlossen“ ist [15].

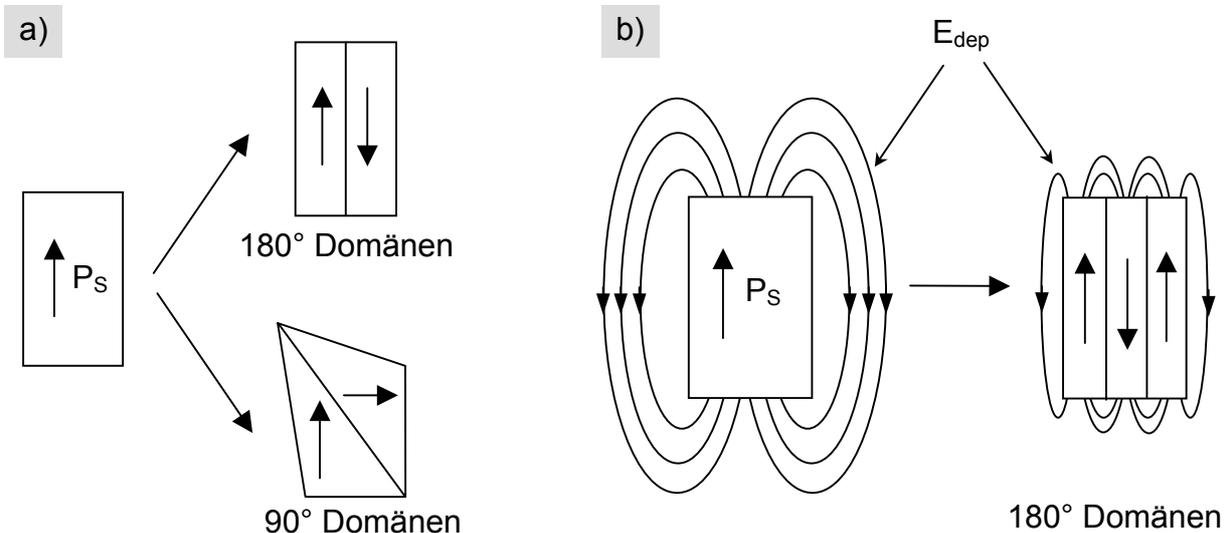


Abbildung 3.2: Ferroelektrische Domänen.

- a) Mögliche Domänenkonfigurationen in tetragonalen Ferroelektrika; die Bildung von 180°-Domänen mit antiparalleler Dipolorientierung bedingt keine Änderung der Kristallitgeometrie, die Bildung von 90°-Domänen mit senkrechter Orientierung der Dipolmomente führt zu einer Deformation.
- b) Schwächung des Depolarisationsfeldes  $E_{\text{dep}}$  durch die Bildung von 180°-Domänen.

Allerdings kann die Aufteilung des Kristalls in Domänen nicht unbegrenzt fortgesetzt werden, da die Bildung von Domänenwänden mit einer Erhöhung der freien Energie verbunden ist. Der Prozess der Domänenbildung ist beendet, wenn sich zwischen der Energie des depolarisierenden Feldes und der Wandenergie ein Gleichgewicht eingestellt hat; die Lage dieses Gleichgewichtes bestimmt die Größe der Domänen.

### 3.2.2 Feldinduziertes Dehnungsverhalten

#### I. Makroskopisches Dehnungsverhalten

Die makroskopische Dehnung ferroelektrischer Keramiken  $S_3$  resultiert im Wesentlichen aus der Überlagerung einer piezoelektrischen Verzerrung der Elementarzellen  $S_{3,\text{piezo}}$  (intrinsisches Dehnungsverhalten) und dem Reorientierungsverhalten der ferroelektrischen Domänen  $S_{3R}$  (extrinsisches Dehnungsverhalten) (Gleichung 3.3). Letztere ist maßgeblich für das nichtlineare, hysteresebehaftete Dehnungsverhalten ferroelektrischer Keramiken verantwortlich, da das Umklappen der Dipole nicht bei

einer definierten Feldstärke im gesamten Volumen gleichzeitig abläuft, sondern durch Keimbildung und Keimwachstum erfolgt [15].

$$S_3 = S_{3R} + S_{3,\text{piezo}} = S_{3R} + d_{33}(E) E_3 \quad (3.3)$$

Zu beachten ist, dass die Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}(E)$  vom elektrischen Feld bei großen Feldstärken nicht mehr vernachlässigt werden kann [22].

In Abbildung 3.3 ist die makroskopisch zu beobachtende longitudinale Dehnung  $S$  als Funktion von Betrag und Richtung des äußeren E-Feldes schematisch dargestellt; man erkennt den typischen Funktionsverlauf in Form eine Schmetterlingskurve.

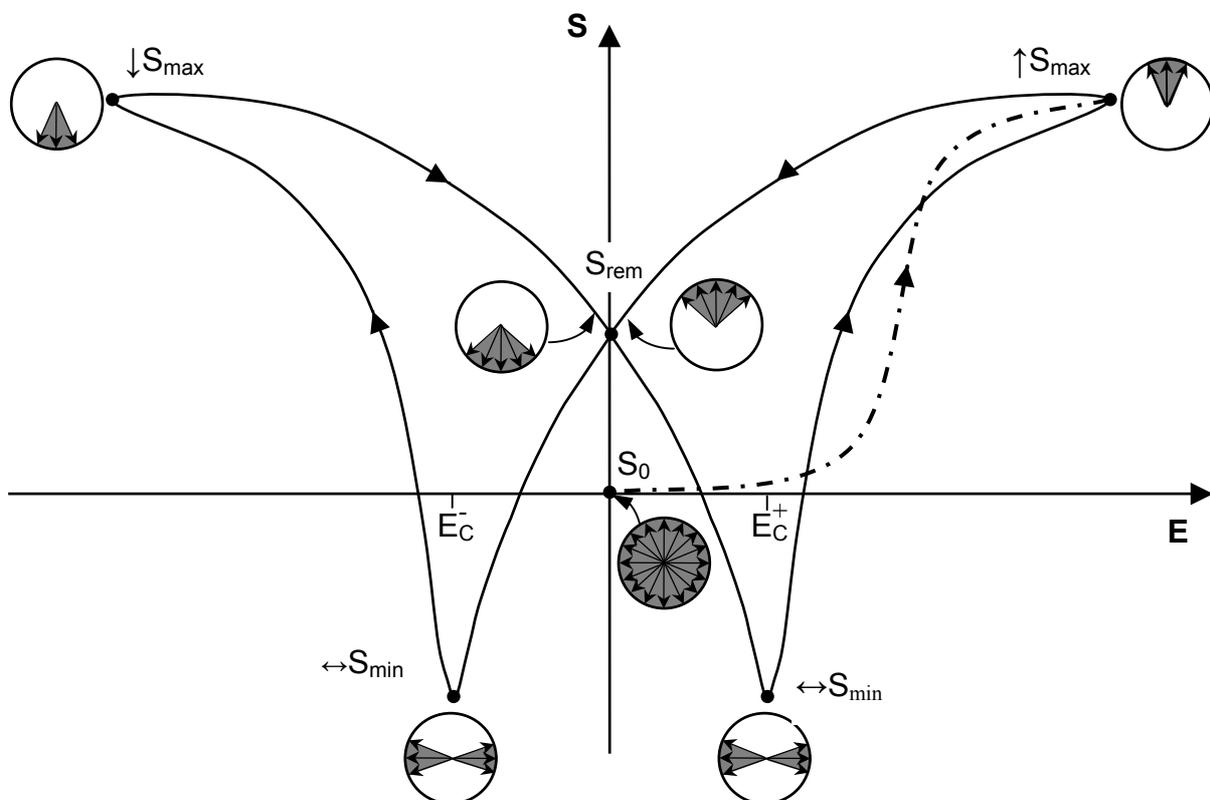


Abbildung 3.3: Typisches Deformationsverhalten von ferroelektrischen Keramiken in einem äußeren elektrischen Feld, ergänzt durch die symbolische Darstellung der Domänenorientierung. Die Neukurve ist gestrichelt eingezeichnet.

Im „jungfräulichen“ Zustand sind die Dipolmomente der einzelnen Domänen statistisch verteilt ( $S_0$ ). Beim Anlegen eines elektrischen Feldes beobachtet man mit zunehmender Feldstärke ein Ansteigen der longitudinalen Dehnung bis zu einem Maximalwert  $\uparrow S_{\text{max}}$  (Neukurve), da sich immer mehr Dipole parallel zum angelegten E-Feld ausrichten. Die bereits in Feldrichtung orientierten Domänen wachsen auf Kosten der anderen. Die Reduzierung der Feldstärke führt zu einer partiellen Re-

orientierung einzelner Domänen; die longitudinale Dehnung behält bei  $E = 0$  einen endlichen Wert (remanente Dehnung  $S_{\text{rem}} > 0$ ).

Bei der Umpolung des E-Feldes beginnen Domänen mit inverser Polarisation zu wachsen. Wenn nahezu alle Domänen senkrecht zum angelegten Feld ausgerichtet sind, erreicht die longitudinale Dehnung ihren Minimalwert  $\leftrightarrow S_{\text{min}}$ . Die entsprechende Feldstärke wird als Koerzitivfeldstärke  $E_c$  bezeichnet. Bei einer weiteren Erhöhung der Feldstärke richten sich die Dipole wiederum parallel zum angelegten E-Feld (antiparallel zu  $\uparrow S_{\text{max}}$ ) aus, die Dehnung erreicht ihren Maximalwert  $\downarrow S_{\text{max}}$ .

Der Funktionsverlauf führt ausgehend von  $\downarrow S_{\text{max}}$  bei abnehmender elektrischer Feldstärke und anschließender Umpolung über den Zustand der remanenten Dehnung  $S_{\text{rem}}$  zu der minimalen Dehnung  $\leftrightarrow S_{\text{min}}$ . Mit steigender Feldstärke richten sich die Dipole aus ihrer Position senkrecht zur Feldrichtung erneut parallel zum E-Feld aus, bis der Zustand  $\uparrow S_{\text{max}}$  erreicht ist.

Der maximal erreichbare Orientierungsgrad von Keramiken ist stets kleiner als bei einkristallinen Ferroelektrika (Orientierungsgrad  $O_{\text{max}}^{\text{Einkristall}} = 100\%$ ) und wird von der Elementarzellsymmetrie vorgegeben ( $O_{\text{max}}^{\text{tetragonal}} = 83,1\%$ ,  $O_{\text{max}}^{\text{rhomboedrisch}} = 86,6\%$ ,  $O_{\text{max}}^{\text{MPB}} = 92,2\%$ ) [23].

Während zur Ermittlung der elektromechanischen Effekte ferroelektrischer Keramiken bei der Ansteuerung mit Feldstärken im V/mm-Bereich (Kleinsignalverhalten) einheitliche, genormte Prüfverfahren existieren [24, 25], wird das makroskopische Dehnungsverhalten bei Feldstärken im kV/mm-Bereich (Großsignalverhalten) noch mit unterschiedlichen Ansteuerungs- und Messmethoden untersucht. Verbreitete Verfahren zur Erfassung der makroskopischen Dehnung sind die Laserinterferometrie und Messungen mit induktivem Wegaufnehmer.

## II. Röntgenographische Detektion mikroskopischer Dehnungsmechanismen

Das makroskopisch zu beobachtende Dehnungsverhalten von ferroelektrischen Keramiken im elektrischen Feld basiert auf einer Überlagerung verschiedener mikroskopischer Dehnungsmechanismen (Kapitel 3.1), die mit der Beugung von Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge in der Größenordnung von Gitterparametern (ca. 0,1 nm) liegt, untersucht werden können.

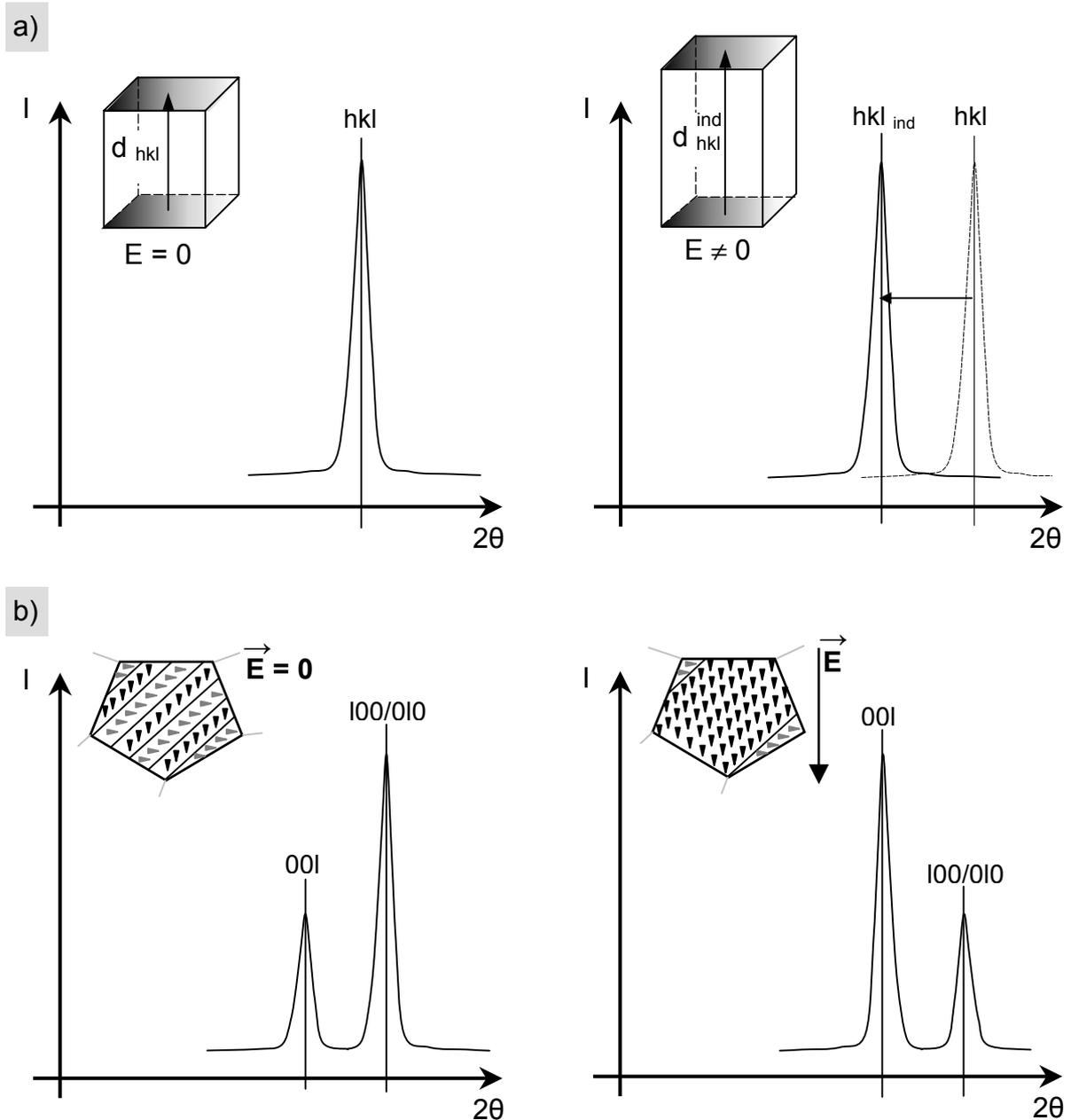


Abbildung 3.4: Röntgenographische Detektion von mikroskopischen Dehnungsmechanismen:

- a) Intrinsische Gitterverzerrung: Die feldinduzierte Vergrößerung des Netzebenenabstandes  $d_{hkl}$  bewirkt eine Reflexlagenverschiebung zu kleineren  $2\theta$ -Werten ( $d_{hkl} \sim 1/\sin 2\theta$ ).
- b) Ferroelektrisches Domänenklappen: Änderung der Intensitätsverhältnisse durch feldinduzierte  $90^\circ$ -Domänenprozesse.

Im Röntgendiffraktogramm ist der Zusammenhang zwischen der Lage der Beugungsmaxima  $2\theta$  und dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  durch die Braggsche Gleichung gegeben [26]:

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda, \quad (3.4)$$

hkl	Laue-Indizes,
$\theta$	Winkel zwischen Primärstrahl und Netzebene,
n	Ordnung des Intensitätsmaximums ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),
$\lambda$	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.

Die Lage der Beugungsreflexe  $2\theta$ , die von der periodischen Anordnung der Atome bestimmt wird, liefert Informationen über die Elementarzellegeometrie (z.B. Netzebenenabstände), während das Verhältnis der Reflexintensitäten von der Häufigkeitsverteilung der Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  abhängig ist, deren Orientierung der Bragg'schen Reflexionsbedingung genügt [27]. Da die intrinsische Gitterverzerrung eine Verschiebung der Beugungsreflexlagen und das ferroelektrische Domänenklappen eine Änderung der Reflexintensitäten bewirkt, können diese im Röntgendiffraktogramm unabhängig voneinander analysiert werden (Abbildung 3.4) [28].

Röntgenographisch können nur Domänenklappprozesse detektiert werden, die einen Einfluss auf die Häufigkeitsverteilung der Netzebenenabstände haben ( $90^\circ$ -,  $71^\circ$ -,  $109^\circ$ -Domänenprozesse) [29];  $180^\circ$ -Prozesse sind damit nicht erfassbar [30].

### 3.3 Das Blei-Zirkonat-Titanat-System (PZT)

#### 3.3.1 Quasibinäres Phasendiagramm von $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$

Das Blei-Zirkonat-Titanat-Mischkristallsystem ( $\text{Pb Zr}_x \text{Ti}_{(1-x)} \text{O}_3$ ) ist durch eine lückenlose Mischbarkeit des antiferroelektrischen Bleizirkonats ( $\text{PbZrO}_3$ , PZ) und des ferroelektrischen Bleititanats ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) ausgezeichnet. Dem quasibinären Zustandsdiagramm  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  nach Jaffe et al. [20] lässt sich entnehmen, dass PZT oberhalb einer bestimmten Temperatur, dem sogenannten Curiepunkt  $T_c$ , unabhängig vom Zirkonium/Titan-Verhältnis in einer paraelektrischen, kubischen Perowskitstruktur  $P_c$  (Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) kristallisiert (Abbildung 3.5). Ausgehend von PT wird der Curiepunkt bei einer Substitution von Titanionen durch Zirkoniumionen von  $490^\circ\text{C}$  ( $T_{c(\text{PT})}$ ) auf  $230^\circ\text{C}$  ( $T_{c(\text{PZ})}$ ) abgesenkt.

Bei Unterschreitung des Curiepunktes  $T_c$  kommt es zu einer spontanen Verzerrung der kubischen Gitterstruktur und – in Abhängigkeit vom Zirkonium/Titan-Verhältnis – zur Bildung von verschiedenen antiferroelektrischen und ferroelektrische Phasen. Titanreiche Mischkristalle des  $\text{Pb Zr}_x \text{Ti}_{(1-x)} \text{O}_3$ -Systems ( $0,47 < x < 1$ ) bilden bei Raumtemperatur, isotyp zu reinem  $\text{PbTiO}_3$ , eine tetragonale ferroelektrische Phase  $F_T$  (Raumgruppe  $\text{P4mm}$ ). Die sukzessive Substitution der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen durch

$Zr^{4+}$ -Ionen ist mit einer Abnahme der tetragonalen Verzerrung verbunden. Der größere Radius der Zirkoniumionen führt schließlich bei einem Titangehalt  $x_{Ti} < 47$  mol% zur Bildung einer ferroelektrischen Mischkristallphase mit rhomboedrischer Gitterstruktur  $F_R$  [31]. Die beiden ferroelektrischen Stabilitätsbereiche werden durch die sogenannte morphotrope Phasengrenze (MPB) getrennt (Kapitel 3.3.2).

Die rhomboedrische ferroelektrische Phase lässt sich weiter unterteilen in eine Tieftemperaturphase  $F_{R(LT)}$  (Raumgruppe R3c) und eine Hochtemperaturphase  $F_{R(HT)}$  (Raumgruppe R3m). Diese unterscheiden sich strukturell nur unwesentlich [32], zeigen aber hinsichtlich ihrer thermischen Ausdehnung und den dielektrischen Eigenschaften signifikante Unterschiede [33, 34].

Isotyp zu reinem  $PbZrO_3$  kristallisieren PZT-Mischkristalle mit einem Zirkoniumgehalt  $x_{Zr} > 94$  mol% in einer orthorhombischen antiferroelektrischen Phase  $A_o$  (Raumgruppe Pba2, [35]), die piezoelektrisch inaktiv ist [36, 37]. Neben dieser orthorhombischen Phase bilden PZT-Mischkristalle mit einem  $x_{Zr} > 98$  mol% bei Temperaturen oberhalb 190 °C eine zweite antiferroelektrische Phase mit tetragonaler Gitterstruktur  $A_T$  (Abbildung 3.5, Inset) [38].

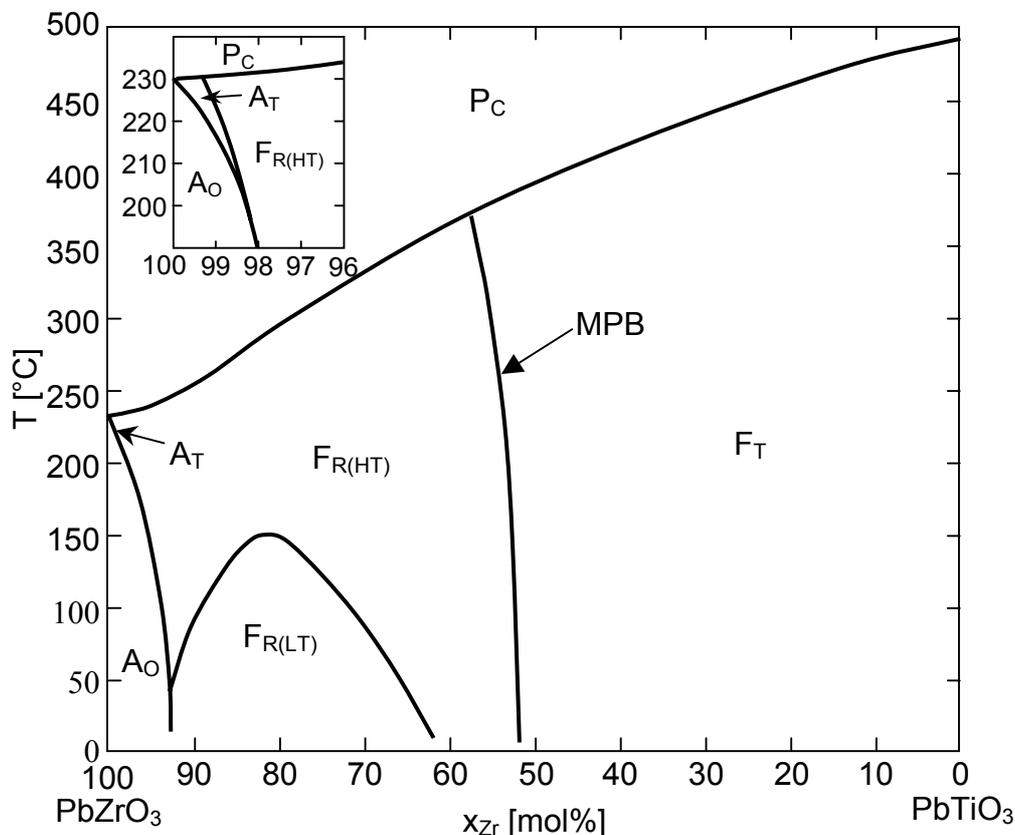


Abbildung 3.5: Quasibinäres Phasendiagramm  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  nach Jaffe et al. [20].

#### 3.3.2 Morphotrope Phasengrenze (MPB)

Die Phasengrenze, die im Blei-Zirkonat-Titanat-System die beiden ferroelektrischen Phasen  $F_T$  und  $F_R$  trennt (Abbildung 3.5), bezeichnet man nach Groth als „morphotrop“, da eine geringfügige Modifizierung des Zr/Ti-Verhältnisses – ohne Änderung des Formeltyps ( $ABO_3$ ) – zur Ausbildung unterschiedlicher Kristallstrukturen führt [39]. Dabei handelt es sich nicht um einen scharfen Phasenübergang, sondern um einen Koexistenzbereich der beiden ferroelektrischen Phasen.

Für den Zirkoniumgehalt  $x_{Zr}$  der PZT-Zusammensetzung, bei der beide Phasen zu gleichen Anteilen vorliegen, werden in der Literatur Werte zwischen 51,5 mol% und 54,5 mol% angegeben [13, 20, 40, 41, 42, 43, 44].

Die Breite des Koexistenzbereiches  $\psi_{\text{koex}}$  ( $\psi_{\text{koex}} \equiv x_{Zr,\text{max}}^R - x_{Zr,\text{min}}^T$ ; Kapitel 5.1.7) ist Gegenstand vieler Publikationen. Konsens besteht darin, dass  $\psi_{\text{koex}}$  maßgeblich durch das Herstellungsverfahren beeinflusst wird. Bei PZT-Keramiken, die mittels des Mixed-Oxide-Verfahrens (MO) hergestellt werden, findet man vergleichsweise breite Koexistenzbereiche. Ari-Gur et al. [45, 46], Isupov et al. [47] und Hanh et al. [48] geben Phasenbreiten bis zu 15 mol% an. Dagegen besitzen Keramiken, die nasschemisch hergestellt werden, signifikant schmalere Koexistenzbereiche. Eckstein [49], Lal [44] und Singh et al. [43], finden übereinstimmend eine Koexistenzbereichsbreite von 1 mol%.

Dass auch die Prozessführung einen signifikanten Einfluss auf die Breite des Koexistenzbereiches hat, zeigen Arbeiten von Mabud et al, die bei MO-präparierten PZT-Keramiken durch die Verwendung von höheren Sintertemperaturen und einer längeren Sinterzeit eine Verkleinerung des Zweiphasengebietes auf eine Breite von 4 mol% beobachten [50].

Bisher ist kein Verfahren bekannt, mit dem es möglich ist, PZT mit einer scharfen MPB zwischen den beiden ferroelektrischen Phasen herzustellen. Wohl postulierten Kagegawa et al., dass durch die Kombination von MO-Verfahren und nasschemischer Synthese (Wet-Dry-Methode) ein homogenes PZT mit einer scharfen MPB hergestellt werden kann [51, 52]. Allerdings zeigen spätere Untersuchungen von Mishra et al. [53], dass auch bei diesem Verfahren ein Zweiphasenbereich ( $\psi_{\text{koex}}$  ca. 1 mol%) existiert, der von Kagegawa aufgrund eines zu groben Zr/Ti-Rasters (1 mol%) nicht detektiert wurde.

Als Ursache für die Koexistenz der beiden ferroelektrischen Phasen werden verschiedene Ansätze diskutiert: Härdtl [40] führt die Bildung des Zweiphasengebietes auf lokale innere Spannungen – röntgenographisch als Linienverbreiterung nachweisbar – im Keramikgefüge zurück. Die Entstehung von inneren Spannungen wird unter anderem auf die unterschiedliche Zunahme der Elementarzellenvolumina beim Abkühlen aus der kubischen Phase (2 % bei tetragonaler, 1 % bei rhomboedrischer Verzerrung) zurückgeführt. Aufgrund ihrer inhomogenen Verteilung im Keramikgefüge führen die inneren Spannungen lokal zu druckinduzierten Phasenumwandlungen und damit zur Entstehung eines Zweiphasengebietes. Kakegawa et al. [42] und Singh et al. [43] begründen die Koexistenz der beiden ferroelektrischen Phasen mit einer intragranularen Fluktuation der  $Zr^{4+}$ - und  $Ti^{4+}$ -Ionen, die auf einer unzureichenden Homogenisierung der Edukte und den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der  $Zr^{4+}$ - und  $Ti^{4+}$ -Ionen beruht.

Wersing et al. [54] führen die Koexistenz der beiden Phasen auf eine Minimierung der freien Energie in PZT zurück und vergleichen die bei einer Koexistenz gleichzeitig existierenden tetragonalen und rhomboedrischen Kristallbereiche mit einer Domänenstruktur. Die Koexistenz der beiden ferroelektrischen Phasen führt wie die Domänenstruktur zu einer Reduzierung der Depolarisationsenergie und der elastischen Energie (Kapitel 3.2.1).

Hinsichtlich des technischen Einsatzes ist von besonderer Bedeutung, dass die MPB nahezu temperaturunabhängig ist [20, 41] und dass die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  und der Kopplungsfaktor  $k$  im Bereich der MPB Maximalwerte annehmen [20, 55, 56]. Die Ursache für das Auftreten der Maximalwerte ist bis heute nicht vollständig geklärt, allerdings wird dafür häufig das aus der Koexistenz der beiden ferroelektrischen Phasen resultierende Maximum der möglichen Polarisationsrichtungen (acht polare Achsen in der rhomboedrischen und sechs in der tetragonalen Phase) gesehen [57, 31, 58].

Andererseits werden auch kristallographische Aspekte für die Maxima von  $\epsilon$  und  $k$  angeführt. Wie röntgenographische Untersuchungen zeigen, erreichen die tetragonalen bzw. rhomboedrischen Gitterverzerrungen im Bereich der MPB ein Minimum [42]. Dies ist verantwortlich dafür, dass sich die Dipole bei morphotroper Zusammensetzung im E-Feld leichter ausrichten lassen, gleichbedeutend mit einer stärkeren Polarisierung und einer größeren makroskopischen Dehnung [59].

Die Lage der MPB kann durch die Dotierung von PZT verschoben werden [60]. Unter anderem wurde dies für lanthandotiertes PZT eingehend untersucht. Röntgenographische und elektrische Messungen zeigen, dass Lanthan selbst bei einem Dotierungsgrad kleiner als 0,5 mol% zu einer Verschiebung der MPB zu größeren Zirkoniumgehalten führt, gleichbedeutend mit einer Stabilisierung der tetragonalen Phase [61]. Untersuchungen von Carl und Härdtl [62] bzw. Haertling und Land [63] zeigen, dass diese Verschiebung mit zunehmendem Lanthangehalt immer stärker wird. Auch andere dreiwertige Donatoradditive wie  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  führen bereits bei einem Dotierungsgrad unter 2 mol% zu einer Verlagerung der MPB hin zu größeren Zirkoniumgehalten [49, 61, 64]. Als mögliche Ursache dafür wird die „Auflockerung“ der Gitterstruktur durch die Bildung von Leerstellen und die Substitution der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen durch kleinere Ionen gesehen, wodurch die stärker verzerrte, tetragonale Modifikation stabilisiert wird [65]. Untersuchungen mit  $\text{Nb}^{5+}$ - bzw.  $\text{Ta}^{5+}$ -dotiertem PZT zeigen dagegen, dass bei den fünfwertigen Donatoradditiven erst bei Dotierungsgraden über 2 mol% eine nachweisbare Stabilisierung der tetragonalen Phase eintritt [66].

Systematische Untersuchungen zum Einfluss der Additive – vor allem von Akzeptoradditiven – auf die Lage der MPB stehen allerdings bisher noch aus.

#### 3.3.3 Perowskitstruktur

Blei-Zirkonat-Titanat kristallisiert wie viele andere Ferroelektrika in der sogenannten Perowskitstruktur, die sich von der Kristallstruktur des Kalziumtitanats  $\text{CaTiO}_3$  ableitet. Diese Struktur ist charakterisiert durch eine flächenzentrierte Elementarzelle, deren Ecken (A-Plätze) bei  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen und deren Flächenmitten mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen besetzt sind; die  $\text{Zr}^{4+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen sind raumzentriert positioniert (B-Plätze). Aus dieser Anordnung ergibt sich für die  $\text{Zr}^{4+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen eine oktaedrische Koordination mit sechs Sauerstoffionen und für die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen eine kubooktaedrische Koordination mit zwölf Sauerstoffionen. Alternativ kann die Perowskitstruktur auch als dreidimensionales Gerüst von eckenverknüpften Sauerstoffoktaedern betrachtet werden, in deren Mitte sich die  $\text{Zr}^{4+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen befinden; die größeren  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen befinden sich zwischen den Oktaedern (Abbildung 3.6).

Die Perowskitstruktur wird häufig bei  $\text{ABO}_3$ -Mischoxiden beobachtet, bei denen eines der Kationen eine dem  $\text{O}^{2-}$ -Ion vergleichbare Größe hat (A-Kation) und das andere

(B-Kation) wesentlich kleiner ist; (Ionenradien bei PZT:  $r(\text{O}^{2-}) = 0,132 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Pb}^{2+}) = 0,132 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Zr}^{4+}) = 0,087 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,064 \text{ nm}$  nach [67]).

Ob ein  $\text{ABO}_3$ -Mischoxid perowskitisch kristallisiert, wird primär durch die Ionenradienverhältnisse bestimmt. Basierend auf rein geometrischen Überlegungen gilt für eine ideale Perowskitstruktur folgende Beziehung:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad \begin{array}{l} r_A : \text{Radius des Kations auf dem A-Platz,} \\ r_B : \text{Radius des Kations auf dem B-Platz,} \\ r_O : \text{Radius des Sauerstoffions.} \end{array} \quad (3.5)$$

Daraus leitet sich der nach Goldschmidt benannte Toleranzfaktor  $t$  ab, der den Stabilitätsbereich der Perowskitstruktur in Abhängigkeit von den Ionenradien definiert:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad \begin{array}{l} r_A, r_B, r_O \quad \text{empirisch ermittelte Ionenradien} \\ \text{nach Goldschmidt [67].} \end{array} \quad (3.6)$$

Die Untersuchungen von Goldschmidt zeigen, dass die Perowskitstruktur stabil ist, wenn gilt:  $0,77 < t < 0,99$  [67].

Ist wie bei PZT ein Kationengitterplatz mit verschiedenen Kationen besetzt ( $\text{Zr}^{4+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  auf B-Plätzen), wird aus den Radien der Ionen  $r_i$  und deren molaren Anteilen  $x_i$  ein mittlerer Radius  $\bar{r}$  berechnet:

$$\bar{r} = \sqrt[3]{\frac{\sum_i x_i r_i^3}{\sum_i x_i}} \quad (3.7)$$

Ein Beispiel für einen idealen kubischen Perowskit ist  $\text{SrTiO}_3$ , dessen Toleranzfaktor etwas kleiner als eins ist [67]. Ist der Toleranzfaktor  $t > 1$ , d.h. sind die B-Kationen zu klein für die Oktaederlücken, findet ein Strukturwechsel von der Perowskitstruktur zur Kalzitstruktur ( $\text{CaCO}_3$ ) statt. Ist  $t < 0,77$ , d.h. sind die A-Kationen zu klein für die Kuboktaederlücken, kristallisieren die  $\text{ABO}_3$ -Mischoxide in der Korundstruktur ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [68].

Beim paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang am Curiepunkt  $T_C$  erfährt die kubische Perowskitstruktur des paraelektrischen PZTs in Abhängigkeit vom Zirkoniumgehalt  $x_{\text{Zr}}$  eine tetragonale bzw. rhomboedrische Verzerrung (Abbildung 3.6).

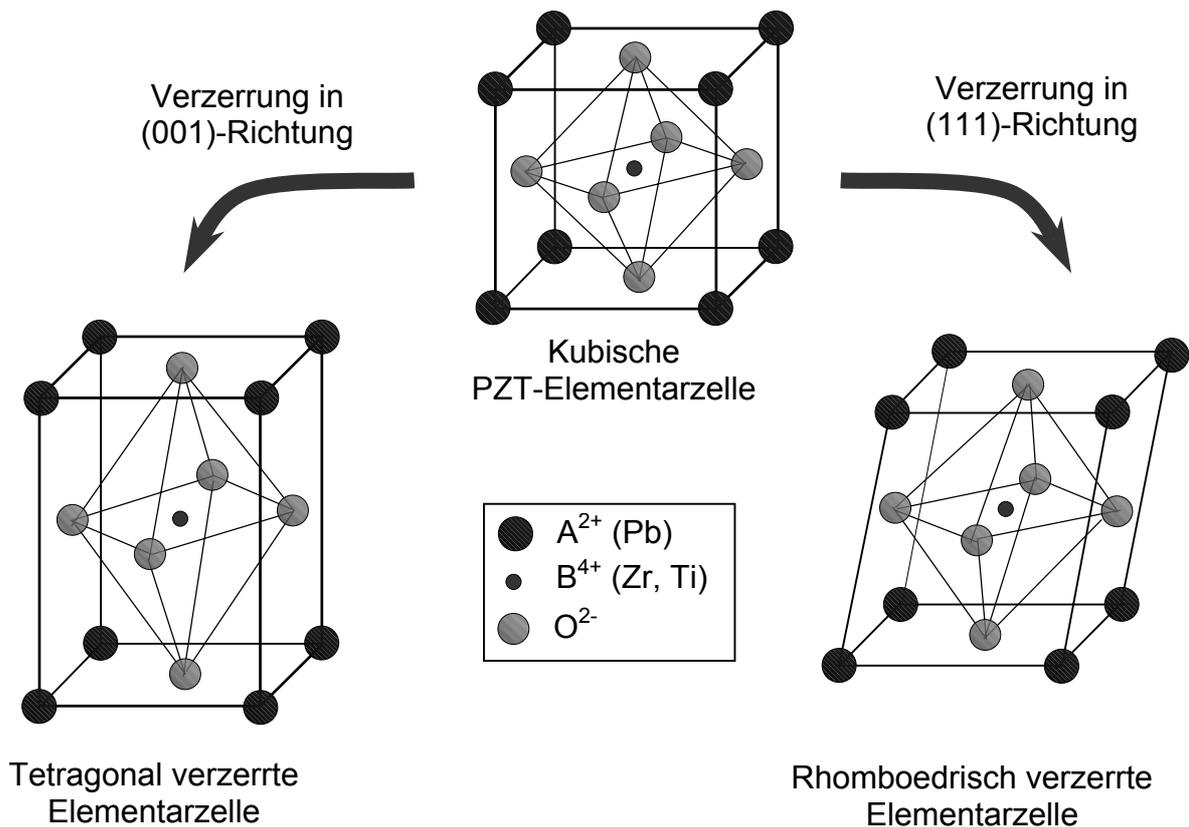


Abbildung 3.6: Verzerrung der kubischen PZT-Elementarzelle beim Übergang von der paraelektrischen Phase in die beiden ferroelektrischen Phasen.

Auch die Tatsache, dass bei  $x_{Zr} < 0,53$  eine tetragonale und bei  $x_{Zr} > 0,53$  eine rhomboedrische Verzerrung stattfindet, kann mit Hilfe des Goldschmidtschen Toleranzfaktors erklärt werden. Für titanreiches  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  mit  $0 < x < 0,53$  errechnet sich bei Verwendung der Ionenradien nach Shannon [69] ein Toleranzfaktor  $t > 1$  ( $t_{PT} = 1,0192$ ), d.h. die B-Platz-Kationen füllen die Oktaederlücken nicht vollständig aus. Oberhalb von  $T_C$  besitzen sie ausreichend thermische Energie und besetzen im zeitlichen Mittel alle möglichen Positionen der Oktaederlücke. Unterhalb des Curiepunktes sind jedoch die Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Positionen größer als die zur Verfügung stehende thermische Energie; die Kationen sind auf einer Position der Oktaederlücke fixiert, woraus eine tetragonale Verzerrung in (001)-Richtung der Perowskitstruktur resultiert. Kristallographisch betrachtet, werden die A- und B-Platz-Kationen relativ zu den unverzerrten Sauerstoffoktaedern in (001)-Richtung verschoben (bei Raumtemperatur um ca. 0,047 nm bei  $Pb^{2+}$ , um 0,03 nm bei  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  [49]). Das aus dieser Ionenverschiebung resultierende Dipolmoment pro Volumeneinheit entspricht der spontanen Polarisation  $P_s$ .

Im Gegensatz dazu ist der Toleranzfaktor bei zirkoniumreichen  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  mit  $0,53 < x < 1$  stets kleiner eins (z.B.  $t_{\text{PZ}} = 0,96$ ), d.h. die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen bewegen sich frei in den Kuboktaederlücken. Diese Beweglichkeit beruht auf einer Gitteraufweitung, die aus dem höheren Anteil der größeren  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen resultiert. Dies führt zu einer geringfügigen Verzerrung und Verkipfung der Sauerstoffoktaeder, gleichbedeutend mit einer rhomboedrischen Verzerrung.

#### 3.3.4 Dotierung von Blei-Zirkonat-Titanat

Ihren technischen Einsatz finden PZT-Keramiken meist in dotierter Form, da durch den Zusatz von Metalloxiden die elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften signifikant modifiziert und gezielt auf die entsprechenden Anforderungen abgestimmt werden können. Je nach Ladung des Dotierungskations unterscheidet man prinzipiell zwei PZT-Arten: Besitzt das Dotierungskation eine höhere Ladung als das substituierte Kation, spricht man von donatordotiertem oder „weichem“ PZT; hat es eine kleinere Ladung als das substituierte Kation, spricht man von akzeptordotiertem oder „hartem“ PZT.

Der Einbau der Additive in die Perowskitstruktur ist primär vom Ionenradius abhängig; Additivkationen, deren Ionenradien in etwa dem von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen (1,32 nm) entsprechen - wie z.B.  $\text{La}^{3+}$  (0,122 nm) - werden bevorzugt auf A-Gitterplätzen eingebaut. Additivkationen mit kleineren Ionenradien wie z.B.  $\text{Ta}^{5+}$  (0,068 nm),  $\text{W}^{6+}$  (0,065 nm) oder  $\text{Fe}^{3+}$  (0,067 nm) werden bevorzugt auf B-Gitterplätzen eingebaut und substituieren  $\text{Zr}^{4+}$ - bzw.  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen (0,79 nm bzw. 0,68 nm). Ein Einbau der Additiven auf Zwischengitterplätzen gilt als sehr unwahrscheinlich, da es sich bei Perowskit um eine sehr dicht gepackte Struktur handelt, bei der alle möglichen Zwischengitterplätze bereits besetzt sind [68].

#### I. Akzeptordotiertes PZT

Akzeptordotiertes PZT erhält man durch die Substitution der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen durch monovalente Kationen (z.B.  $\text{Ag}^+$ ) bzw. der  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ -Ionen durch zwei- oder dreiwertige Kationen (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ). Es gilt allgemein als gesichert, dass die Erhaltung der Elektroneutralität durch die Bildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  erfolgt [20, 13, 69], die mit den Additivkationen sogenannte Defektdipole  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}-\text{M}^{\text{x}+}$  bilden [12]. Da die Sauerstoffleerstellen im Sauerstoffgitter auch unterhalb des Curiepunktes  $T_C$  eine große Mobilität besitzen, richten sich die Defektdipole parallel

zur Polarisationsrichtung der Domänen aus [70]. Das von den Defektdipolen induzierte innere Feld  $E_i$  verstärkt die Polarisation der einzelnen Domänen, gleichbedeutend mit einer Stabilisierung der Domänenkonfiguration und einer Verringerung der Domänenwandbeweglichkeit (Domänenwandpinning) [12, 13]. Daraus resultieren neben den geringeren Dielektrizitätszahlen und kleineren Kopplungsfaktoren u.a. die höheren Koerzitivfeldstärken und die schlechtere Polarisierbarkeit von akzeptordotierten PZT-Keramiken; sie werden daher auch als „hart“ bezeichnet.

## II. Donatordotiertes PZT

Donatordotiertes PZT erhält man durch die Substitution der  $Pb^{2+}$ -Ionen durch drei- und vierwertige Kationen (z.B.  $La^{3+}$ ) bzw. der  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ -Ionen durch fünf- oder sechswertige Kationen (z.B.  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ). Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Bildung von Leerstellen im Kationengitter der Perowskitstruktur. Allgemein wird angenommen, dass diese Leerstellen eine Erhöhung der Domänenwandbeweglichkeit mit sich bringen, da sie die Verschiebung einzelner Ionen erleichtern [13, 31, 61, 66]. Dies führt zu kleineren Koerzitivfeldstärken, einer leichteren Polarisierbarkeit, größeren Dielektrizitätszahlen und höheren elektromechanischen Kopplungsfaktoren.

Bis heute wird die Leerstellenverteilung bei donatordotiertem PZT kontrovers diskutiert. Eine Reihe von Autoren postuliert die Bildung von A-Leerstellen und begründet dies mit der großen Flüchtigkeit von Bleioxid bei hohen Temperaturen [20, 59, 61, 65]. Dem gegenüber berichten andere, dass PZT-Keramiken mit A-Leerstellenstruktur während des Sinterns in einer Schutzatmosphäre mit höherem  $PbO$ -Partialdruck nachweisbare Mengen an Bleioxid aufnehmen und begründen dies mit einem ansatzbedingten Bleidefizit [63, 71, 72, 73].

Für eine bevorzugte Bildung von B-Leerstellen sprechen Gefügeuntersuchungen von Barlingay et al. an niobdotierten PZT-Filmen. Während das Gefüge von Nb-PZT mit B-Leerstellen keine Fremdphasen aufweist, zeigen TEM-, EDX- und Röntgenuntersuchungen, dass sich bei einer A-Leerstellen-Stöchiometrie aufgrund des Bleimangels Zr- und Ti-reiche Sekundärphasen in Form von Korngrenzphasen bzw. Tripelpunkten bilden. Mit steigendem Dotierungsgrad wird eine vermehrte Bildung von Fremdphasen detektiert [74]. Analoge Beobachtungen gibt es auch für lanthandotiertes Massivmaterial [61].

Neben den beiden Grenzfällen einer reinen A- bzw. B-Leerstellenstruktur wird noch die gleichzeitige Bildung von A- und B-Leerstellen diskutiert [75, 76, 77]. In diesem Fall ist die Leerstellenverteilung im Wesentlichen von der Keramikstöchiometrie und den Herstellungsbedingungen, d.h. von den PbO-Partialdruckverhältnissen abhängig. Atkin und Fulrath zufolge verschiebt sich das Leerstellenverhältnis bei konstantem Sauerstoffpartialdruck mit steigender PbO-Aktivität der Schutzatmosphäre zugunsten der B-Leerstellen [75], und nach Hårdtl et al. sinkt die maximale B-Leerstellenkonzentration mit steigendem Zr-Gehalt und sinkendem PbO-Gehalt der PZT-Keramik [76].

Dass auch die dielektrischen Eigenschaften von donatordotierten PZT-Keramiken durch die Leerstellenverteilung unmittelbar beeinflusst werden, zeigen Untersuchungen von Jeong et al. [71]. Der  $\epsilon(T)$ -Verlauf von B-Leerstellen-PLZT ist durch signifikant größere Maximalwerte gekennzeichnet (bei 5 mol% La:  $\epsilon_{\max}(\text{PLZT-A}) = 7700$ ,  $\epsilon_{\max}(\text{PLZT-B}) = 15500$ ); analoges wird von Eyraud et al. für Nb<sup>5+</sup>-dotiertes PZT beobachtet [78].

Die Betrachtung der Perowskitstruktur macht deutlich, warum die Kationenleerstellen–Donatorkationen-Paare nicht den gleichen „härtenden“ Effekt haben, wie die  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ –M<sup>x+</sup>-Defektdipole bei akzeptordotiertem PZT. Da in der Perowskitstruktur alle Kationen von Sauerstoff umgeben sind (Kapitel 3.3.3) und der nächste gleichwertige Gitterplatz eine ganze Elementarzelle (ca. 0,4 nm) entfernt ist, ist die Diffusion von Kationen stark behindert, d.h. die Kationenleerstellen–Donatorkationen-Paare können sich nicht parallel zur Polarisierung der Domänen ausrichten. Eine Minimierung der Domänenwandbeweglichkeit wie im Falle der Akzeptordotierung ist daher nicht möglich [12].

#### 3.3.5 Sintern von PZT

Der Sinterprozessführung kommt bei PZT-Keramiken große Bedeutung zu, da sich die PZT-Mischkristalle bei höheren Temperaturen aufgrund des hohen Dampfdruckes von Bleioxid zersetzen. Gleichzeitig werden die elektromechanischen Eigenschaften signifikant vom Bleigehalt bestimmt. Unter anderem wird bei PZT-Keramiken mit stöchiometrischer Zusammensetzung der höchste radiale Kopplungsfaktor erreicht; bei einem Bleiüberschuss oder –mangel von 2 % verschlechtert sich dieser um 10 % [79]. Für die Herstellung von PZT-Keramiken mit reproduzierbaren

elektromechanischen Eigenschaften ist daher die Regulierung des Bleihaushaltes beim Sintern unumgänglich.

In der Literatur werden im Wesentlichen drei Möglichkeiten zur Verhinderung des ungewollten Bleiverlustes diskutiert:

1. Kapselung der Sinterproben in einem dichten Aufbau [80, 81, 82],
2. Zusetzung eines definierten PbO-Überschusses,
3. Sintern in einer PbO-haltigen Schutzatmosphäre.

Durch das Zusetzen eines definierten PbO-Überschusses kann zwar die gewünschte PZT-Stöchiometrie eingestellt werden. Man muss dabei allerdings beachten, dass dadurch sowohl das Sinterverhalten als auch das Gefüge der PZT-Keramiken signifikant beeinflusst wird. Neben einer Erhöhung der Sinterrate [81, 83] wird bei der Verdichtung von PbO-überstöchiometrischem PZT die Bildung einer PbO-reichen Flüssigphase beobachtet [61, 65, 84], die nach Kagegawa et al. für die Entstehung von intragranularen Inhomogenitäten verantwortlich ist [85]. Weiterhin ist das Gefüge von PbO-überstöchiometrischen PZT-Keramiken durch eine geringere Dichte und größere Korndurchmesser gekennzeichnet [61, 83]. TEM-Untersuchungen von Akbas et al. belegen außerdem, dass der PbO-Überschuss zur Bildung eines PbO-reichen, amorphen Korngrenzfilms führen kann [86]. Untersuchungen der elektromechanischen Eigenschaften zeigen, dass auch diese durch den Zusatz des Bleioxidüberschusses nachhaltig beeinflusst werden [61, 84].

Häufig werden PZT-Keramiken zur Vermeidung von ungewollten PbO-Verlusten in einer PbO-haltigen Schutzatmosphäre gesintert, die durch die Verwendung sogenannter Schutzpulver erzeugt wird. Als Schutzpulver kommen verschiedene Bleioxide oder Bleimischoxide zum Einsatz, die in der Regel einen höheren PbO-Dampfdruck besitzen als das Sintergut. Bei zu großem PbO-Dampfdruckgradient zwischen Schutzpulver und Sintergut und guter Dichtigkeit des Sinteraufbaus kann das Sintergut allerdings Blei aus der Schutzatmosphäre aufnehmen. TEM-Untersuchungen von Hahn belegen, dass sich bei der Verwendung von PZ als Schutzpulver eine PbO-reiche Korngrenzphase bilden kann [68]. Das Schutzpulver wird im Sinteraufbau – mit oder ohne direkten Kontakt zum Sintergut – entweder als lose Pulverschüttung (Pulverbett) oder in gepresster Form (Tablette) vorgelegt (Tabelle 3.1).

Neben PZ wird als Schutzpulver häufig eine Pulvermischung aus Bleizirkonat und Zirkoniumdioxid (PZ+Z) verwendet [61, 66, 75, 87, 88, 89], da diese bezogen auf PbO eine „amphotere“ Wirkung besitzt, d.h. sie kann sowohl PbO an das Sintergut und an die äußere Atmosphäre abgeben (PZ) als auch vom Sintergut aufnehmen (Z), ohne dass sich die PbO-Aktivität im System verändert. Man spricht daher in Analogie zu Säure-Base-Systemen auch von einem Schutzpulversystem mit Pufferwirkung. Nach Kingon und Clark ist es damit möglich, unabhängig von der PbO-Aktivität der Probe einen gleichbleibenden PbO-Dampfdruck im Sinteraufbau einzustellen, der über einen breiten Bereich unabhängig von der Änderung der Schutzpulverstöchiometrie ist [87].

Schutzpulver	Einsatzform	Literatur
PZ	Tablette, ohne Kontakt zum Sintergut	[25, 62, 90]
	Pulverbett, direkter Kontakt zum Sintergut	[68, 89]
	Pulverbett, ohne Kontakt zum Sintergut	[91, 92]
PZ + Z	Pulverbett, direkter Kontakt zum Sintergut	[75, 88, 89]
	Pulverbett, ohne Kontakt zum Sintergut	[61, 66, 87]
PZ + P	Tablette, ohne Kontakt zum Sintergut	[25, 56]
	Pulverbett, ohne Kontakt zum Sintergut	[93]
PZT	Tablette; direkter Kontakt zum Sintergut	[94]
	Pulverbett, direkter Kontakt zum Sintergut	[68]
	Pulverbett, ohne Kontakt zum Sintergut	[1, 19]
PZT + P	Pulverbett, direkter Kontakt zum Sintergut	[49]
P + Z	Tablette, ohne Kontakt zum Sintergut	[94]

Tabelle 3.1: Übersicht von häufig verwendeten Schutzpulversystemen.

PZ:  $\text{PbZrO}_3$ ; Z:  $\text{ZrO}_2$  P:  $\text{PbO}$ .

Abschließend muss festgehalten werden, dass ein enger Zusammenhang zwischen dem Schutzpulversystem und den übrigen experimentellen Gegebenheiten besteht. So beobachten Kingon und Clark beim Sintern in einer (PZ+Z)-Atmosphäre eine Gewichtszunahme des Sintergutes [83], während Hammer bei gleichem Schutzpulversystem aber anderem Sinteraufbau eine geringfügige Gewichtsabnahme detektiert [61]. Entsprechend gilt: Art und Menge des Schutzpulvers müssen stets auf die Sinterparameter, das Sintergut und den Sinteraufbau abgestimmt werden. Kriterium für eine gute Abstimmung ist stets die Gewichtskonstanz des Sintergutes.

## 4. Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

### 4.1 Herstellung der PZT-Keramiken

#### 4.1.1 Zusammenstellung der untersuchten PZT-Keramiken

Als Ausgangskomponenten werden ausschließlich kommerziell erhältliche Oxide verwendet; ihre Kenndaten sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Pulver (Hersteller)	Reinheit [ppm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	s [m <sup>2</sup> /g]	Kristallklasse Phasenzusammensetzung
PbO (Merck)	99,9	9,6	0,2	96 % orthorhomb. (Massicot) 4 % tetragonal (Litharge)
TiO <sub>2</sub> (Tosoh)	99,6	3,9	10,5	98 % tetragonal (Anatas) 2 % tetragonal (Rutil)
ZrO <sub>2</sub> (Goodfellow)	99,9	5,6	13,2	Monoklin (Baddeleyite)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Joh. Matthey)	99,9	5,2	8,9	Hexagonal (Hämatit)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Joh. Matthey)	99,99	7,3	0,8	Hexagonal
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Joh. Matthey)	99,5	8,7	8,2	Orthorhombisch
WO <sub>3</sub> (Joh. Matthey)	99,8	7,2	1,8	Monoklin

Tabelle 4.1: Kenndaten der Ausgangsoxide. Die Angaben der chemischen Reinheit und der Dichte  $\rho$  entsprechen den Herstellerspezifikationen; die Daten zur spezifischen Oberfläche  $s$  und zur Phasenzusammensetzung entstammen eigenen Analysen.

Die Nomenklatur der einzelnen Additivreihen erfolgt – abgeleitet von der Kurzbezeichnung „PZT“ – durch Verwendung der Anfangsbuchstaben der Elementsymbole. Der Anfangsbuchstabe des Additivelementes wird immer nach dem Buchstaben des substituierten Elements eingefügt. Bezüglich der Substitution wird postuliert, dass La<sup>3+</sup>-Ionen aufgrund ihrer Ionenradien in der Perowskitstruktur ABO<sub>3</sub> auf Pb-Plätzen (A-Plätzen) und Fe<sup>3+</sup>-, Ta<sup>5+</sup>- bzw. W<sup>6+</sup>-Ionen auf Zr/Ti-Plätzen (B-Plätzen) eingebaut werden.

Damit ergibt sich für

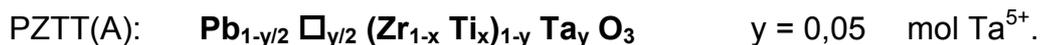
lanthandotiertes PZT:	<b>PLZT</b>	kurz: <b>L</b> ,
tantaldotiertes PZT:	<b>PZTT</b>	kurz: <b>T</b> ,
wolframdotiertes PZT:	<b>PZTW</b>	kurz: <b>W</b> ,
eisendotiertes PZT:	<b>PZTF</b>	kurz: <b>F</b> .

In Anlehnung an die Arbeiten von Haertling und Land [63] wird angenommen, dass der Ladungsausgleich bei donatordotierten PZT-Keramiken ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) durch die Bildung von B-Leerstellen und bei akzeptordotierten Keramiken ( $\text{Fe}^{3+}$ ) durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen erfolgt; bei allen Zusammensetzungen wird ohne  $\text{PbO}$ -Überschuss gearbeitet. Damit ergeben sich für die einzelnen Additivreihen folgende Summenformeln:

PLZT:	<b>Pb<sub>1-y</sub> La<sub>y</sub> (Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub>)<sub>1-y/4</sub> □<sub>y/4</sub> O<sub>3</sub></b>	y = 0,05	mol $\text{La}^{3+}$
PZTT:	<b>Pb (Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub>)<sub>1-y-y/4</sub> Ta<sub>y</sub> □<sub>y/4</sub> O<sub>3</sub></b>	y = 0,05	mol $\text{Ta}^{5+}$
PZTW:	<b>Pb (Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub>)<sub>1-y-y/2</sub> W<sub>y</sub> □<sub>y/2</sub> O<sub>3</sub></b>	y = 0,025	mol $\text{W}^{6+}$
PZTF:	<b>Pb (Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub> Fe<sub>y</sub> O<sub>3-y/2</sub> □<sub>y/2</sub></b>	y = 0,01	mol $\text{Fe}^{3+}$

□ = Leerstelle

Zur Untersuchung der Frage, ob im Falle einer Donatordotierung A- oder B-Leerstellen entstehen, werden für PZTT zusätzlich einige mit A-Leerstellen berechnete Pulvermischungen PZTT(A) präpariert:



Die Dotierungsgehalte der Donatoradditive liegen zwischen 2,5 mol% ( $\text{W}^{6+}$ ) und 5 mol% ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ), da bei geringerem Dotierungsgrad die weichmachende Wirkung nur schwach ausgeprägt ist und Keramiken mit höherem Dotierungsgrad typisches Relaxorverhalten zeigen. Bei der akzeptordotierten PZTF-Serie wird zur Vermeidung einer Fremdphasenbildung ein Dotierungsgrad von 1 mol% gewählt, da die Löslichkeitsgrenze von  $\text{Fe}^{3+}$  in PZT bei 3 mol% liegt [95].

In Tabelle 4.2 sind alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten PZT-Keramiken zusammengestellt.

Ansatz	Zr/Ti [mol%]	M [g/mol]	Zusammensetzung [mol]			
			Pb	Zr	Ti	Additiv
L1(59/41)	59/41	324,318	0,95	0,5826	0,4049	0,05
L2(58/42)	58/42	323,890	0,95	0,5727	0,4147	0,05
L3(56/44)	56/44	323,043	0,95	0,5530	0,4345	0,05
L4(55/45)	55/45	322,606	0,95	0,5431	0,4444	0,05
L5(54/46)	54/46	322,171	0,95	0,5332	0,4542	0,05
T1(57/43)	57/43	332,296	1,00	0,5344	0,4031	0,05
T2(55/45)	55/45	331,481	1,00	0,5156	0,4219	0,05
T3(53/47)	53/47	330,671	1,00	0,4969	0,4406	0,05
T4(51/49)	51/49	329,856	1,00	0,4781	0,4594	0,05
T5(49/51)	49/51	329,045	1,00	0,4594	0,4781	0,05
T2(Pb)	55/45	327,199	0,975	0,5225	0,4275	0,05
T4(Pb)	51/49	325,552	0,975	0,4845	0,4655	0,05
W1(57/43)	57/43	329,658	1,00	0,5486	0,4139	0,025
W2(55/45)	55/45	328,824	1,00	0,5294	0,4331	0,025
W3(53/47)	53/47	327,990	1,00	0,5101	0,4524	0,025
W4(51/49)	51/49	327,155	1,00	0,4909	0,4716	0,025
W5(49/51)	49/51	326,321	1,00	0,4716	0,4909	0,025
F1(57/43)	57/43	327,537	1,00	0,5643	0,4257	0,01
F2(55/45)	55/45	326,679	1,00	0,5445	0,4455	0,01
F3(53/47)	53/47	325,820	1,00	0,5247	0,4653	0,01
F4(51/49)	51/49	324,962	1,00	0,5049	0,4851	0,01
F5(49/51)	49/51	324,104	1,00	0,4851	0,5049	0,01

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der in dieser Arbeit untersuchten Pulvermischungen; angegeben sind das Zr/Ti-Verhältnis (Zr/Ti), die molare Masse M und die molaren Zusammensetzungen.

### 4.1.2 Mixed-Oxide-Verfahren

Die Homogenisierung aller im Rahmen dieser Dissertation hergestellten PZT-Keramiken erfolgt mittels der Mixed-Oxide-Methode.

Die Einwaage der getrockneten Ausgangsoxide erfolgt entsprechend der in Tabelle 4.2 aufgeführten Verhältnisse mittels einer Analysenwaage (AT 261, Firma Mettler,  $\Delta m = \pm 0,001$  g). Danach werden die Edukte in 130 ml Isopropanol aufgenommen. Der Schlicker wird in einem Attritor (Molinox 4V1M, Firma Netzsch) bei 1000 U/min 90 Minuten mit 880 g Zirkoniumoxid-Mahlkugeln (Durchmesser 2 mm) homogenisiert und gemahlen. Durch die Verwendung eines Polyoxymethylen-Mahlbeckers und yttriumstabilisierter Zirkoniumoxidkomponenten (Mahlkugeln, Rührer) wird der Eintrag von Abrieb minimiert. Die Gewichtskonstanz der Rührkomponenten wird durch regelmäßiges Kontrollwiegen bestätigt, d.h. Verunreinigungen durch Mahlabrieb sind zu vernachlässigen. Nach dem Attritieren werden die Mahl­kugeln mit einem Sieb (Maschenweite 1 mm) von der Pulversuspension abgetrennt; das Isopropanol wird mittels eines Rotationsverdampfers bei  $8 \cdot 10^3$  Pa und 45 °C Wasserbadtemperatur abgezogen. Noch absorbierte Restflüssigkeit wird durch Trocknung im Vakuumtrockenschrank (mindestens 48 Stunden, 80 °C,  $1,5 \cdot 10^3$  Pa) aus der Pulvermischung entfernt. Vor dem anschließenden Kalzinieren wird die Pulvermischung mit einem Vibrationssieb (Vibatronik VE1, Firma Retsch, Maschenweite 224  $\mu\text{m}$ ) granuliert.

### 4.1.3 Kalzinieren und Aufbereitung der kalzinierten Pulver

Die Kalzinierung der Pulvermischung erfolgt in geschlossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln in einem Kammerofen (N60/14, Firma Nabertherm) bei einer Temperatur von 830 °C und einer Haltezeit von 8 Stunden. Die Aufheizrate beträgt 100 °C/h, abgekühlt wird mit 180 °C/h.

Da es bei der Festkörperreaktion zur Bildung von Agglomeraten kommt, wird das Pulver nach dem Kalzinieren nochmals aufgemahlen. Dadurch werden gute Presseigenschaften und eine ausreichende Sinteraktivität erzielt. Das Mahlen im Attritor und das daran anschließende Trocknen erfolgen analog zum Homogenisierungsprozess der Ausgangsoxide (Kapitel 4.1.2); die eingesetzten Mengen an Isopropanol und Mahl­kugeln werden der etwas geringeren Menge an kalziniertem Pulver angepasst.

Das vollständig getrocknete Pulver wird abschließend mittels eines Vibrationssiebes (Vibatronik VE1, Firma Retsch; Maschenweite 224  $\mu\text{m}$ ) granuliert.

#### 4.1.4 Formgebung

Die Präparation der Grünkörper erfolgt in einem zweistufigen Pressprozess. Zunächst wird das Pulver (ca. 1,8 g) in einer gehärteten Stahlmatrize (Bohrung 10 mm) mit einer Handpresse (PW 40, Firma Weber) uniaxial vorverdichtet (40 MPa, 30 Sekunden). Im zweiten Schritt werden die vorverdichteten Grünlinge unter Vakuum in Polyethylenfolien eingeschweißt und mit einer Hydraulikpresse (KIP 100E, Firma Weber) kaltisostatisch gepresst (Pressdruck 200 MPa, 30 Sekunden). Die so erzeugte Gründichte beträgt etwa 60 % der theoretischen Dichte.

#### 4.1.5 Sintern

##### I. Sinteraufbau

Durch den hohen Dampfdruck von Bleioxid besteht beim Sintern von PZT-Keramiken generell das Problem, dass  $PbO$  während des Verdichtungsprozesses aus der Mischkristallphase abdampft, verbunden mit einer Veränderung der gewünschten Stöchiometrie. Daher steht bei der Konzeption des im Folgenden beschriebenen Sinteraufbaus für den Laborbetrieb die Minimierung von  $PbO$ -Verlusten im Vordergrund.

Der Sinteraufbau besteht aus  $Al_2O_3$ -Tiegeln mit Deckeln, die – wie in Abbildung 4.1 dargestellt – als doppelte Kapselung ineinander gestellt werden.

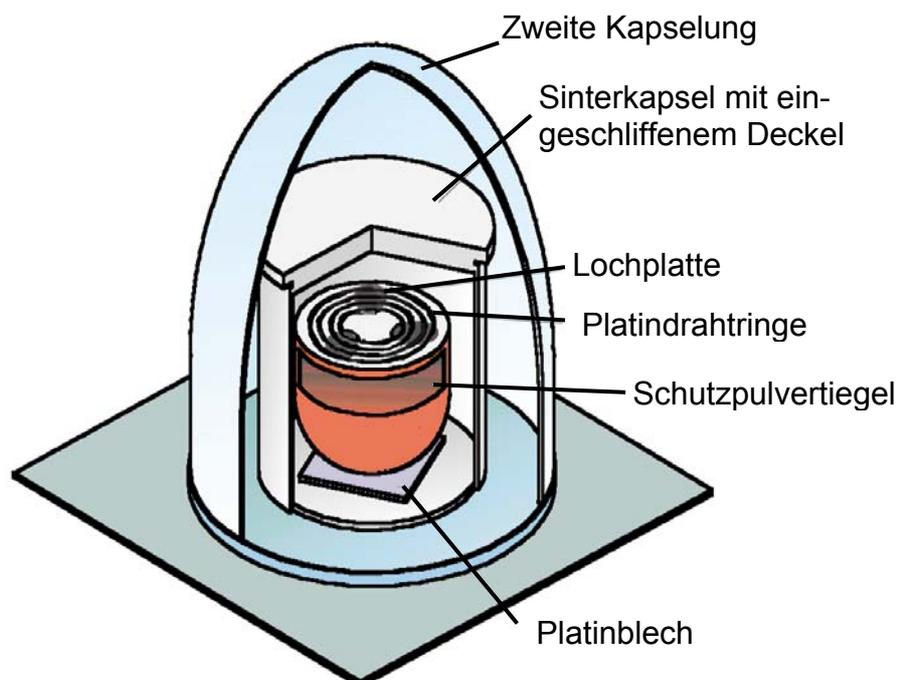


Abbildung 4.1: Prinzipskizze des verwendeten Sinteraufbaus.

In der innersten Kapsel, der sogenannten Sinterkapsel, befindet sich ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, in dem das Schutzpulver vorgelegt wird. Dieser Schutzpulvertiegel wird durch eine Lochplatte abgedeckt, auf der die Grünlinge auf Platindrahringen gestapelt werden. Die Dichtigkeit der Sinterkapsel wird durch die Verwendung von eingeschlifenen Deckeln mit polierten Kontaktflächen optimiert. Die Abmessungen der Sinterkapsel sind so gewählt, dass die Sinterkapsel bei einer Beschickung mit 6 Grünlingen nahezu vollständig gefüllt ist. Durch die Minimierung des Gasraumes wird eine schnelle Einstellung des  $\text{PbO}$ -Gleichgewichtsdampfdruckes gewährleistet. Die zweite Kapselung dient dem Schutz des Ofeninnenraumes vor einer Kontamination durch abdampfendes Bleioxid.

### II. Sinterbedingungen

Die Sinterkapsel wird jeweils mit 6 Grünlingen beschickt. Zum Aufbau der Schutzatmosphäre werden ca. 6 g Schutzpulver (Pulvermischung aus  $\text{PbZrO}_3$  + 8 Gew%  $\text{ZrO}_2$  bzw. Sintergut in Pulverform) vorgelegt.

Die Grünlinge werden – analog zum großtechnischen Verdichtungsprozess – in einem Kammerofen (Modell 60/14, Firma Nabertherm) unter Luftatmosphäre drucklos gesintert. Die Aufheizphase erfolgt in zwei Stufen. Zunächst wird der Ofen auf 200 °C (Heizrate 120 °C/h, Haltezeit 1 h) aufgeheizt, wodurch eventuell noch im Sintergut vorhandene organische Verunreinigungen und absorbierte Feuchtigkeit schonend aus den Grünlingen entfernt werden. Anschließend wird die gewünschte Sintertemperatur mit einer Heizrate von 200 °C/h angefahren; die Abkühlrate beträgt 300 °C/h.

Die Sinterbedingungen (Sintertemperatur, Haltezeit) werden so gewählt, dass sich bei allen Additivreihen ein Gefüge mit annähernd gleicher mittlerer Korngröße (1 – 2  $\mu\text{m}$ ) einstellt (Tabelle 4.3). Daher kann auf eine Diskussion der Korngrößen-Eigenschaftskorrelation verzichtet werden.

Additivreihe	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [h]
PLZT	1250	2
PZTT	1330	2
PZTW	1100	2
PZTF	1050	1

Tabelle 4.3: Sinterbedingungen der Additivreihen.

### 4.1.6 Bearbeitung der Sinterkörper

#### I. Keramographische Präparation

Die zylindrischen Sinterkörper werden zunächst mit einer Diamantdrahtsäge in 2 dünne Scheiben getrennt. Diese werden mit Wachs auf den Probenhalter geklebt und mit einer Poliermaschine (Rotopol V, Firma Struers) auf einer 20 µm-Diamant-schleifscheibe planparallel geschliffen (Dicke 500 – 800 µm). Im Anschluss werden die Proben beidseitig mit zunehmend feinerer Diamantkörnung poliert. Die abschließende Reinigung erfolgt mit Kerosin und Aceton [96].

#### II. Thermisches Entspannen

Durch die keramographische Präparation (Sägen, Schleifen und Polieren) werden mechanische Spannungen in den Proben erzeugt, welche die elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften beeinflussen [97]. Zum Abbau dieser Spannungen werden die Proben 3 Stunden bei 500 °C getempert. Nach dem Abkühlen liegen die Proben in einem depolarisierten Zustand ohne messbare Vorzugsorientierung vor.

#### III. Metallisieren

Für die elektromechanische Charakterisierung der PZT-Keramiken werden Alumini-umelektroden auf beiden Deckflächen der thermisch entspannten Proben aufgedampft [94]. Zum Bedampfen werden die Proben in eine eigens gefertigte Maske aus Edelstahl eingespannt, die verhindert, dass der Rand der Proben metallisiert wird. Bei der Verwendung von Aluminium als Elektrodenmaterial ist darauf zu achten, dass sich bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff eine elektrisch isolierende Oxidschicht ausbilden kann. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen kann alternativ Platin oder Gold als Elektrodenmaterial verwendet werden.

### 4.2 Charakterisierung der Mischkristallbildung und des Sinterverhaltens

#### 4.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Die spezifische Oberfläche  $s$  der Ausgangspulver und der Pulvermischungen vor und nach dem Kalzinieren wird mit einem Sorptionsverfahren bestimmt, das auf der Adsorptionstheorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Theorie) basiert [98, 99]. Die experimentelle Durchführung und die Auswertung der Messdaten erfolgt mit einem Gasadsorptionsporosimeter (Gemini 2360, Firma Micrometrics).

Aus der spezifischen Oberfläche  $s$  und der Dichte  $\rho$  lässt sich für kugelförmige Kristallite die äquivalente Teilchengröße  $D_a$  in guter Näherung berechnen mit

$$D_a = \frac{6}{\rho \cdot s} . \quad (4.1)$$

#### 4.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Mischkristallbildung (DTA)

Der Reaktionsverlauf der PZT-Mischkristallbildung wird mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) in einer Thermowaage (STA 501, Firma Bahr) untersucht [100].

Etwa 100 mg der getrockneten, unkalzinierten Pulvermischung werden in einen kleinen Aluminiumoxidtiegel eingewogen, der zur Vermeidung des Abdampfens von Bleioxid mit einem Deckel verschlossen wird. Als Referenz wird Luft (d.h. ein leerer Tiegel) verwendet, da keine Substanz mit entsprechender Wärmekapazität zur Verfügung steht, die zwischen Raumtemperatur und 1000 °C thermisch inert ist. Der Ofen wird linear mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 1000 °C geheizt; die anschließende Abkühlung erfolgt ebenfalls mit 10 °C/min. Als Ergebnis erhält man die gemessene Differenzthermospannung als Funktion der Ofentemperatur.

#### 4.2.3 Gravimetrische Messungen

Im PZT-Mischkristallsystem ist Bleioxid die Komponente mit dem höchsten Dampfdruck. Daher wird postuliert, dass die während des Sinterns von getrockneten Proben auftretenden Gewichtsveränderungen auf einem Verlust bzw. einer Aufnahme von PbO beruhen.

Zur Bestimmung der Gewichtsänderungen beim Sintern werden die Proben vor und nach dem Sinterprozess mit einer Analysenwaage (AT 261, Firma Mettler) gewogen. Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch adsorbierte Feuchtigkeitsreste auszuschließen, werden die uniaxial und isostatisch vorverdichteten Grünlinge vor dem Wiegen in einem Kammerofen 6 Stunden bei 400 °C getrocknet und zur Abkühlung in einen Exsikkator gelegt. Bei einem Probengewicht von etwa einem Gramm und einer Messgenauigkeit von 0,1 mg können Gewichtsveränderungen von 0,01 Gew% detektiert werden.

#### 4.2.4 Dichtebestimmungen

##### I. Geometrische Dichte

Die Dichte der ungesinterten Proben wird nach Gleichung 4.2 direkt aus dem Volumen und dem Gewicht der getrockneten Grünlinge errechnet (geometrische Dichte):

$$\rho_{\text{geo}} = 4 \frac{m_{\text{tr}}}{\pi r^2 d} \quad \begin{array}{l} m_{\text{tr}} \text{ Masse der getrockneten Probe,} \\ r \text{ Radius der Probe,} \\ d \text{ Dicke der Probe.} \end{array} \quad (4.2)$$

##### II. Archimedesdichte

Die Dichtebestimmung gesinterner Proben erfolgt mit dem Auftriebsverfahren (Archimedes-Dichte) mit Hilfe der Vakuuminfiltrationsmethode nach DIN 51056 bzw. DIN EN 623 [101, 102]. Die Archimedes-Dichte  $\rho_{\text{arch}}$  berechnet sich nach Gleichung 4.3:

$$\rho_{\text{arch}} = \frac{m_{\text{tr}} \rho_{\text{w}}}{m_{\text{feu}} - m_{\text{w}}} \quad \begin{array}{l} \rho_{\text{w}} \text{ Dichte von Wasser,} \\ m_{\text{tr}} \text{ Masse der getrockneten Probe,} \\ m_{\text{w}} \text{ Masse der Probe in Wasser,} \\ m_{\text{feu}} \text{ Masse der feuchten Probe.} \end{array} \quad (4.3)$$

##### III. Theoretische Dichte

Die zur Berechnung der relativen Dichte  $\rho_{\text{rel}}$  notwendige theoretische Dichte  $\rho_{\text{theo}}$  wird aus dem röntgenographisch ermittelten Elementarzellenvolumen  $V_{\text{EZ}}$  und der molaren Masse  $M$  der PZT-Keramik nach Gleichung 4.4 berechnet:

$$\rho_{\text{theo}} = \frac{M}{V_{\text{EZ}} N_{\text{A}}} \quad N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (Avogadro-Konstante)}. \quad (4.4)$$

Das Elementarzellenvolumen der tetragonalen bzw. rhomboedrischen PZT-Phasen ( $V_{\text{EZ}}^{\text{T}}$ ,  $V_{\text{EZ}}^{\text{R}}$ ) wird aus den Gitterkonstanten der entsprechenden Elementarzellen ( $a_{\text{T}}$ ,  $c_{\text{T}}$ ,  $a_{\text{R}}$ ) berechnet (Gleichung 4.5 bzw. 4.6). Die rhomboedrische Elementarzelle kann aufgrund der geringen Abweichung des Rhomboederwinkels von  $90^\circ$  in guter Näherung als kubische Zelle berechnet werden:

$$V_{\text{EZ}}^{\text{T}} = a_{\text{T}}^2 \cdot c_{\text{T}} \quad \text{tetragonales PZT} \quad (4.5)$$

$$V_{\text{EZ}}^{\text{R}} = a_{\text{R}}^3 \quad \text{rhomboedrisches PZT} \quad (4.6)$$

Bei Zusammensetzungen im morphotropen Zweiphasengebiet wird ein mittleres Elementarzellenvolumen entsprechend den röntgenographisch ermittelten Phasenanteilen und den jeweils dazugehörigen Zellenvolumina berechnet.

Die relative Dichte  $\rho_{\text{rel}}$  ergibt sich aus dem Quotienten der experimentell ermittelten Dichte  $\rho_{\text{arch}}$  und der theoretischen Dichte  $\rho_{\text{theo}}$ :

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_{\text{arch}}}{\rho_{\text{theo}}} 100\%. \quad (4.7)$$

#### 4.2.5 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Messungen werden zur Untersuchung der Mischkristallbildung, zur Analyse der Diffusionsvorgänge zwischen PZT und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zur Bestimmung der morphotropen Phasengrenze (MPB) eingesetzt.

Das hier eingesetzte Diffraktometer STADI P (Firma Stoe & Cie) [103] ermöglicht sowohl Transmissionsmessungen an dünnen Pulverschichten, als auch Reflexionsmessungen an kompakten Proben. Die Röntgenstrahlung (hier Kupfer) wird mittels eines gebogenen Germanium(111)-Kristalls monochromatisiert; der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Anteil ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) wird auf den ortsempfindlichen Zähler (PSD) fokussiert. Die Probe ist auf halbem Weg zwischen Monochromator und Detektor positioniert und wird während der Messung relativ zum einfallenden Röntgenstrahl um die vertikale Achse gedreht, so dass von den statistisch verteilten polykristallinen Pulverpartikeln ein vollständiges Beugungsbild mit möglichst hohen Reflexintensitäten erhalten wird.

Bei Standardmessungen erfolgt die Aufzeichnung der Diffraktogramme in einem  $2\theta$ -Winkelbereich von  $10^\circ$  bis  $80^\circ$  (PSD-Schrittweite:  $0,3^\circ$ , Messzeit: 20 Sekunden pro PSD-Stellung).

Für Transmissionsmessungen werden die zu untersuchenden Pulver (Ausgangspulver, Pulvermischungen) als dünne Schicht mit etwas Schliff fett zwischen zwei dünnen Polyethylenfolien fixiert. Kompakte Proben (z.B. Sinterkörper) werden in einem Achatmörser pulverisiert und anschließend 3 Stunden bei  $500^\circ\text{C}$  getempert, damit sich die möglicherweise durch den Mahlprozess in den Kristalliten induzierten inneren Spannungen abbauen. Teilweise wird dem Probenmaterial Silizium als interner Standard zugesetzt. Für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen PZT und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden Reflexionsmessungen an polierten und thermisch geätzten Sinterproben durchgeführt.

Zur qualitativen Phasenbestimmung werden die Diffraktogramme mit den Standards der JCPDS-Datenbank (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) verglichen;

dieser Vergleich erfolgt computergestützt mittels des Programms VISUAL X<sup>POW</sup> der Firma Stoe.

Die morphotrope Phasengrenze (MPB) wird an Pulvern gesinterter Proben im Transmissionsmodus ermittelt; bestimmt wird das Verhältnis zwischen rhomboedrischer und tetragonaler Phase. Detektiert werden die (002)- und (200)-Beugungsreflexe der tetragonalen sowie der (200)-Reflex der rhomboedrischen Phase (Messbereich:  $43^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ). Durch Anpassung einer Lorentz-Funktion an den untergrundkorrigierten Datensatz wird die Integralintensität  $I$  der einzelnen Beugungsreflexe ( $I_{R(200)}$ ,  $I_{T(200)}$ ,  $I_{T(002)}$ ) berechnet. Der prozentuale Phasenanteil  $x_R$  der rhomboedrischen Phase  $F_R$  bzw.  $x_T$  der tetragonalen Phase  $F_T$  berechnet sich nach Gleichungen 4.8 bzw. 4.9:

$$x_R = \frac{I_{R(200)}}{I_{R(200)} + I_{T(200)} + I_{T(002)}} \cdot 100 \% \quad (4.8)$$

$$x_T = 100 \% - x_R. \quad (4.9)$$

#### 4.2.6 Dilatometeruntersuchungen

Der Einfluss der Additive und des Zr/Ti-Verhältnisses auf das Verdichtungsverhalten der PZT-Keramiken wird mit einem Abtastdilatometer (Dil 402 E7, Firma Netzsch) untersucht [96].

Um während der Versuchsdurchführung das Abdampfen von Bleioxid und die damit verbundene Kontamination des Dilatometers zu minimieren, wird die Probe zusätzlich zwischen zwei beweglichen Stempeln in einer zylindrischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hülse gekapselt (Abbildung 4.2).

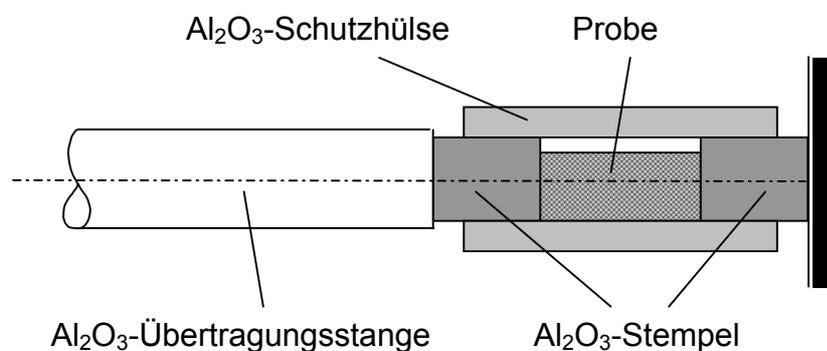


Abbildung 4.2: Schutzkapselung von Dilatometerproben.

Für die Untersuchungen werden Grünlinge mit einem Durchmesser von 7,5 mm verwendet; die Formgebung erfolgt analog zu den Sinterproben (Kapitel 4.1.4).

Das Dilatometer wird bei allen Untersuchungen mit einer Heizrate von 4 K/min und einer Abkühlrate von 10 K/min betrieben. Die Maximaltemperatur liegt je nach Additiv zwischen 1200 °C und 1350 °C. Als Haltezeit werden jeweils 30 Minuten vorgegeben. Eine längere Haltezeit wird vermieden, da es aufgrund der Messanordnung nicht möglich ist, mit einer PbO-gesättigten Schutzatmosphäre zu arbeiten, und somit die Gefahr besteht, dass die Messergebnisse durch eine Verarmung an PbO verfälscht werden.

Die Temperatur des Verdichtungsbeginns ( $T_{St}$ ), des Endpunktes der Verdichtung ( $T_E$ ) und der Wendepunkte ( $T_W$ ) (gleichbedeutend mit den Temperaturen der maximalen Sinterrate) wird aus den Verdichtungskurven bzw. deren erster zeitlicher Ableitung mit der systemimmanenten Software der Firma Netzsch rechnerisch ermittelt.

Da angenommen wird, dass die radiale und die longitudinale Schrumpfung der Grünlinge nahezu identisch ist, kann aus der experimentell ermittelten linearen Längenänderung die Änderung des Volumens berechnet werden [104].

Zur Ermittlung der Messgenauigkeit des Dilatometers werden im Vorfeld drei Proben der Zusammensetzung W1(57/43) unter äquivalenten Bedingungen ( $T_{max} = 1200 \text{ °C}$ ) verdichtet. Alle drei Proben erreichen eine Enddichte von  $7,76 \text{ g/cm}^3$ . Die aus den Verdichtungskurven abgeleiteten Temperaturen  $T_{St}$ ,  $T_W$  und  $T_E$  sind in Tabelle 4.4 festgehalten:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Mittelwert
$T_{St} \text{ [°C]}$	730,5	731,0	729,6	$730,4 \pm 0,7$
$T_W \text{ [°C]}$	970,3	974,7	971,9	$972,3 \pm 2,2$
$T_E \text{ [°C]}$	1019,2	1025,1	1021,1	$1021,8 \pm 3,0$

Tabelle 4.4: Messgenauigkeit der Dilatometermessungen; angegeben sind  $T_{St}$ ,  $T_W$  und  $T_E$  von drei analog verdichteten Proben des Ansatzes W1(57/43) und die daraus abgeleiteten Mittelwerte.

Für  $T_{St}$  ergibt sich somit eine Messgenauigkeit von  $\pm 0,7 \text{ °C}$ , für  $T_W$  von  $\pm 2,2 \text{ °C}$  und für  $T_E$  von  $\pm 3,0 \text{ °C}$ .

#### 4.2.7 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Diffusionsverhalten im PZT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System und der Einfluss der Pulverstöchiometrie (Zirkoniumgehalt, Additive) auf die mittlere Korngröße wird am REM–XL 40 (Firma Philips) rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Das zu untersuchende Material wird keramographisch präpariert (Kapitel 4.1.6) und anschließend in einem Kammerofen thermisch geätzt. Die Aufheizrate beträgt 400 K/h, die Ätztemperatur 975 °C und die Ätzzeit  $t_{\text{ätz}}$  wird entsprechend der Gleichung 4.10 proportional zur Probendicke  $d$  ermittelt [94].

$$t_{\text{ätz}} = 4 \cdot d \quad (4.10)$$

Da das Probenmaterial dielektrisch ist, werden die Probenoberflächen vor den elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit einem leitfähigen Material beschichtet. Eine Möglichkeit bietet sich durch das Besputtern mit einer ca. 15 nm dicken Goldschicht. Da es aber bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) zu einer ungünstigen Überlagerung der probeneigenen Spektren mit dem Spektrum des Goldes kommt, werden die für EDX-Untersuchungen vorgesehenen Proben mit leitfähigem Kohlenstoff bedampft.

Die mittlere Korngröße wird aus den REM-Aufnahmen mit Hilfe der Software Digi Trace V.2.10a der Firma Digital ermittelt. Für die statistische Absicherung der Analyse wird pro Ansatz die Korngröße von 600 – 900 Körnern bestimmt. Da die bildverarbeitende Software nur Schwarz-Weiß-Abbildungen auswerten kann, erfolgt eine manuelle Übertragung der Korngrenzen von den auf DIN A4 Format vergrößerten REM-Aufnahmen auf eine transparente Folie. Sowohl die Vergrößerung der REM-Aufnahmen als auch die manuelle Übertragung der Korngrenzen ist mit einem Fehler behaftet. Es wird daher angenommen, dass die ermittelten mittleren Korngrößen um  $\pm 5\%$  vom tatsächlichen Wert abweichen.

### 4.3 Elektromechanische Charakterisierung

Die Probenpräparation aller Proben für elektromechanische Untersuchungen erfolgt wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben.

#### 4.3.1 Durchbruchspannungsmessungen

Zur Vermeidung von elektrischen Überschlügen und der damit meist verbundenen Zerstörung der Probe muss vor der elektromechanischen Charakterisierung deren Durchbruchfeldstärke ermittelt werden.

Für die Durchbruchspannungsmessungen wird ein vom Fraunhofer Institut in Dresden (IKTS) entwickelter Versuchsaufbau verwendet. Der zur Beheizung in einem Trockenschrank integrierte Probenhalter ist für 20 Proben ausgelegt; er ist zur Vermeidung von elektrischen Überschlügen mit Öl (Bayer Baysilone-Öl M20) gefüllt. Die Probentemperatur wird mit einem PT100-Thermofühler kontrolliert. Die Hochspannungsquelle (PC7P, Firma Sefelec;  $U_{\max} = 6 \text{ kV}$ ) ist mit einer HV-Umschaltvorrichtung gekoppelt, die eine selektive Ansteuerung der 20 Probenplätze erlaubt. Über IEEE-Schnittstellen erfolgt eine computergesteuerte Messung der Durchbruchspannung. Bei Überschreitung einer vorgegebenen maximalen Stromstärke – je nach Kapazität der Probe einige  $100 \mu\text{A}$  – schaltet die Hochspannungsquelle automatisch ab, wodurch eine Zerstörung der Proben verhindert wird.

#### 4.3.2 Polarisierung

Die Polarisierung der Proben erfolgt ebenfalls mit dem in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Versuchsaufbau. Alle Proben werden einheitlich 30 Minuten bei einer Temperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Feldstärke von  $3,5 \text{ kV/mm}$  gepolt. Das elektrische Feld wird beim Erreichen einer Temperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  eingeschaltet und bleibt bis zu einer Abkühltemperatur von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  angelegt.

#### 4.3.3 Kleinsignalmessungen

Bei Kleinsignalmessungen werden zur Ansteuerung der Proben elektrische Feldstärken von einigen  $\text{V/mm}$  verwendet. Da ferroelektrische Effekte bei diesen Feldstärken von untergeordneter Rolle sind, kann das piezoelektrische Verhalten der Keramiken in reiner Form untersucht werden.

Das Kleinsignalverhalten der PZT-Keramiken wird mit Kapazitätsmessungen und impedanzspektroskopisch charakterisiert.

#### 4.3.3.1 Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen beruhen auf der Anregung bestimmter durch Geometrie, Richtung des Anregungsfeldes und Polungsrichtung definierter Schwingungsmoden der Proben. In der vorliegenden Arbeit wird der planare Kopplungsfaktor  $k_p$  durch Auswertung der planaren Schwingungsmoden von dünnen zylindrischen Scheiben mit einem Impedanzanalyzer (HP4194A, Firma Hewlett Packard) ermittelt. Dazu wird die Probe in einem Frequenzbereich von 1 kHz bis 1 MHz einem sinusförmigen Wechselfeld ausgesetzt und ihre Impedanz als Funktion der Frequenz aufgezeichnet. Aus den Extremwerten des Impedanzverlaufes werden die Resonanzfrequenzen  $f_p$  und  $f_s$  abgeleitet; der planare Kopplungsfaktor errechnet sich nach [105]:

$$k_p = \sqrt{1,23 \cdot \frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2}} \quad (4.11)$$

Von jeder Zusammensetzung werden 3 Proben untersucht. Bei der Probenpräparation muss darauf geachtet werden, dass die Proben die für die Bestimmung von  $k_p$  notwendige Bedingung „Durchmesser / Dicke  $\geq 10 / 1$ “ erfüllen.

#### 4.3.3.2 Kapazitätsmessungen

Zur Bestimmung der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  wird die Kapazität  $C$  der Proben mit dem Impedanzanalyzer (HP4194A, Firma Hewlett Packard) gemessen. Die direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Arbeiten ist gewährleistet, da die Kapazitätsmessungen entsprechend der IEC Norm 483 (1976) ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U = 1 \text{ V}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ , Druckspannung  $0 \text{ Pa}$ ) erfolgen [106].

Die relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  errechnet sich aus der Kapazität  $C$  unter Einbeziehung der geometrischen Probenabmessungen (Dicke  $d$ ; Durchmesser  $D$ ,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ) mit der Gleichung

$$\epsilon_r = \frac{4 d}{\pi \epsilon_0 D^2} C \quad (4.12)$$

Zur Untersuchung des Polarisierungseinflusses wird  $\epsilon_r$  vor und nach der Polarisierung der Proben bestimmt.

#### 4.3.3.3 Bestimmung des Curiepunktes

Zur Bestimmung des Curiepunktes  $T_C$  wird  $\epsilon_r$  in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen; die Temperatur, bei der  $\epsilon_r$  den Maximalwert erreicht, ist als  $T_C$  definiert.

Die Messungen erfolgen mit einer speziell dafür entwickelten Heizvorrichtung. Der Aufbau des Probenhalters ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Als Ofen dient ein Mikroskopheiztisch der Firma Linkham mit dazugehöriger Temperatursteuerung. Zur Vermeidung von Konvektion im Probenraum wird dieser mit einem thermisch gut isolierenden Material gekapselt. Die verwendeten Materialien erlauben Messungen bis zu einer Temperatur von 400 °C. Ortsabhängige Temperaturmessungen im Probenraum ergeben, dass die Probe nahezu homogen temperiert ist. Zur Messung der Probentemperatur ist unmittelbar neben der Probe ein Thermofühler integriert (Abbildung 4.3).

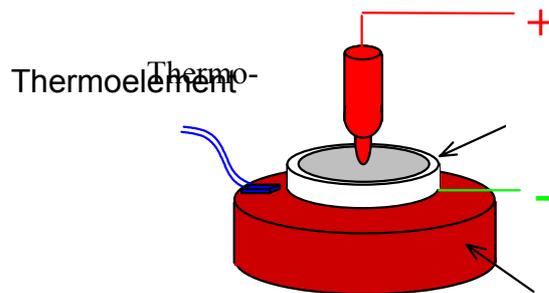


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Probenhalters für die Curiepunktmessung.

Der Curiepunkt  $T_C$  als Maximum der  $\epsilon_r(T)$ -Funktion wird iterativ mit einer Gauss-Funktion ermittelt.

#### 4.3.4 Großsignalmessungen

Zur Untersuchung des Großsignalverhaltens werden die PZT-Keramiken mit Feldstärken im Bereich von einigen kV/mm angesteuert. Das Großsignalverhalten wird mit zwei Verfahren untersucht: Das makroskopische Dehnungsverhalten wird induktiv gemessen (Kapitel 5.3.1), die dem makroskopischen Dehnungsverhalten zugrundeliegenden Prozesse auf atomarer Ebene (mikroskopisches Dehnungsverhalten) werden röntgenographisch analysiert (Kapitel 5.3.2).

Generell werden donatordotierte Keramiken (PLZT, PZTW und PZTT) mit einer Maximalfeldstärke von 2,5 kV/mm und akzeptordotierte Keramiken (PZTF) mit einer Maximalfeldstärke von 4,0 kV/mm angesteuert.

##### **4.3.4.1 Dehnungsmessungen mit induktivem Wegaufnehmer (TMA)**

Zur induktiven Dehnungsmessung dient ein kommerziell erhältlicher Versuchsaufbau für thermomechanische Analysen (TMA) (TMA402, Firma Netzsch). Er besteht aus einem induktiven Wegaufnehmer mit thermostatisierter Fassung (laterale Auflösung 1,25 nm), der über einen Fühlstempel senkrecht mit der Probe verbunden ist (Abbildung 4.4 a). Diese befindet sich zur Temperaturregelung in einem Ofen ( $T_{\max} = 500\text{ °C}$ ), der durch die Einleitung von flüssigem Stickstoff auch zur Kühlung bis  $-150\text{ °C}$  verwendet werden kann.

Für die induktiven Dehnungsmessungen wird ein spezieller Probenhalter mit elektrischen Zuleitungen entwickelt, der elektromechanische Untersuchungen im Temperaturbereich von  $-150\text{ °C}$  bis  $500\text{ °C}$  erlaubt (Abbildung 4.4 b).

Die Messungen werden zur Vermeidung von elektrischen Durchschlägen unter dem Schutz eines elektrisch gut isolierenden Gases (Schwefelhexafluorid  $\text{SF}_6$ , Durchschlagsfestigkeit bei Normaldruck ca. 8 kV/mm) durchgeführt. Entsprechend ist der Probenhalter evakuierbar (bis ca.  $10^2\text{ Pa}$ ) ausgelegt. Durch wiederholtes Evakuieren und Fluten mit  $\text{SF}_6$  wird der Luftanteil ausreichend reduziert [107].

Im Probenhalter liegt die Probe auf einer mit Chrom und Platin bedampften Kieselgaselektrode. Als Gegenelektrode dient die auf der Keramik aufgedampfte Aluminiumelektrode. Die elektrische Zuleitung besteht im Probenbereich aus 8  $\mu\text{m}$  dicken und ca. 1 mm breiten Aluminiumstreifen, die mit Leitsilber an den beiden Elektroden befestigt werden. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass das Dehnungsverhalten der Proben nicht durch die elektrischen Zuleitungen mechanisch beeinflusst wird.

Die Ansteuerung der Proben erfolgt mit einem sinusförmigen Wechselfeld (Frequenz 10 mHz). Als Spannungsquelle dient der Sinusgenerator (HP33120A, Firma Hewlett Packard), dessen Ausgangssignal mit einem Hochspannungsverstärker (Trek 506D) um den Faktor  $10^3$  verstärkt wird.

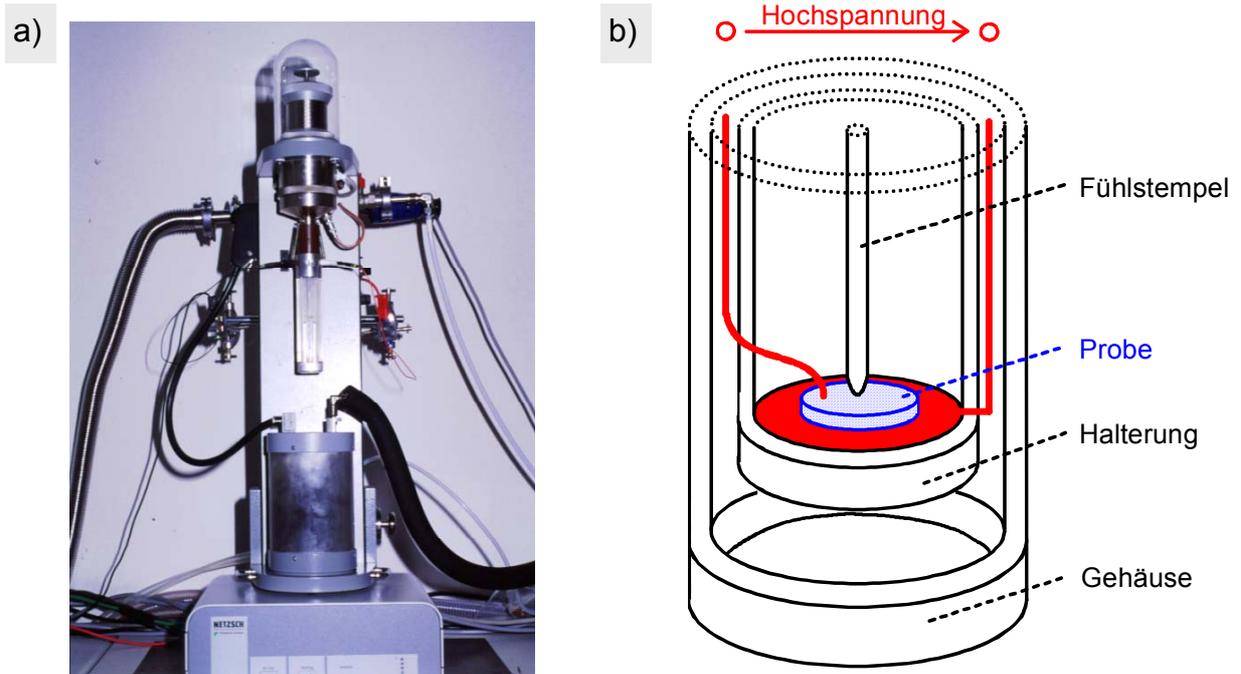


Abbildung 4.4: Messvorrichtung für makroskopische elektromechanische Untersuchungen.

- Messapparatur mit induktivem Wegaufnehmer,
- schematische Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit eigens entwickelten Probenhalters.

Aus Amplitude und Frequenz der angelegten elektrischen Spannung sowie der Probendicke wird die elektrische Feldstärke  $E$  als Funktion der Zeit  $t$  mit der Auswertesoftware „Origin“ bestimmt (Datensatz I). Die Aufzeichnung der Längenänderung  $\Delta l$  – gleichbedeutend mit der relativen Dehnung  $S$  der Probe – als Funktion der Zeit  $t$  erfolgt mittels der systemimmanenten TMA-Software der Firma Netzsch und wird im ASCII-Format ausgelesen (Datensatz II). Die Verknüpfung der beiden Zeitfunktionen (Datensatz I:  $E(t)$ ; Datensatz II:  $S(t)$ ) mittels der Auswertesoftware „Origin“ liefert das Dehnungsverhalten der PZT-Keramik als Funktion der Feldstärke des angelegten elektrischen Feldes  $S(E)$  (Abbildung 4.5).

Untersucht wird der Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses und der Additive auf das Dehnungsverhalten im bipolaren Wechselfeld (Kapitel 5.3.1.2), sowie die Temperaturabhängigkeit des Dehnungsverhaltens (Kapitel 5.3.1.3). Außerdem werden zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens, dem bei einem technischen Einsatz besondere Bedeutung zukommt, unipolare Zyklisierungsversuche mit bis zu  $10^8$  Zyklen an PLZT- und PZTT-Keramiken durchgeführt (Kapitel 5.3.1.4).

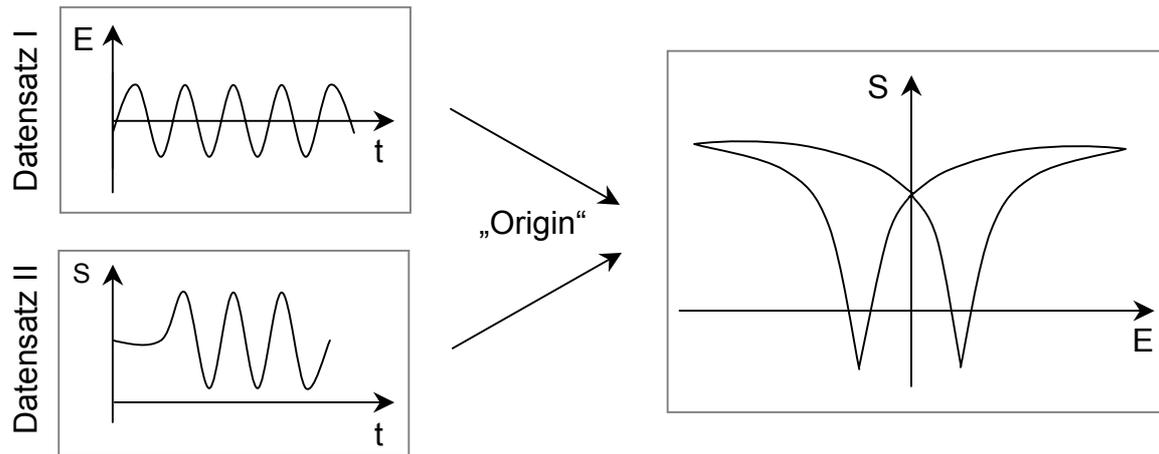


Abbildung 4.5: Auswertegang der induktiven Dehnungsmessungen im elektrischen Feld.

#### 4.3.4.2 Röntgenographische Messungen im elektrischen Feld

Zur Untersuchung der elektromechanischen Vorgänge auf atomarer Ebene (mikroskopisches Dehnungsverhalten) werden im elektrischen Feld temperaturabhängige In-situ-Röntgenuntersuchungen an gesinterten PZT-Keramiken durchgeführt.

##### I. Entwicklung und Fertigung der Probenhalterung

Auch für die In-situ-Röntgenuntersuchungen wird in der vorliegenden Arbeit ein spezieller Probenhalter entwickelt, der Messungen im elektrischen Feld bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 400 °C ermöglicht (Abbildung 4.6).

Der Kern der Probenhalterung ist aus elektrisch isolierender Keramik gefertigt, in seiner Mitte ist eine kreisförmige Vertiefung ( $\varnothing$  20 mm) zur Aufnahme der Probe eingearbeitet. In diese Vertiefung ist eine mit Gold besputterte Elektrode eingepasst. Als Gegenpol dient die auf der Probe aufgedampfte Aluminiumelektrode, die über einen metallischen Klemmbügel mit der Spannungsquelle verbunden ist. Dieser wird flach an die Probe herangeführt und kontaktiert die Aluminiumelektrode am äußersten Rand, so dass eine Störung des Strahlenganges vermieden wird. Die Aluminiumelektrode erzeugt aufgrund ihrer geringen Dicke von 200 nm keine störenden Beugungsreflexe. Zur Justierung der Probe im Strahlengang kann die Höhe des Probenstückes über eine Mikrometerschraube verstellt werden.

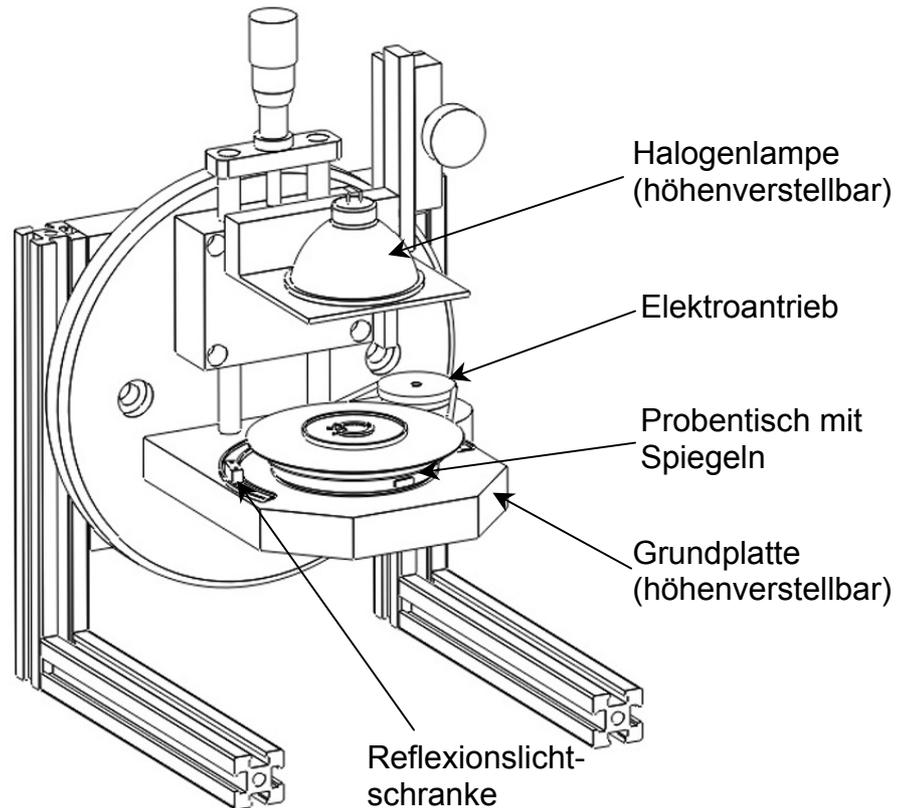


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des Probenhalters für die In-situ-Röntgenuntersuchungen des elektromechanischen Verhaltens von PZT-Keramiken.

Damit trotz der statistischen Verteilung der Netzebenen in der polykristallinen Keramik hohe Reflexintensitäten detektiert werden können, muss die Probe relativ zum Röntgenstrahl gedreht werden. Da aufgrund der elektrischen Zuleitungen eine Rotation der Probe um  $360^\circ$  nur mit großem Aufwand technisch realisierbar ist, wird der Probentisch mit einer Pendelbewegung betrieben. Der Probentisch bewegt sich konzentrisch innerhalb eines ringförmigen Rahmens, auf dem tischseitig zwei Einheiten aus Photo- und Laserdiode angebracht sind. Am Probentisch befinden sich zwei Spiegel. Bewegt sich bei Drehung des Probentisches ein Spiegel an der Reflexionslichtschranke vorbei, gibt diese ein elektrisches Signal an den Drehmotor weiter und löst einen Wechsel der Drehrichtung aus. Durch die Positionierung der beiden Spiegel kann der Pendelbereich des Probentisches beliebig eingestellt werden.

Die Beheizung der Probe erfolgt berührungsfrei durch die Wärmestrahlung eines Halogenstrahlers. Es handelt sich dabei um eine technisch einfache und kostengünstige Lösung, mit der eine Temperaturkonstanz von  $\pm 1^\circ\text{C}$  realisiert wird. Der Halogenstrahler ist ca. 120 mm oberhalb der Probe montiert und wird mit einem Niederspan-

nungsnetzgerät (NTN 350-20, Firma Fug) betrieben. Da die Heizleistung vom Abstand Probenoberfläche–Halogenstrahler abhängig ist, ist die Position der Halogenlampe relativ zum Probenstisch mit einer Mikrometerschraube einstellbar. Die Regelung der Temperatur erfolgt manuell über die Leistung des Netzgerätes der Halogenlampe. Ein thermisches Gleichgewicht stellt sich unabhängig von der Temperatur nach ca. 30 Minuten ein.

### II. Kalibrierung der Thermofühlers

Zur Erfassung der Proben temperatur ist direkt neben der Probe ein PT100-Thermofühler im Probenstisch integriert, der an ein Temperaturmessgerät (Almemo 2290-2) angeschlossen ist. Die Bestimmung des Temperaturgradienten zwischen integriertem Thermoelement und Probenplatz erfolgt vorab durch einen zweiten PT100-Thermofühlers direkt auf dem Probenplatz (Abstand Probenoberfläche–Halogenstrahler 120 mm). Danach ist die vom integrierten Thermofühler angezeigte Temperatur im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 250 °C konstant um 1,4 °C höher als am Probenplatz.

Der Zusammenhang zwischen Netzgerätleistung  $P_{\text{Heiz}}$  und Proben temperatur  $T_{\text{Probe}}$  wird für einen Abstand Probenoberfläche–Halogenstrahler von 120 mm in einer Eichmessung untersucht. Für Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C ergibt sich durch lineare Regression die folgende Geradengleichung:

$$T_{\text{Probe}} = 33,15 \text{ °C} + 2,91 \text{ °C W}^{-1} \cdot P_{\text{Heiz}} \quad \text{mit } [P_{\text{Heiz}}] = 1 \text{ W.} \quad (4.13)$$

### III. Versuchsdurchführung

Die röntgenographischen Messungen im elektrischen Feld erfolgen in Reflexion in einem Bragg-Brentano-Diffraktometer mit  $\theta/\theta$  Konfiguration der Firma Stoe & Cie (Abbildung 4.7). Bei dieser Messanordnung bewegen sich Röntgenröhre und Detektor konzentrisch um die Probe, die während der Messung in ihrer horizontalen Lage verbleibt. Dadurch ist es möglich, die Vertiefung, in der die Probe liegt, zur Vermeidung von elektrischen Überschlügen mit Silikonöl (Baysilone-Öl M20, Firma Bayer) aufzufüllen, bis der Rand der Tablette vollständig benetzt ist. Das  $\theta/\theta$ -Diffraktometer ist mit einem Szintillationszähler ausgestattet. Gemessen wird die Beugung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung. Röntgenröhre und Detektor werden in Schritten von  $0,02^\circ$  bewegt; die Messzeit in jeder Stellung beträgt 15 Sekunden.

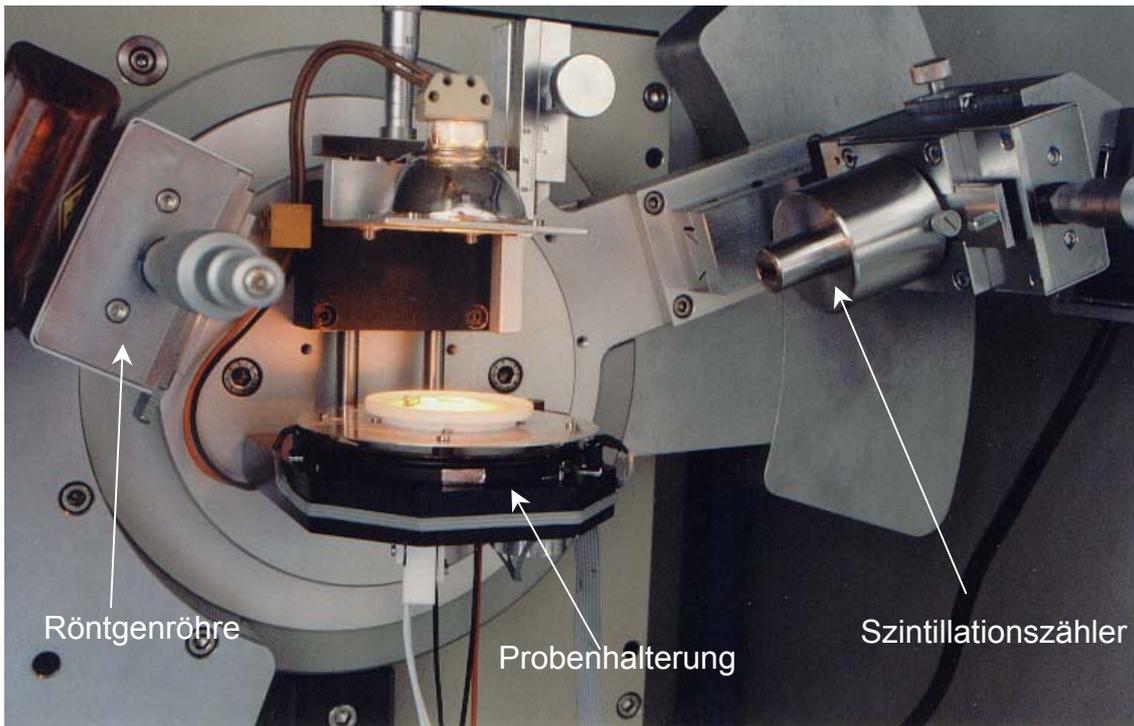


Abbildung 4.7:  $\theta/\theta$ -Diffraktometer mit Probenhalterung für In-situ-Untersuchungen des elektromechanischen Verhaltens von PZT-Keramiken.

Die Ansteuerung der Proben erfolgt mit einem programmierbaren Spannungsgenerator, dessen Ausgangssignal mit einem Hochspannungsverstärker (Trek 506D) um den Faktor  $10^3$  verstärkt wird. Es wird ein stufenförmiges Spannungsprofil angelegt, die Haltezeit wird der Messzeit des Diffraktometers angepasst. Das Diffraktometer arbeitet im „Multi-Sample-Modus“. Bei synchronem Start von Diffraktometer und Spannungsgenerator kann vollautomatisch eine Serie von Beugungsbildern aufgezeichnet werden.

Untersucht wird das mikroskopische elektromechanische Verhalten tetragonaler (Kapitel 5.3.2.1) und rhomboedrischer (Kapitel 5.3.2.2) Zusammensetzungen von donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Systematische Untersuchungen zur PZT-Herstellung im Laborbetrieb

#### 5.1.1 Homogenisierung

##### I. Änderung der spezifischen Oberfläche im Pulverprozess

Die spezifische Oberfläche  $s$  dient zur Qualifizierung der einzelnen Prozessschritte im PZT-Pulverprozess. In Tabelle 5.1 sind die spezifischen Oberflächen  $s$  der un bearbeiteten Pulvermischungen (berechnet aus den spezifischen Oberflächen der Ausgangs oxide), die mittleren spezifischen Oberflächen  $\bar{s}$  der Pulvermischungen nach dem Attritieren, Kalzinieren und zweiten Attritieren sowie die daraus berechnete mittlere Partikelgröße  $\bar{D}_a$  für die vier Additivreihen zusammengefasst. Für unbearbeitete, zirkoniumreiche Pulvermischungen errechnet sich eine etwas größere spezifische Oberfläche als für titanreiche, da das eingesetzte  $ZrO_2$  ( $s = 13,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) eine größere spezifische Oberfläche aufweist als das verwendete  $TiO_2$  ( $s = 10,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Additivreihe	$s$ [m <sup>2</sup> /g]	$\bar{s}$ [m <sup>2</sup> /g]			$\bar{D}_a$ [μm]
	unbearbeitet	attritiert	kalzinert	kalzinert, attritiert	kalzinert, attritiert
PLZT	4,0 – 4,1	7,1	2,1	6,1	0,1
PZTT	3,8 – 3,9	7,2	2,2	6,0	0,1
PZTW	3,8 – 4,0	7,3	2,1	6,3	0,1
PZTF	3,9 – 4,0	7,2	2,1	6,0	0,1

Tabelle 5.1: Spezifische Oberfläche  $s$ , mittlere spezifische Oberfläche  $\bar{s}$  und mittlere Partikelgröße  $\bar{D}_a$  der PLZT-, PZTT-, PZTW- und PZTF-Additivreihen.

Durch das Attritieren der Ausgangs oxide wird nahezu eine Verdopplung der spezifischen Oberfläche erreicht. Ein Einfluss des innerhalb einer Additivreihe variierenden Zr/Ti-Verhältnisses wird nach dem Attritieren nicht mehr beobachtet, so dass für jede Additivreihe eine mittlere spezifische Oberfläche  $\bar{s}$  angegeben werden kann. Auch die verschiedenen Additive haben aufgrund ihres geringen Anteils an der Gesamtpulvermenge keinen nennenswerten Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Pulvermischung (Tabelle 5.1).

Die Bildung von Agglomeraten während des Kalzinierens ist mit einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche auf etwa  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  verbunden. Durch erneutes Attritieren

der kalzinierten Pulver wird die spezifische Oberfläche um den Faktor 3 auf 6,0 – 6,3 m<sup>2</sup>/g vergrößert.

Mit den hier gewählten Synthesebedingungen wird im Vergleich zu kommerziell erhältlichen PZT-Pulvern (eigene Messungen an PZT-Pulvern der Fa. Piezasonic Powder Group: ca. 1 m<sup>2</sup>/g; Fa. Ceramtec: ca. 3,5 m<sup>2</sup>/g) eine unverkennbar größere spezifische Oberfläche erzielt, welche die Voraussetzung für einen homogenen Gefügebau der PZT-Keramiken bildet.

Der Sinterprozess wird im wesentlichen durch die Erniedrigung der Oberflächen- und Grenzflächenenergie vorangetrieben. Daher kann die spezifische Oberfläche näherungsweise als Maß für die Sinteraktivität eines Pulvers betrachtet werden. Folglich zeichnen sich die hier hergestellten PZT-Pulver durch eine besonders hohe Sinteraktivität aus. Dies ist im Blei-Zirkonat-Titanat-System von besonderer Bedeutung, da eine höhere Sinteraktivität das Sintern bei einer niedrigeren Temperatur ermöglicht. Dadurch können PbO-Verluste und eine sinterbedingte Bildung von TiO<sub>2</sub>-reichem PZT und einer ZrO<sub>2</sub>-Fremdphase vermieden werden [65, 108].

### **II. Mechanisch induzierte PbO-Phasenumwandlung**

Alle Ausgangsoxide werden röntgenographisch auf Fremdphasen untersucht und ihre Modifikationen bestimmt. Das verwendete Bleioxid enthält neben der orthorhombischen Hauptfraktion (Massicot, 96 %) geringe Anteile einer tetragonalen Modifikation (Litharge, 4 %). Das eingesetzte Titanoxid TiO<sub>2</sub> weist ebenfalls neben der tetragonalen Hauptfraktion Anatas (98 %) noch eine weitere tetragonale Phase (Rutil, 2 %) auf. Bei allen anderen Ausgangsoxiden kann röntgenographisch nur eine Phase nachgewiesen werden (Abbildung 5.1 a, Tabelle 4.1).

Nach der Homogenisierung im Attritor werden alle Pulvermischungen erneut röntgenographisch untersucht. Die Additivoxide können in den Pulvermischungen nicht nachgewiesen werden, da sie aufgrund ihres geringen Anteiles unter der röntgenographischen Nachweisgrenze liegen. Während ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> nach dem Attritieren unverändert vorliegen, ändert sich das Verhältnis der beiden PbO-Modifikation signifikant (Abbildung 5.1 b); das bei Raumtemperatur metastabile orthorhombische Massicot wandelt sich unter den gegebenen Mahlbedingungen in das stabilere tetragonale PbO (Litharge) um [109]. Der vergleichsweise geringe PbO-Umwandlungsgrad von ca. 50 % ist auf die Verwendung von TiO<sub>2</sub> als Anatas zurückzuführen. Nach Chen et

al. wird die Kinetik der mechanisch induzierten Phasenumwandlung Massicot–Litharge durch die Modifikation des Titanoxides signifikant beeinflusst, da Anatas die Massicotphase deutlich besser stabilisiert als Rutil [110]. Da das metastabile Massicot leichter zur Reaktion zu bringen ist als die stabile Lithargemodifikation, beeinflusst der Umwandlungsgrad des Bleioxides die Reaktivität der Pulvermischung unmittelbar und ist insofern für die Prozessführung beim anschließenden Kalzinieren von Bedeutung. Je größer der Phasenanteil an Litharge ist, desto höher ist der Energiebedarf bei der Mischkristallbildung.

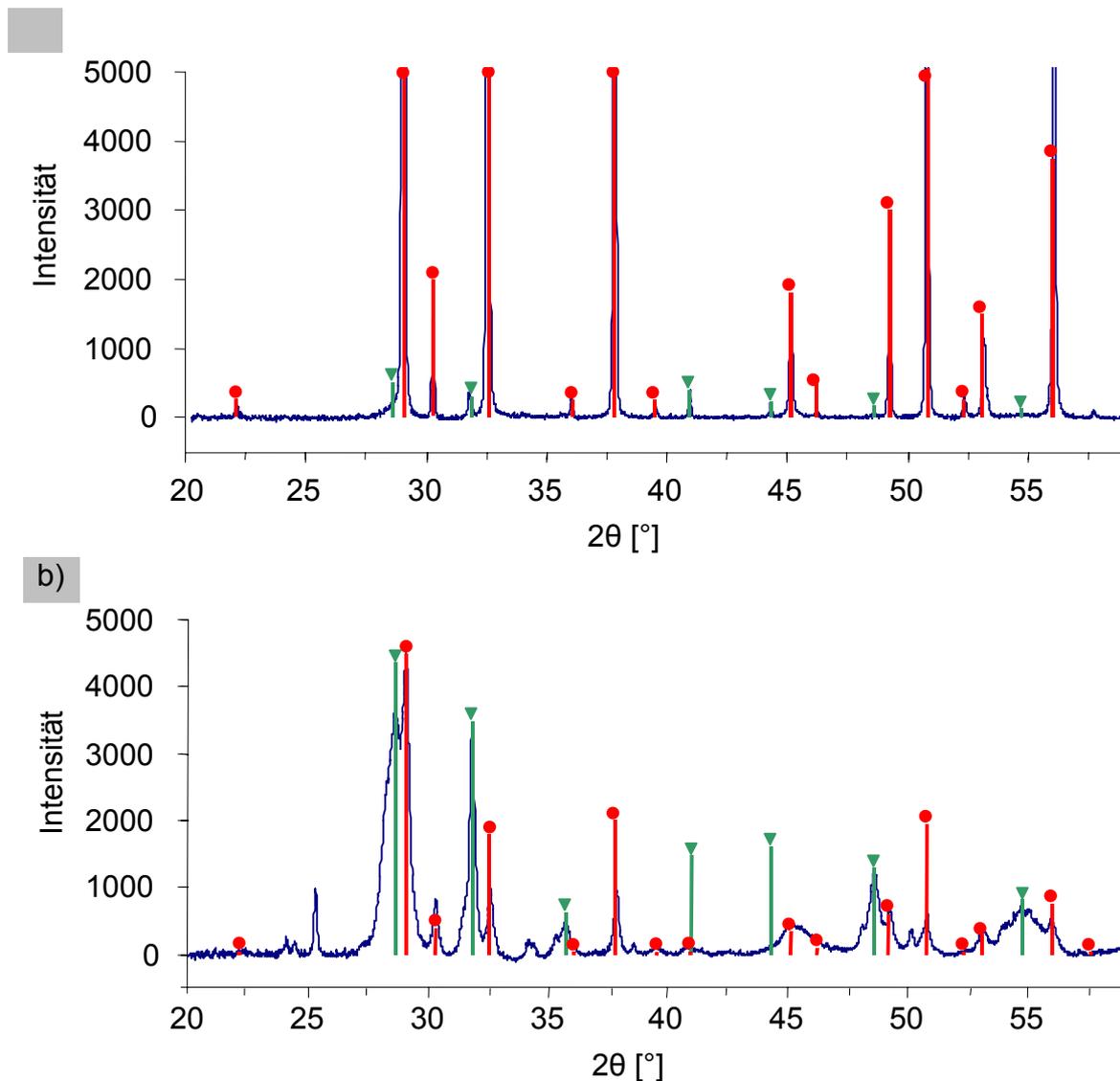


Abbildung 5.1: Umwandlung von Bleioxid während des Attritierens:  
 a) Pulverdiffraktogramm des Ausgangspulvers PbO (Merck),  
 b) Pulverdiffraktogramm von L1(59/41) nach der Homogenisierung.  
 ● — Massicot      ▲ — Litharge

### 5.1.2 Mischkristallbildung

Da die Reaktivität der Pulvermischung stark von den verwendeten Edukten und vom Homogenisierungsprozess geprägt ist, werden zur Ermittlung der optimalen Kalzinierparameter thermoanalytische Untersuchungen (DTA) und, darauf aufbauend, verschiedene Versuchsreihen durchgeführt.

#### I. Reaktionsverlauf der Mischkristallbildung

Die PZT-Mischkristallbildung wird bei allen Ausgangspulvermischungen mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) charakterisiert. Parallel dazu werden an thermisch behandelten Pulvermischungen röntgenographische Phasenuntersuchungen durchgeführt. Da die DTA-Kurven aller Zusammensetzungen qualitativ einen äquivalenten Verlauf zeigen, wird die Mischkristallbildung exemplarisch für T3(53/47) erörtert.

Der erste in Abbildung 5.2 zu beobachtende Vorgang bis 120 °C (I) ist endotherm und auf die Verdampfung adsorbierter Feuchtigkeitsreste zurückzuführen. Diesem folgen zwei exotherme Vorgänge bei 280 °C (II) und 330 °C (III). Die röntgenographische Untersuchung an einer thermisch behandelten Pulvermischung (400 °C, 30 min) zeigt, dass bei Temperaturen unter 400 °C noch keine festkörperchemische Umsetzung stattfindet. Entsprechend können die exothermen Vorgänge (II) und (III) der Zersetzung von Isopropanolresten bzw. der Abgabe von Kristallwasser zugeordnet werden. Xu kommt in seinen Versuchen zu entsprechenden Ergebnissen [13].

Festkörperchemische Bildungsreaktionen setzen, beginnend mit einer exothermen Reaktion (IV), oberhalb von 500 °C ein, gefolgt von zwei endothermen Reaktionen bei etwa 740 °C (V) und 810 °C (VI). Die Röntgenanalyse an Pulvermischungen, die bei 600 °C, 800 °C und 850 °C thermisch behandelt wurden, zeigt Folgendes: Die 600°C-Pulvermischung enthält neben  $ZrO_2$  und PbO Bleititanat. Folglich handelt es sich bei Vorgang (IV) um die exotherme Bildung von PT. Die bei 800 °C thermisch behandelte Pulvermischung besteht neben geringen Mengen PbO und PT im wesentlichen aus einer PZT-Modifikation; bei der endothermen Reaktion (V) bildet sich demzufolge aus PT, PbO und  $ZrO_2$  eine zirkoniumreiche PZT-Mischkristallphase. Das Diffraktogramm der bei 850 °C thermisch behandelten Probe lässt neben der PZT-Hauptfraktion nur noch einen sehr geringen Anteil von nicht umgesetztem PT erkennen, so dass der schwach endotherme Übergang (VI) durch die Reaktion der zirkoniumreichen PZT-Phase mit PT verursacht wird.

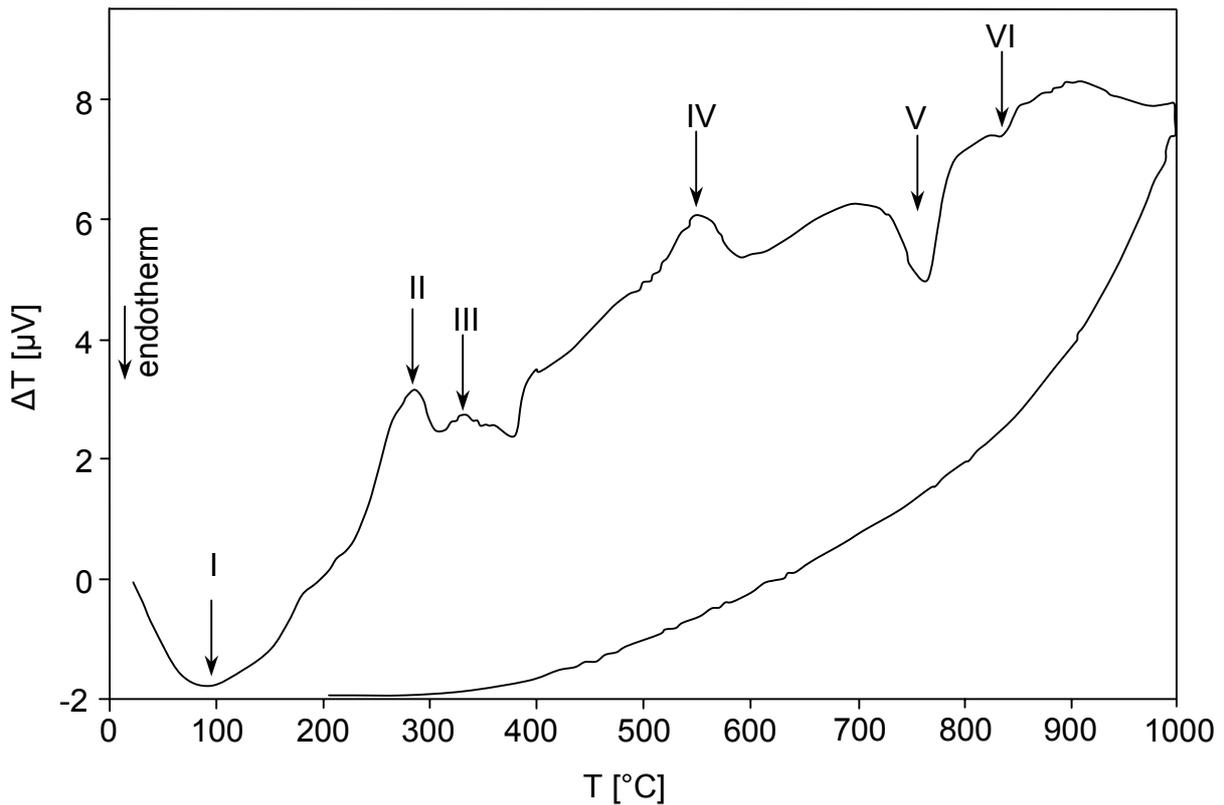


Abbildung 5.2: DTA-Kurve der Zusammensetzung T3(53/47).

Die Kombination der thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen zeigt, dass der Reaktionsverlauf der Mischkristallbildung bei den vorliegenden PZT-Zusammensetzungen durch das Zr/Ti-Verhältnis und die Additivart nur geringfügig beeinflusst wird und dass für eine möglichst vollständige Umsetzung der Ausgangsoxide eine Kalzinier Temperatur  $T_{\text{Kalz}}$  oberhalb von 810 °C erforderlich ist.

## II. Kalzinier Temperatur und Kalzinierzeit

Zur Ermittlung der optimalen Kalzinier Temperatur  $T_{\text{Kalz}}$  und Kalzinierzeit  $t_{\text{Kalz}}$  werden mit der Pulvermischung L3(56/44) (ca. 150 mg) verschiedene Versuchsreihen durchgeführt; die dabei verwendeten Temperaturen und Kalzinierzeiten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Zur Quantifizierung der beim Kalzinieren auftretenden Bleioxidverluste werden alle Pulver im getrockneten Zustand vor und nach dem Kalzinieren gewogen. Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung  $F$  im kalzinierten Pulver erfolgt röntgenographisch und dient zur Charakterisierung der festkörperchemischen Umsetzung.

$T_{\text{Kalz}}$ [°C]	$t_{\text{Kalz}}$ [h]
780	2; 4;
830	2; 5; 6; 8; 12;
880	2; 5;
925	2;

Tabelle 5.2: Kalziniertemperaturen  $T_{\text{Kalz}}$  und Kalzinierzeiten  $t_{\text{Kalz}}$ , der für die Optimierung des Kalzinierprozesses durchgeführt Untersuchungen.

### Ermittlung der Kalziniertemperatur

In Tabelle 5.3 sind die Kalzinierparameter ( $T_{\text{Kalz}}$ ,  $t_{\text{Kalz}}$ ) und Ergebnisse der Versuchsreihe 1 zur Ermittlung der optimalen Kalziniertemperatur dargestellt.

Bei einer Kalziniertemperatur von 780 °C zeigt das Diffraktogramm, dass PbO noch nicht vollständig umgesetzt ist (Abbildung 5.3 a). Dieses Ergebnis bestätigt die bei den DTA-Untersuchungen gemachte Beobachtung, dass bei 800 °C neben einer zirkoniumreichen PZT-Mischkristallphase noch nicht umgesetztes PbO und PT vorliegen; erst bei Temperaturen über 810 °C entsteht die PZT-Mischkristallphase mit dem eingewogenen Zr/Ti-Verhältnis. Folglich ist eine Temperatur von 780 °C für die Kalzinierung nicht geeignet. Dagegen kann bei einer Kalziniertemperatur von 830 °C und höher röntgenographisch kein PbO mehr nachgewiesen werden (Abbildung 5.3 b).

$T_{\text{Kalz}}$ [°C] $t_{\text{Kalz}}$ [h]	780 2	830 2	880 2	925 2
$\Delta m$ [Gew%]	- 0,2	- 0,4	- 0,4	- 2,1
$F$	PZT PT (15 %) PbO	PZT PT (13 %)	PZT PT (6 %)	PZT PT (4 %)

PT :  $\text{PbTiO}_3$

Tabelle 5.3: Gewichtsänderung  $\Delta m$  und Phasenzusammensetzung  $F$  der kalzinierten Proben aus Versuchsreihe 1. Der experimentell ermittelte Feuchtigkeitsanteil von 0,6 % wurde von den Gewichtsänderungen bereits abgezogen.

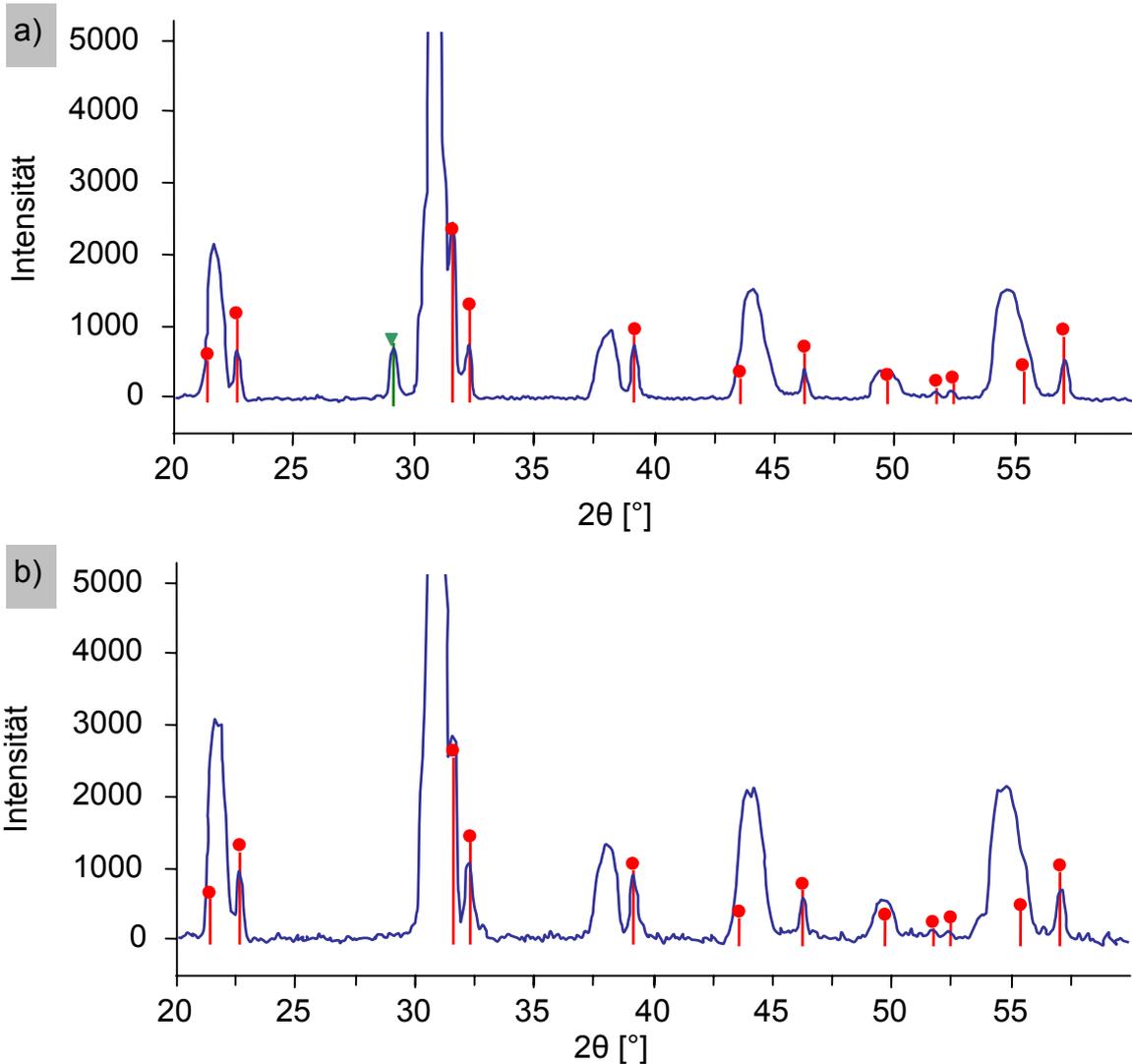


Abbildung 5.3: Diffraktogramme von kalziniertem L3(56/44) ( — ).  
 a) 780 °C / 2 h: noch nicht umgesetztes  $\text{PbO}$  ist erkennbar,  
 b) 830 °C / 2 h: kein  $\text{PbO}$  mehr nachweisbar.

● —  $\text{PbTiO}_3$  ▲ —  $\text{PbO}$

Mit steigender Temperatur sind höhere Gewichtsverluste durch das Abdampfen von  $\text{PbO}$  zu beobachten (Tabelle 5.3). So wird bei 925 °C ein vergleichsweise großer Gewichtsverlust (2,1 Gew%) beobachtet. Daher ist es nicht zweckmäßig, diese Temperatur zur Kalzinierung einzusetzen.

Da bei allen kalzinierten Pulvern nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden neben PZT röntgenographisch noch PT detektiert wird, eine weitere Erhöhung von  $T_{\text{Kalz}}$  zur vollständigen Umsetzung des PT-Anteils aufgrund steigender  $\text{PbO}$ -Verluste jedoch nicht zielführend ist, wird im folgenden der Einfluss einer längeren Kalzinierzeit  $t_{\text{Kalz}}$  auf die Reduzierung des PT-Anteils bei 830 °C und 880 °C untersucht.

### Ermittlung der Kalzinierzeit

Zur Ermittlung von  $t_{\text{Kalz}}$  werden Versuche mit 2 h und 5 h bei 830 °C und 880 °C durchgeführt (Versuchsreihe 2). Bei einer Kalzinierzeit von 2 Stunden stimmen die Gewichtsänderungen  $\Delta m$  bei beiden Temperaturen überein. Eine längere Kalzinierzeit (5 h) führt bei 880 °C jedoch zu signifikant größeren Gewichtsverlusten (1,1 Gew%) als bei 830 °C, ohne dass durch die höhere Temperatur eine quantitative Umsetzung von PT erreicht wird (Tabelle 5.4). Daher wird die Kalzinierung nicht bei 880 °C durchgeführt.

$T_{\text{Kalz}}$ [°C]	830	830	880	880
$t_{\text{Kalz}}$ [h]	2	5	2	5
$\Delta m$ [Gew%]	- 0,4	- 0,6	- 0,4	- 1,1
$x_{\text{PT}}$ [%]	13	7	6	4

Tabelle 5.4: Gewichtsänderung  $\Delta m$  und PT-Phasenanteil  $x_{\text{PT}}$  in Abhängigkeit von den Kalzinierbedingungen (Versuchsreihe 2).

Zur Reduzierung des PT-Anteils bei möglichst geringem PbO-Verlust wird in Versuchsreihe 3 untersucht, wie sich eine Verlängerung der Kalzinierzeit bei 830 °C auf das Verhältnis PZT/PT auswirkt (Tabelle 5.5).

$T_{\text{Kalz}}$ [°C]	830	830	830
$t_{\text{Kalz}}$ [h]	6	8	12
$\Delta m$ [Gew%]	- 0,25	- 0,4	- 0,6
$x_{\text{PT}}$ [%]	6	4	4

Tabelle 5.5: Gewichtsänderung  $\Delta m$  und PT-Phasenanteil  $x_{\text{PT}}$  bei verschiedenen Kalzinierzeiten (Versuchsreihe 3).

Anmerkung: Ein direkter Vergleich der  $\Delta m$ -Werte von Tab. 5.4 und Tab. 5.5 ist nicht möglich, da für die Versuchsreihen 2 und 3 unterschiedliche Tiegel verwendet wurden (Versuchsreihe 3: Kalziniertiegel mit optimierter Dichtigkeit; Versuchsreihe 2: Tiegel mit geringerer Dichtigkeit).

Die Röntgenanalyse zeigt, dass der PT-Anteil  $x_{\text{PT}}$  nach einer Kalzinierzeit von 8 Stunden ein Minimum erreicht. Eine längere Kalzinierzeit (12 h) verändert das PZT/PT-Verhältnis nicht mehr, lässt aber die PbO-Verluste weiter ansteigen. Eine vollständige Reaktion der PZT-Hauptfraktion mit dem nach der Kalzinierung noch vorhandenem PT erfolgt beim Sintern.

Aus den Versuchsreihen 1 – 3 werden die für die vorliegenden Pulvermischungen optimalen Kalzinierbedingungen abgeleitet:

$$\text{Kalziniertemperatur } T_{\text{Kalz}}: 830 \text{ °C} \quad \text{Kalzinierzeit } t_{\text{Kalz}}: 8 \text{ h.}$$

### 5.1.3 Sinterverhalten von PZT-Keramiken

#### 5.1.3.1 Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses auf das Verdichtungsverhalten

Der Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses auf das Verdichtungsverhalten wird an drei wolframdotierten PZT-Keramiken W1(57/43), W3(53/47) und W5(49/51) untersucht.

#### I. Start- und Endtemperatur der Verdichtung

Sowohl die Starttemperatur  $T_{\text{St}}$  als auch die Endtemperatur  $T_{\text{End}}$  der Verdichtung steigen mit abnehmendem Zirkoniumgehalt an (Tabelle 5.6). Bei dem zirkoniumreichen W1(57/43) setzt die Verdichtung bereits bei 730,4 °C ein. Mit sinkendem Zirkoniumgehalt verschiebt sich  $T_{\text{St}}$  um über 50 °C auf 784,8 °C, d.h. die Sinteraktivität nimmt im Bereich der morphotropen Phasengrenze bei äquivalenter spezifischer Oberfläche (Kapitel 5.1.1) ab. Auch  $T_{\text{End}}$  steigt mit abnehmendem Zirkoniumgehalt signifikant an, allerdings ist dieser Effekt weniger ausgeprägt als bei  $T_{\text{St}}$  (Tabelle 5.6).

Ansatz	$T_{\text{St}}$ [°C]	$T_{\text{End}}$ [°C]
W1(57/43),	730,4 ± 0,7	1021,8 ± 3,0
W3(53/47)	769,0 ± 0,7	1032,8 ± 3,0
W5(49/51)	784,8 ± 0,7	1035,1 ± 3,0

Tabelle 5.6: Starttemperatur  $T_{\text{St}}$  und Endtemperatur  $T_{\text{End}}$  der Verdichtung von W1(57/43), W3(53/47) und W5(49/51). Zur experimentell ermittelten Messgenauigkeit des Verfahrens siehe Kapitel 4.2.6.

Da für die Wahl der Sintertemperatur die Endtemperaturen der Verdichtung ausschlaggebend sind und sich diese nur geringfügig unterscheiden ( $\Delta T_{\text{End}} = 13,3 \text{ °C}$ ), werden jedoch alle Zusammensetzungen einer Additivreihe bei gleicher Temperatur gesintert.

## II. Verdichtungsrate

In Abbildung 5.4 sind die Verdichtungsraten der PZTW-Proben als Funktion der Temperatur dargestellt.

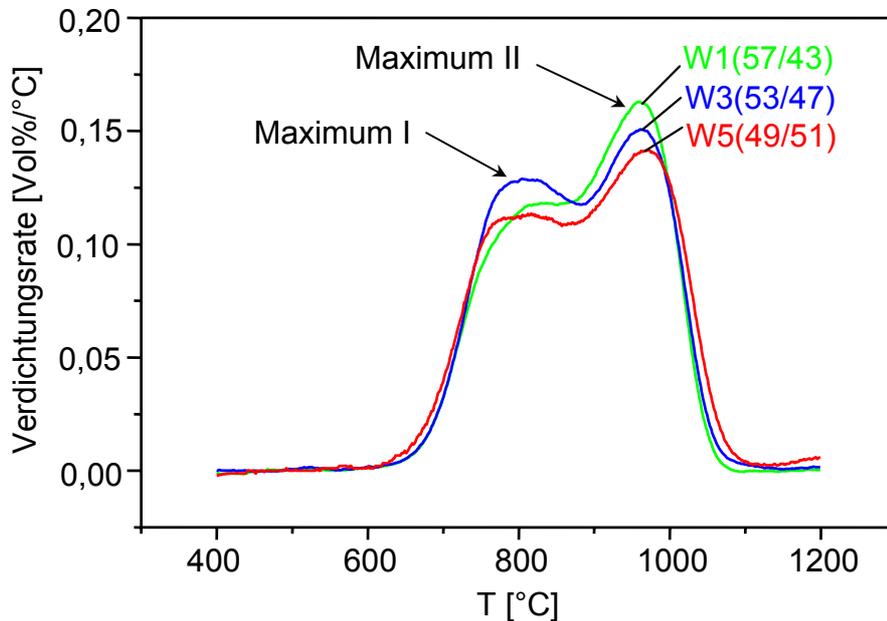


Abbildung 5.4: Verdichtungsraten von PZTW bei verschiedenen Zr/Ti-Verhältnissen.

Die Kurven weisen jeweils zwei Maxima auf. Das erste Sintermaximum (Maximum I) tritt im Temperaturbereich von 807 °C bis 830 °C auf, wobei es bei der morphotropen Zusammensetzung W3(53/47) am deutlichsten ausgeprägt ist. Die dazugehörigen Verdichtungsraten liegen zwischen 0,11 Vol%/°C und 0,13 Vol%/°C. Das zweite Sintermaximum (Maximum II) mit Werten von 0,14 Vol%/°C und 0,16 Vol%/°C liegt bei etwa 970 °C; die Verdichtungsrate im Maximum II ist stets größer als im Maximum I. Im Maximum II ist eine Korrelation zwischen der Verdichtungsrate und dem Zr/Ti-Verhältnis erkennbar: Mit steigendem Zr-Gehalt nimmt die Verdichtungsrate zu (Tabelle 5.7).

Probe	Sintermaximum I		Sintermaximum II	
	Temperatur [°C]	Verdichtungsrate [%/°C]	Temperatur [°C]	Verdichtungsrate [%/°C]
W1(57/43)	830 ± 2	0,12	955 ± 2	0,16
W3(53/47)	807 ± 2	0,13	962 ± 2	0,15
W5(49/51)	816 ± 2	0,11	971 ± 2	0,14

Tabelle 5.7: Einfluss des Zr/Ti-Verhältnisses auf die maximale Verdichtungsrate bei W1(57/43), W3(53/47) und W5(49/51).

### 5.1.3.2 Einfluss der Additive auf das Verdichtungsverhalten

Der Einfluss der Additive auf das Verdichtungsverhalten wird für PZTW, PZTT und PZTF durch den Vergleich von Dilatometermessungen bei äquivalentem Zr/Ti-Verhältnis untersucht; die Ergebnisse werden exemplarisch für das Zr/Ti-Verhältnis 53/47 beschrieben.

#### I. Start- und Endtemperatur der Verdichtung

Während die Starttemperatur der Verdichtung  $T_{St}$  nur eine untergeordnete Rolle bei der Wahl der Sinterparameter spielt, ist die Endtemperatur der Verdichtung für die Festlegung der Sintertemperatur eine entscheidende Größe. Die aus Dilatometeruntersuchungen ermittelten  $T_{End}$ -Werte zeigen, dass die Additive einen signifikanten Einfluss auf das Verdichtungsverhalten haben (Tabelle 5.8). Demzufolge ist es bei der Optimierung des Sinterprozesses zwingend notwendig, entsprechend dem jeweiligen Additiv eine spezifische Sintertemperatur einzusetzen. Aus den Dilatometeruntersuchungen leiten sich die folgenden additivspezifischen Sintertemperaturen ab:

PZTT	1330 °C	PZTF	1050 °C
PZTW	1100 °C	PLZT*	1250 °C.

\* Die Sintertemperatur für lanthandotiertes PZT wurde im Rahmen einer Diplomarbeit analog ermittelt [96].

Außerdem beeinflussen die Additive den Temperaturbereich zwischen Start und Ende der Verdichtung,  $\Delta T_{Verdichtung}$  ( $\Delta T_{Verdichtung} = T_{End} - T_{St}$ ) signifikant. Im Falle von F3(53/47) findet der Verdichtungsprozess in einem Temperaturfenster von 116 °C statt, während der Verdichtungsprozess bei T3(53/47) in einem Temperaturbereich von 566 °C abläuft. Bei W3(53/47) liegt  $\Delta T_{Verdichtung}$  zwischen diesen beiden Werten.

Ansatz	$T_{St}$ [°C]	$T_{End}$ [°C]	$\Delta T_{Verdichtung}$ [°C]
T3(53/47)	$653,8 \pm 0,7$	$1220,0 \pm 3,0$	$566,2 \pm 3,7$
W3(53/47)	$769,0 \pm 0,7$	$1032,8 \pm 3,0$	$263,8 \pm 3,7$
F3(53/47)	$803,7 \pm 0,7$	$919,4 \pm 3,0$	$115,7 \pm 3,7$

Tabelle 5.8: Starttemperatur  $T_{St}$ , Endtemperatur  $T_{End}$  und Temperaturbereich der Verdichtung  $\Delta T_{Verdichtung}$  von T3(53/47), W3(53/47) und F3(53/47).

## II. Verdichtungsrate

Die Verdichtungsraten der einzelnen Additivreihen als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die akzeptordotierte Probe F3(53/47) zeigt ein scharfes Sintermaximum bei 848 °C mit einer maximalen Verdichtungsrate von 0,256 Vol%/°C. Bei W3(53/47) erfolgt die Verdichtung in zwei Stufen (Sintermaximum I: ca. 820 °C, Sintermaximum II: ca. 970 °C). Das Verdichtungsverhalten von PZTT unterscheidet sich deutlich von dem der beiden anderen Proben: Bereits bei etwa 700 °C beobachtet man ein erstes Maximum mit einer Verdichtungsrate von 0,05 Vol%/°C. Die eigentliche Verdichtung, korrespondierend mit dem Maximum der Verdichtungsrate, setzt erst bei etwa 1000 °C ein, einer Temperatur, bei der die Verdichtung von PZTF und PZTW nahezu abgeschlossen ist. Dem Hauptsintermaximum bei 1168 °C ist eine Schulter zwischen 970 °C und 1070 °C vorgelagert. Für das Hauptmaximum errechnet sich als Verdichtungsrate der vergleichsweise hohe Wert von 0,3 Vol%/°C.

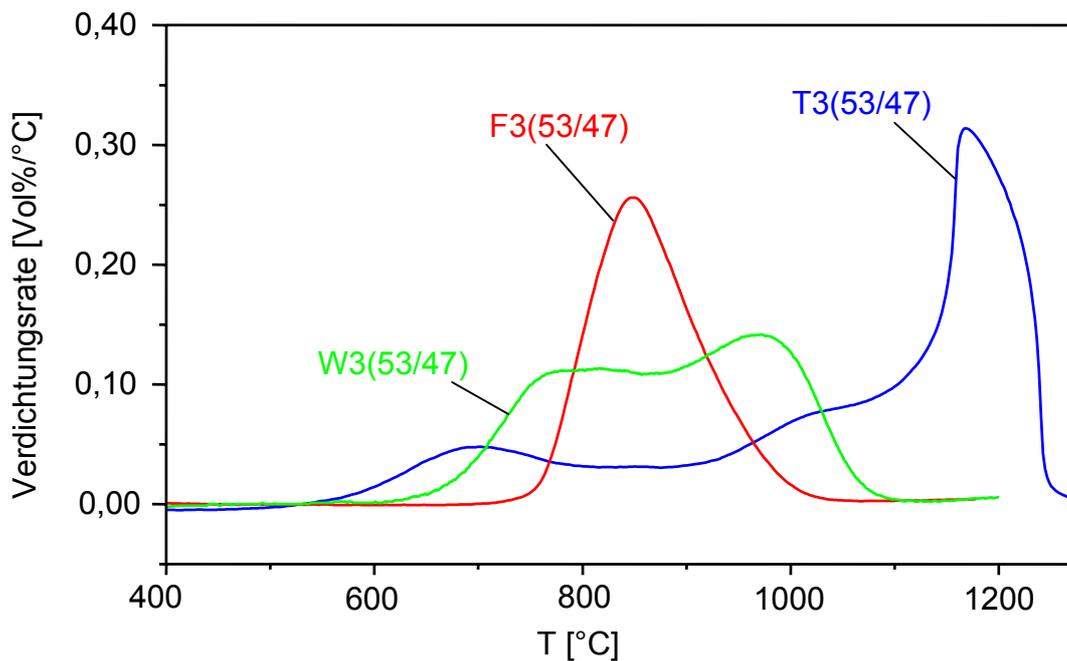


Abbildung 5.5: Einfluss der Additive auf die Verdichtungsraten bei T3(53/47), W3(53/47) und F3(53/47).

Die Unterschiede im Sinterverhalten werden im Kapitel 6.2.3 eingehend diskutiert. An dieser Stelle sei aber darauf hingewiesen, dass die unterschiedlichen Sintermechanismen nicht nur von der Art der Additive, sondern auch vom Dotierungsgehalt hervorgerufen werden können.

### 5.1.3.3 Bleioxidverlust beim Sintern

Eine wichtige Forderung beim Sintern von PZT-Keramiken ist die Vermeidung von Bleioxidverlusten. Diese kann durch eine optimierte Geometrie des Sinteraufbaus und die Verwendung einer geeigneten Schutzatmosphäre erreicht werden.

#### I. Einfluss des PZT-Zirkoniumgehaltes

Der Zusammenhang zwischen der Gewichtsänderung des Sintergutes und dem jeweiligen Zirkoniumgehalt wird an fünf PZTF- und fünf PZTT-Zusammensetzungen untersucht. Dabei werden jeweils sechs Proben gleicher Zusammensetzung gemeinsam in einem Sinteraufbau verdichtet. Als Schutzpulver wird ein Puffergemisch aus 92 Gew% Bleizirkonat und 8 Gew% Zirkoniumdioxid (PZ+Z) verwendet (Kapitel 4.1.5). Die getrockneten Tabletten werden vor und nach dem Sintern gewogen. Die Ergebnisse dieser Messreihen sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Ansatz	$\Delta m$ [Gew% ]						$\overline{\Delta m}$ [Gew% ]
	P1	P2	P3	P 4	P5	P6	
T1(57/43)	-0,29	-0,21	-0,20	-0,20	-0,18	-0,20	-0,21 ± 0,04
T2(55/45)	0,52	0,46	0,58	0,61	0,48	0,57	0,54 ± 0,06
T3(53/47)	1,17	1,10	1,09	1,08	1,18	1,13	1,12 ± 0,04
T4(51/49)	1,67	1,66	1,70	1,65	1,63	1,70	1,67 ± 0,03
T5(49/51)	2,33	2,37	2,40	2,30	2,28	2,40	2,35 ± 0,05
F1(57/43)	0,10	0,17	0,13	0,12	0,11	0,09	0,12 ± 0,03
F2(55/45)	0,40	0,44	0,49	0,39	0,39	0,41	0,42 ± 0,04
F3(53/47)	0,74	0,71	0,71	0,80	0,81	0,70	0,75 ± 0,05
F4(51/49)	1,17	1,12	1,16	1,21	1,10	1,09	1,14 ± 0,04
F5(49/51)	1,38	1,49	1,49	1,53	1,46	1,47	1,47 ± 0,05

Tabelle 5.9: Gewichtsänderung beim Sintern  $\Delta m$  von PZTT und PZTF mit (PZ+Z)-Schutzpulver;  $\Delta m = m_{\text{nach Sintern}} - m_{\text{vor Sintern}}$ .  
Probe  $P_i$ ,  $i = 1, \dots, 6$ .

Abbildung 5.6 zeigt die mittlere Gewichtsänderung  $\overline{\Delta m}$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$ ;  $\overline{\Delta m}$  nimmt bei beiden Additivreihen proportional zu  $x_{Zr}$  zu; lediglich T1(57/43) erfährt einen geringen Gewichtsverlust. Je geringer der Zirkoniumgehalt

einer Pulvermischung ist, desto mehr Bleioxid wird von dem Sintergut aufgenommen. Dieser Effekt ist bei PZTT deutlicher ausgeprägt als bei PZTF.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: In dem Zweikomponentensystem Sintergut–Schutzpulver erfolgt ein bidirektionaler Austausch von PbO über die Gasphase, wobei jeweils die Komponente mit dem niedrigeren PbO-Dampfdruck aus der gemeinsamen Gasphase Bleioxid aufnimmt. Besitzt das Schutzpulver einen höheren PbO-Dampfdruck als das Sintergut, nimmt das Sintergut PbO auf und erfährt eine Gewichtszunahme. Umgekehrt bewirkt ein niedrigerer Dampfdruck des Schutzpulvers die PbO-Verarmung des Sintergutes. Diese Zusammenhänge können durch das bereits 1969 von Hårdtl und Rau ermittelte PbO-Dampfdruckdiagramm des  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -Systems erklärt werden [108]. Danach besitzen Zusammensetzungen mit einem höheren Zirkoniumgehalt auch einen höheren PbO-Dampfdruck. Die Zusammenhänge werden im einzelnen in Kapitel 6.1.2 diskutiert.

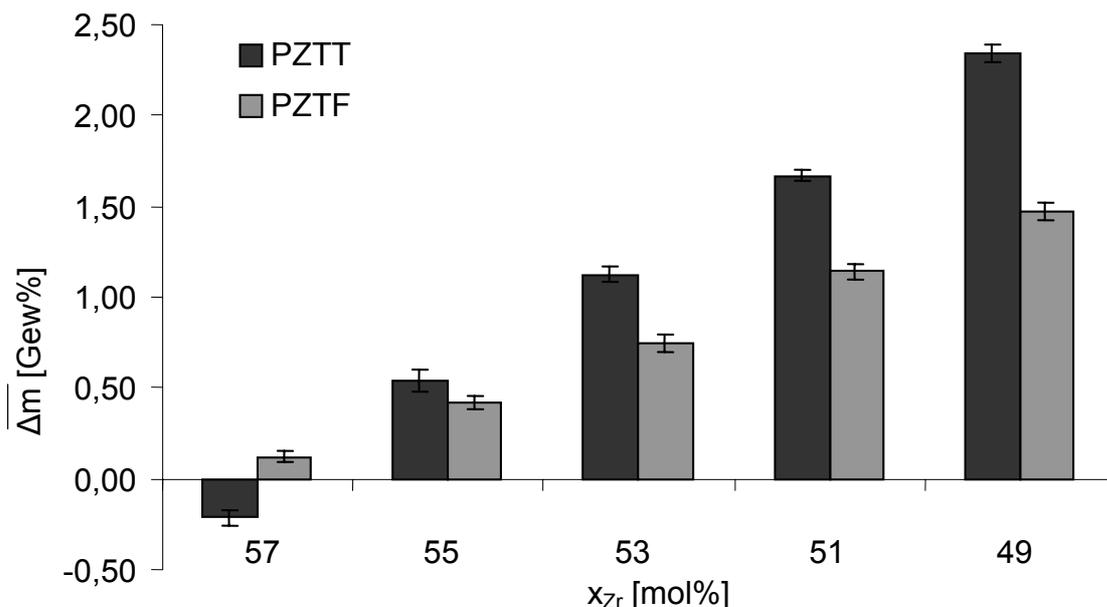


Abbildung 5.6: Mittlere Gewichtsänderung  $\bar{\Delta m}$  beim Sintern mit (PZ + Z)-Schutzpulver als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{\text{Zr}}$  bei PZTT und PZTF; Sinterparameter: PZTT (1330 °C, 2 h), PZTF (1050 °C, 1 h).

In welcher Form das aufgenommene Bleioxid in das PZT-Gefüge eingebaut wird, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingehender untersucht. Experimente von Hammer zeigen aber, dass überschüssiges PbO zur Ausbildung einer PbO-reichen Sekundärphase führt, die entweder als Korngrenzfilm oder in Form von Tripelpunkten in das PZT-Gefüge eingebaut ist [61].

Aus den Sinterexperimenten wird deutlich, dass immer dann, wenn PZT-Zusammensetzungen mit unterschiedlichem Zirkoniumgehalt unter gleicher Schutzatmosphäre gesintert werden, eine vom Zr/Ti-Verhältnis abhängige Änderung der Stöchiometrie eintritt. Selbst geringe Unterschiede im Zirkoniumgehalt führen zu signifikanten, nicht reproduzierbaren Gewichtsänderungen und modifizieren damit das Gefüge und das piezoelektrische Verhalten auf nicht kontrollierbare Weise.

Soll – wie im Rahmen dieser Arbeit – der Zusammenhang zwischen dem Zr/Ti-Verhältnis und den elektromechanischen Eigenschaften einer Additivreihe untersucht werden, muss eine ausreichende Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet sein. Dazu ist es erforderlich, eine Schutzatmosphäre aufzubauen, deren PbO-Dampfdruck dem des Sintergutes möglichst nahe kommt.

### **II. Einfluss verschiedener Schutzatmosphären**

Eine optimale Übereinstimmung zwischen dem Dampfdruck des Sintergutes und des Schutzpulvers ist gegeben, wenn zum Aufbau der Schutzatmosphäre das Sintergut selbst in Pulverform vorgelegt wird. Im Folgenden wird untersucht, ob die Gewichtsänderung beim Sintern unabhängig vom Zirkoniumgehalt ist, wenn bei optimierter Dichtigkeit des Sinteraufbaus eine ausreichende Menge an entsprechendem PZT-Schutzpulver vorgelegt wird.

Wie in Kapitel 5.1.3.3 beschrieben, werden jeweils sechs Tabletten der fünf PZTF-Keramiken gesintert; als Schutzpulver werden ca. 5,5 g des entsprechenden Sintergutes in Pulverform vorgelegt.

Abbildung 5.7 zeigt die mittlere Gewichtsänderung  $\overline{\Delta m}$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  für PZTF bei zwei verschiedenen Schutzatmosphären. Bei Verwendung von (PZ + Z)-Pulver beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit der Gewichtsänderung vom Zirkoniumgehalt des Sintergutes; das Sintergut nimmt in diesem Fall PbO aus der Dampfphase auf, da der Dampfdruck des Schutzpulvers höher ist als der Dampfdruck des Sintergutes (Kapitel 6.1.2).

Beim Sintern mit dem entsprechenden PZTF-Schutzpulver geben alle PZTF-Proben nur geringfügig PbO an die Umgebung ab. Es ist kein systematischer Zusammenhang zwischen  $\overline{\Delta m}$  und  $x_{Zr}$  erkennbar, die Gewichtsverluste der einzelnen Ansätze sind nahezu äquivalent; für die Additivreihe errechnet sich eine charakteristische mittlere Gewichtsänderung  $\overline{\Delta m}$  ( $\overline{\Delta m}_{PZTF} = -0,138 \pm 0,042$  Gew%).

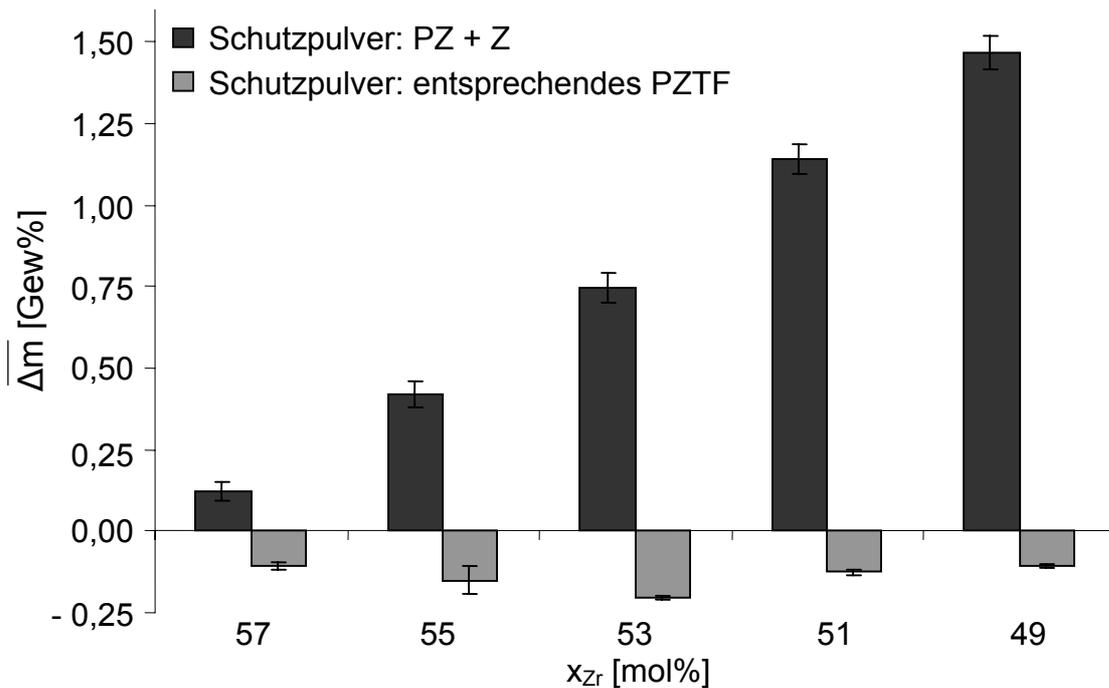


Abbildung 5.7: Mittlere Gewichtsänderung  $\overline{\Delta m}$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  für PZTF bei zwei verschiedenen Schutzatmosphären.

In Tabelle 5.10 sind die Sinterbedingungen und die mittleren Gewichtsänderungen aller vier Additivreihen zusammengefasst:

Additivreihe	$T_{\text{Sinter}}$ [°C]	$t_{\text{Sinter}}$ [h]	$\overline{\Delta m}$ [Gew%]
PZTF	1050	1	-0,139 ± 0,041
PZTW	1100	2	-0,272 ± 0,058
PLZT	1250	2	-0,668 ± 0,071
PZTT	1330	2	-0,801 ± 0,128

Tabelle 5.10: Sintern mit PZT-Schutzpulver: Sintertemperatur  $T_{\text{Sinter}}$ , Sinterzeit  $t_{\text{Sinter}}$  und mittlere Gewichtsänderung  $\overline{\Delta m}$ .

Für PLZT und PZTT ergeben sich aufgrund der deutlich höheren Sintertemperaturen (PLZT: 1250 °C; PZTT: 1330 °C) etwas größere Gewichtsverluste. Die daraus resultierende Abnahme der PbO-Konzentration und die damit verbundenen höheren Gewichtsverluste lassen sich möglicherweise reduzieren, indem man ein Schutzpulver auswählt, dessen PbO-Dampfdruck geringfügig über dem Dampfdruck des Sintergutes liegt. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass die PbO-Dampfdruckdifferenz zwischen Sintergut und Schutzpulver für alle Zr/Ti-Verhältnisse übereinstimmt.

Auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse wird postuliert, dass bei der Verwendung von PZT-Schutzpulver eine ausreichende Reproduzierbarkeit des Sinterprozesses gegeben ist und dass die elektromechanischen Eigenschaften innerhalb einer Additivreihe nicht von variierenden Gewichtsänderungen im Herstellungsprozess verfälscht werden. Entsprechend werden im Rahmen dieser Arbeit alle PZT-Keramiken mit dem entsprechenden PZT-Schutzpulver gesintert.

### III. Korrelation zwischen sinterbedingten Gewichtsverlusten und Sinterdichte

Ausgehend von Grünkörpern mit einer relativen Dichte von etwa 60 % wird eine relative Dichte  $\rho_{\text{rel}}$  der Sinterkörper von nahezu 100 % erreicht (Sintern mit PZT-Schutzpulver, Parameter Kapitel 4.1.5). Die einzelnen Werte sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Innerhalb der einzelnen Additivreihen kann kein systematischer Einfluss zwischen Zr/Ti-Verhältnis und relativer Dichte  $\rho_{\text{rel}}$  beobachtet werden. Da die ermittelten  $\rho_{\text{rel}}$ -Werte innerhalb einer Additivreihe nur geringfügig differieren, kann für jede Additivreihe eine mittlere relative Dichte  $\bar{\rho}_{\text{rel}}$  angegeben werden. Es ergeben sich Dichten zwischen 98,03 % und 99,76 % (Tabelle 5.12).

Ansatz	$\rho_{\text{rel}}$ [%]	Ansatz	$\rho_{\text{rel}}$ [%]
T1(57/43)	98,26	L1(59/41)	98,27
T2(55/45)	98,51	L2(58/42)	98,43
T3(53/47)	97,52	L3(56/44)	98,17
T4(51/49)	97,98	L4(55/45)	98,48
T5(49/51)	97,86	L5(54/46)	98,31
Ansatz	$\rho_{\text{rel}}$ [%]	Ansatz	$\rho_{\text{rel}}$ [%]
W1(57/43)	99,29	F1(57/43)	99,48
W2(55/45)	99,21	F2(55/45)	99,61
W3(53/47)	99,43	F3(53/47)	99,58
W4(51/49)	99,16	F4(51/49)	99,76
W5(49/51)	99,19	F5(49/51)	99,23

Tabelle 5.11: Relative Dichten  $\rho_{\text{rel}}$  der verschiedenen Ansätze. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils 5 – 6 Sinterproben.

Der Vergleich von  $\bar{\rho}_{\text{rel}}$  mit den gravimetrisch bestimmten mittleren Gewichtsänderungen  $\bar{\Delta m}_{\text{Sinter}}$  beim Sintern (Tabelle 5.10) zeigt Folgendes: PZTF erfährt beim Sintern den geringsten Gewichtsverlust und erreicht die höchste relative Dichte. Umgekehrt wird bei PZTT die geringste relative Dichte und der höchste mittlere Gewichtsverlust beobachtet (Tabelle 5.12).

Additivreihe	$\bar{\rho}_{\text{rel}}$ [%]	$\bar{\Delta m}_{\text{Sinter}}$ [Gew%]
PZTT	98,03 ± 0,26	-0,801
PLZT	98,33 ± 0,12	-0,668
PZTW	99,19 ± 0,20	-0,272
PZTF	99,76 ± 0,11	-0,139

Tabelle 5.12: Mittlere relative Dichte  $\bar{\rho}_{\text{rel}}$  und mittlere Gewichtsänderung beim Sintern  $\bar{\Delta m}_{\text{Sinter}}$  von PZTT, PLZT, PZTW und PZTF.

Abbildung 5.8 zeigt, dass  $\bar{\rho}_{\text{rel}}$  in sehr guter Näherung umgekehrt proportional zu  $\bar{\Delta m}_{\text{Sinter}}$  ist ( $r^2 = 0,9844$ ).

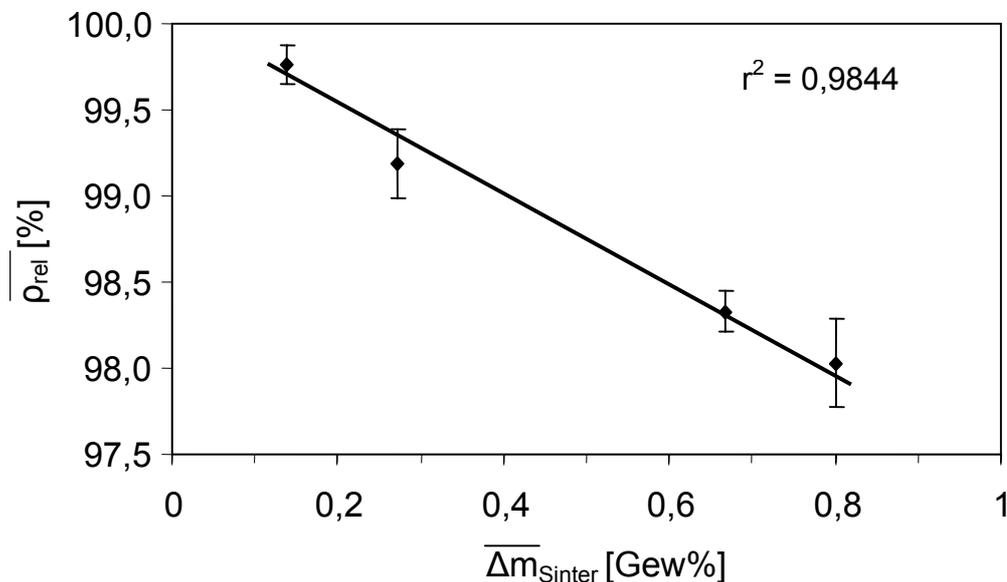


Abbildung 5.8: Mittlere relative Dichte  $\bar{\rho}_{\text{rel}}$  als Funktion des mittleren Gewichtsverlustes  $\bar{\Delta m}_{\text{Sinter}}$ .

### 5.1.4 Wechselwirkungen zwischen PZT und $\text{Al}_2\text{O}_3$

Wie in der Literatur beschrieben, werden zum Sintern von PZT-Keramiken häufig Tiegel aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet. Im Zuge der Optimierung der Sinteraufbauten wurde bei direktem Kontakt wiederholt ein Versintern zwischen Sintergut und Tiegel beobachtet.

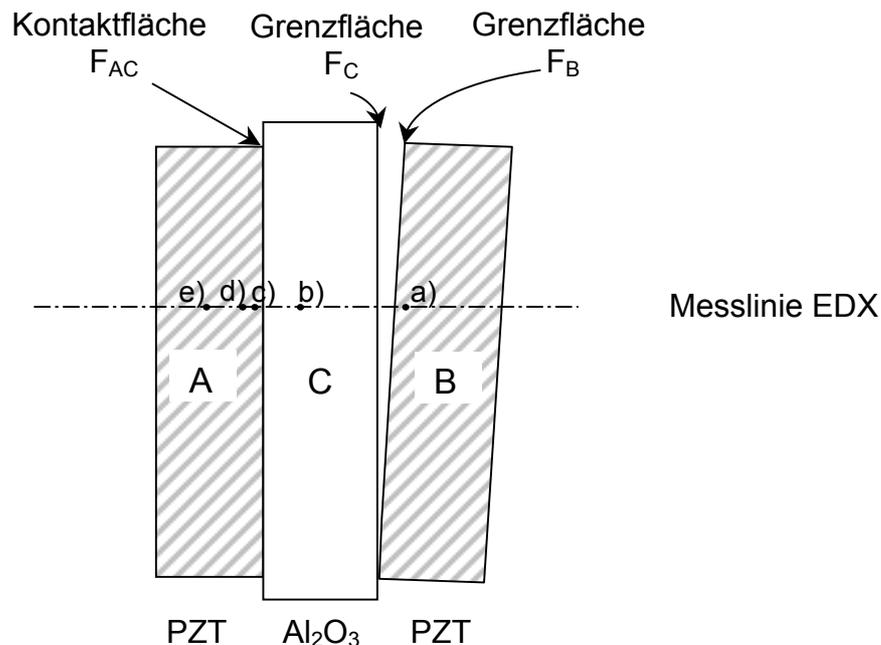


Abbildung 5.9: Diffusionsprobe zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und PZT (schematische Darstellung).

Um die Wechselwirkungen zwischen Sintergut und Tiegelmaterial näher zu untersuchen, wird eine spezielle Diffusionsprobe (Abbildung 5.9) hergestellt. Die Diffusionsprobe besteht aus zwei T5(49/51)-Grünlingen, die ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen einschließen. Zwischen Grünling A und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen C besteht direkter Kontakt (Kontaktfläche  $F_{AC}$ ), zwischen C und Grünling B ist der Kontakt durch einen keilförmigen Spalt unterbrochen. Das Sintern der Diffusionsprobe erfolgt unter Schutzatmosphäre bei einer Temperatur von 1330 °C über 2 Stunden.

#### I. Diffusionsprozesse im System PZT- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Nach dem Sintern wird die Diffusionsprobe mit einer Diamantdrahtsäge senkrecht zu den inneren Grenzflächen getrennt. Das anschließende Schleifen und Polieren erfolgt parallel zu den Grenzflächen, so dass Fehler durch präparatives Verschleppen von einzelnen Partikeln quer zu den Grenzflächen ausgeschlossen werden können.

Zusätzlich wird die Probe vor dem Bedampfen mit Kohlenstoff mehrmals in einem Ultraschallbad gereinigt.

Um die Diffusion von Elementen in den Grenzflächen nachzuweisen, wird eine qualitative energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) entlang einer Linie durchgeführt, die senkrecht zu den Diffusionsflächen verläuft. Die einzelnen Messpunkte sind in Abbildung 5.9 eingezeichnet. Die aufgenommenen EDX-Spektren sind für jeden Messpunkt in Abbildung 5.10 gezeigt.

Ergebnisse im Bereich der Kontaktfläche  $F_{AC}$ :

Die EDX-Spektren der Messpunkte b), c), d) und e) beschreiben den Bereich der Kontaktfläche  $F_{AC}$ , die durch einen direkten Kontakt zwischen T5(49/51) und  $Al_2O_3$  beim Sintern gekennzeichnet ist. Die EDX-Spektren zeigen, dass beim Sintern sowohl eine Diffusion von Al aus dem  $Al_2O_3$ -Plättchen in den T5(49/51)-Grünling, als auch eine Diffusion von Pb, Zr und Ti aus dem T5(49/51)-Grünling in das  $Al_2O_3$  stattfindet. In der Blei-Zirkonat-Titanat-Phase ist direkt im Kontaktflächenbereich eine deutliche Aluminiumanreicherung erkennbar (Abbildung 5.10 c), die mit zunehmender Entfernung von  $F_{AC}$  abnimmt (Abbildung 5.10 d). Bei einer Entfernung von 500  $\mu m$  kann der für Aluminium charakteristische Peak im EDX-Spektrum nur noch schwach nachgewiesen werden (Abbildung 5.10 e). Gleichzeitig findet man in  $Al_2O_3$  noch im Abstand von 500  $\mu m$  von  $F_{AC}$  deutliche Zirkonium-, Titan- und Bleianteile, was auf eine Diffusion der PZT-Elemente in das  $Al_2O_3$  schließen lässt (Abbildung 5.10 b). Folglich finden bei direktem Kontakt zwischen PZT und  $Al_2O_3$  während des Sinterns bidirektionale Diffusionsprozesse statt, d.h. das PZT-Sintergut wird durch eindiffundierendes Aluminium kontaminiert und gleichzeitig ändert sich die PZT-Stöchiometrie durch das Abdiffundieren von Blei, Zirkonium und Titan.

Ergebnisse im Bereich der Grenzflächen  $F_B$  und  $F_C$ :

Das EDX-Spektrum am Messpunkt a) beschreibt die Grenzflächen  $F_B$  und  $F_C$ , die durch einen Spalt voneinander getrennt sind. Da im EDX-Spektrum kein Al-Peak erkennbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass eine Diffusion von Elementen zwischen  $Al_2O_3$ -Plättchen und T5(49/51)-Grünling über einen Spalt, d.h. über die Gasphase, bei Sinterbedingungen nicht stattfindet. Gleichzeitig ist dadurch sichergestellt, dass durch die Probenpräparation keine Materialverschleppung stattgefunden hat.

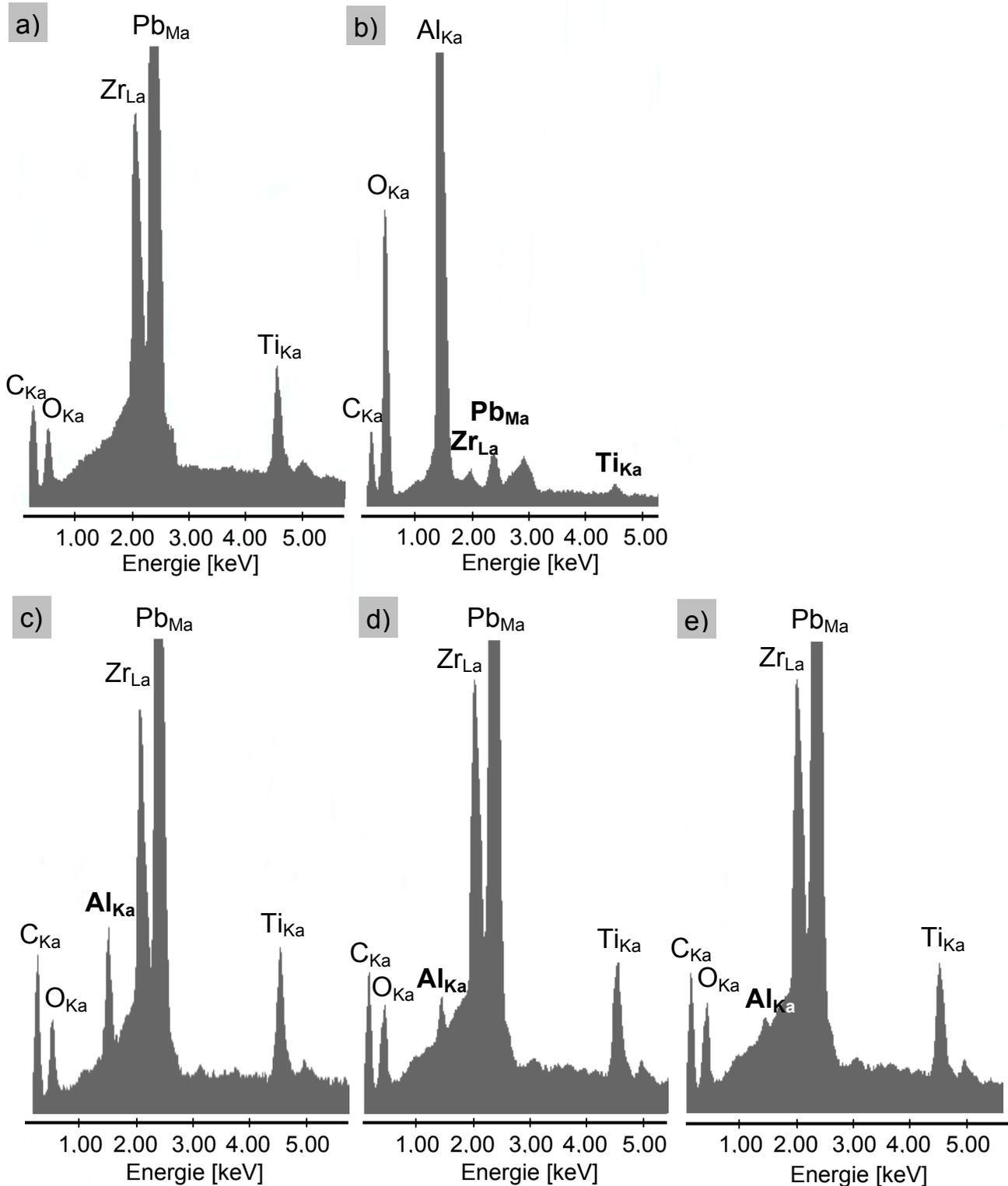


Abbildung 5.10: EDX-Spektren der Diffusionsprobe:  
 a) PZTT: kein direkter Kontakt, 30  $\mu\text{m}$  vom Spalt entfernt,  
 b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : direkter Kontakt, 500  $\mu\text{m}$  von  $F_{\text{AC}}$  entfernt.  
 c) PZTT: direkter Kontakt, 30  $\mu\text{m}$  von  $F_{\text{AC}}$  entfernt,  
 d) PZTT: direkter Kontakt, 100  $\mu\text{m}$  von  $F_{\text{AC}}$  entfernt,  
 e) PZTT: direkter Kontakt, 500  $\mu\text{m}$  von  $F_{\text{AC}}$  entfernt.

## II. Bleialuminat-Bildung

Die bei den Diffusionsprozessen entstehende Fremdphase kann rasterelektronenmikroskopisch detektiert werden. Dazu wird die Kontaktfläche keramographisch präpariert und thermisch geätzt (Kapitel 4.1.6). Auf der leicht überätzten Oberfläche findet man hexagonale Blättchen, die horizontal und vertikal auf der PZT-Oberfläche aufgewachsen sind (Abbildung 5.11).

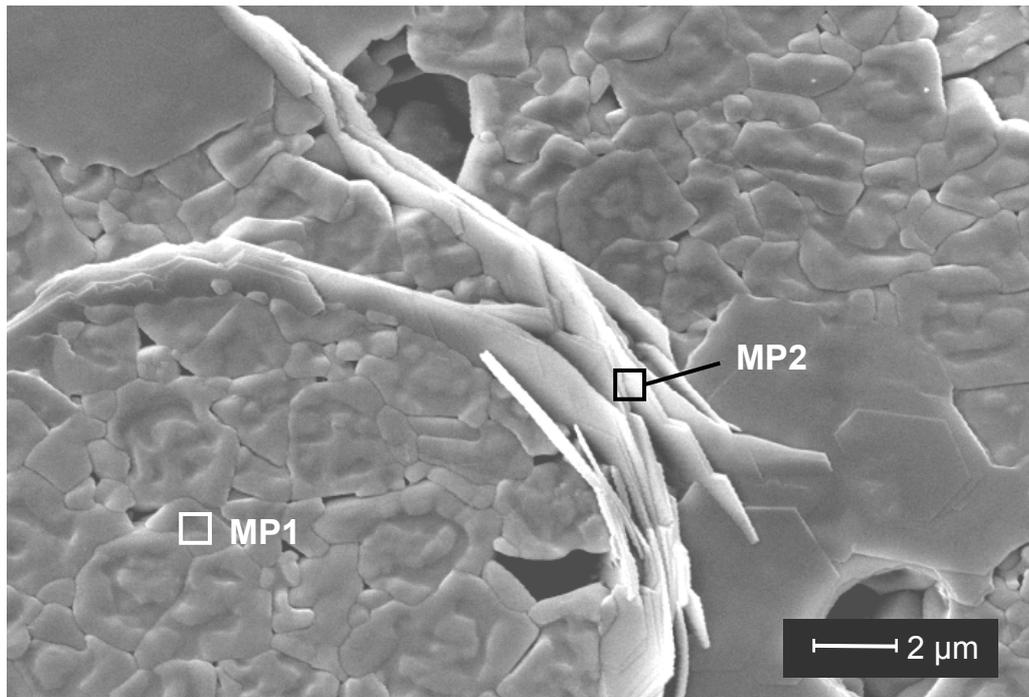


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme der Diffusionsprobe (PZT- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontaktfläche  $F_{AC}$ ) mit hexagonalen Kristalliten der durch Diffusion gebildeten Fremdphase.

EDX-Messung bestätigen die Hypothese, dass es sich bei den Blättchen um eine während des Sinterns gebildete Bleioxid-Aluminiumoxid-Phase  $x\text{PbO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$  handelt. Während bei Messungen auf dem keramischen Grundgefüge (Messposition MP1) ausschließlich Blei ( $\text{Pb}_{Ma}$ ), Zirkonium ( $\text{Zr}_{La}$ ), Titan ( $\text{Ti}_{Ka}$ ) und Tantal ( $\text{Ta}_{Ma}$ ), aber kein Aluminium gefunden werden (Abbildung 5.12 a), zeigt das EDX-Spektrum auf den hexagonalen Kristalliten (Messposition MP2) neben Blei ( $\text{Pb}_{Ma}$ ) deutliche Aluminiumanteile ( $\text{Al}_{Ka}$ ) (Abbildung 5.12 b). Aufgrund des geringen Auflösungsvermögens der EDX-Analyse wird an der Messposition MP2 neben den hexagonalen Kristalliten auch umliegendes PZT-Grundgefüge angeregt und trägt damit zur Spektrumbildung bei. Der Ti- und der Ta-Peak können daher auch dem PZT-Grundgefüge zugeordnet werden.

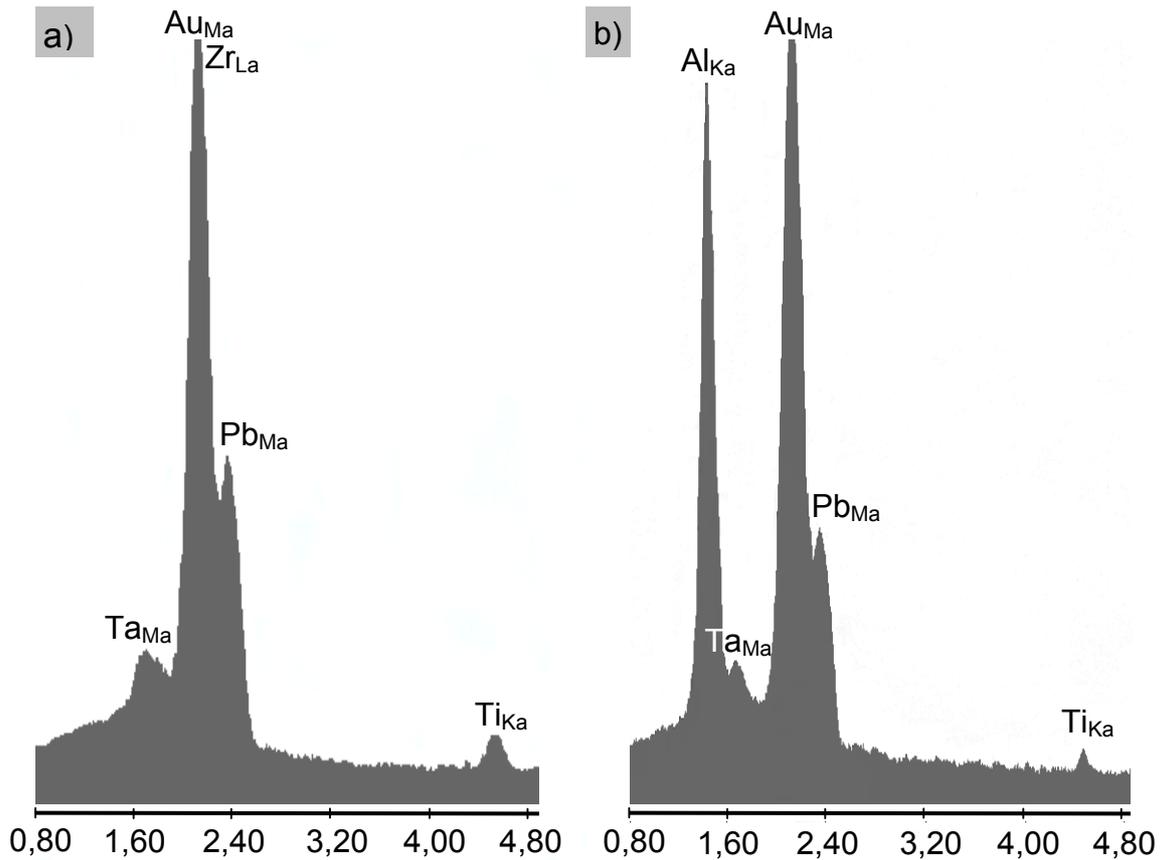


Abbildung 5.12: EDX-Spektren der PZT-Kontaktfläche. Die Reflexe Au<sub>Ma</sub> stammen von der aufgesputterten Goldschicht.  
 a) PZTT-Grundgefüge (MP1),  
 b) xPbO-yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite (MP2).

Zur Bestimmung der durch Diffusion von Aluminium in PZT entstehenden Fremdphasen wird die Kontaktfläche der T5(49/51)-Tablette durch Reflexionsmessungen röntgenographisch untersucht. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Man erkennt neben der überwiegend tetragonalen PZTT-Hauptfraktion eine Blei-Aluminium-Oxidphase PbO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS-Karten-Nr. 19-673).

Als Konsequenz aus diesen Untersuchungen wird das Sintergut zum Sintern auf Platindrahringen gelagert. Dies gewährleistet gleichzeitig, dass selbst bei mehrlagigen Probenstapeln die Ober- und Unterseite der Proben nahezu vollständig in direktem Kontakt mit der umgebenden Schutzatmosphäre stehen, wodurch eine verbesserte Homogenität des Sintergutes erreicht wird. Eine Wechselwirkung zwischen PZT und Platin wird nicht beobachtet.

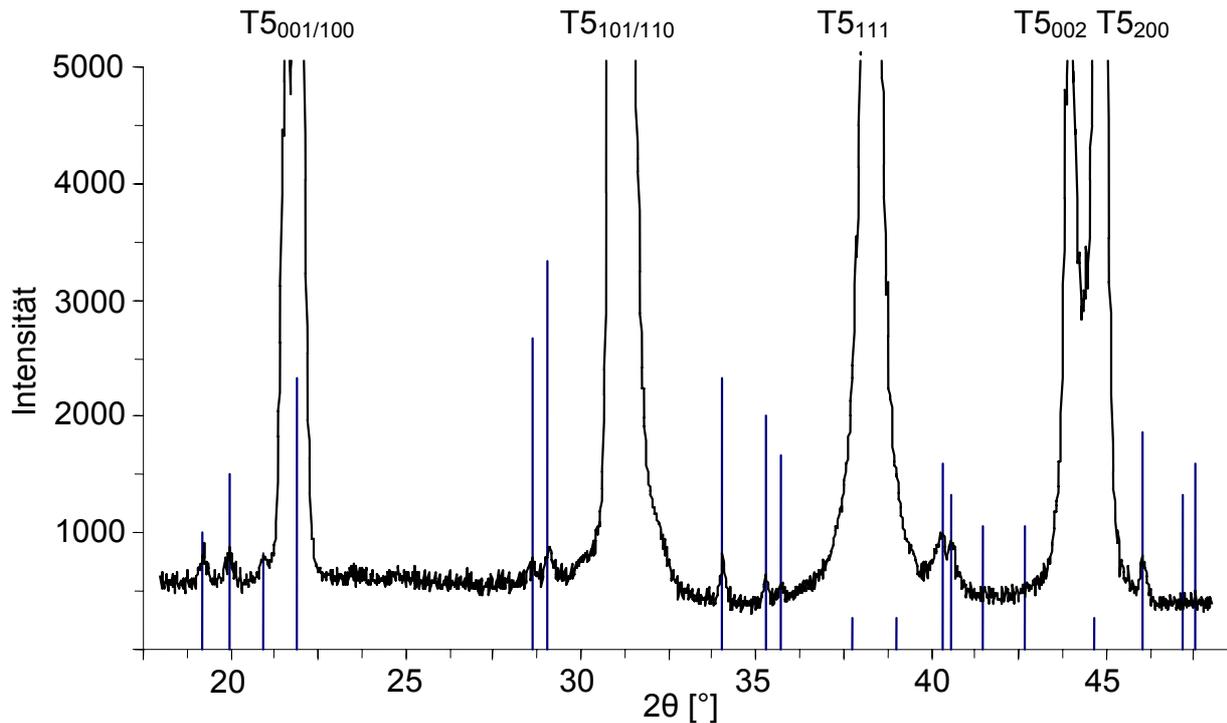
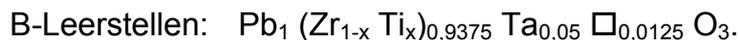


Abbildung 5.13: Diffraktogramm an der PZT-Kontaktfläche  $F_{AC}$ . Die im Diffraktogramm eingezeichneten Linien ( — ) zeigen die Lage der Reflexe, die  $PbAl_2O_4$  zugeordnet werden können (JCPDS-Nr. 19-673).

### 5.1.5 Leerstellenstruktur bei donatordotiertem PZT

Die Modifizierung von PZT durch Donatoradditive erfordert einen Ladungsausgleich zur Erhaltung der Elektroneutralität des Kristallgefüges. Ausgehend von der Hypothese, dass der Ladungsausgleich durch die Bildung von Leerstellen im Kationengitter erfolgt, werden hier zwei verschiedene Grenzfälle betrachtet: Ausschließliche Bildung von A-Leerstellen bzw. B-Leerstellen.

Die Untersuchungen der Leerstellen im Kationengitter werden mit den Pulvermischungen T2(55/45) und T4(51/49) durchgeführt. Für diese Ansätze gelten je nach Leerstellenposition folgende Summenformeln (Kapitel 4.1.1):



Für die folgende Betrachtung wird die Bezeichnung der Pulvermischungen durch die Angabe der Leerstellenposition ergänzt: T2(A), T2(B) und T4(A), T4(B).

Zur Herstellung der Proben werden jeweils drei T2(A)- und T2(B)-Proben bzw. T4(A)- und T4(B)-Proben zusammen in einem Sinteraufbau gesintert (Schutzatmosphäre: PZ+Z; 1330 °C, 2 h) und anschließend gewogen. Die Proben werden vor dem Sin-

tern intensiv getrocknet; damit ist sichergestellt, dass die Gewichtsänderung ausschließlich auf der Aufnahme bzw. Abgabe von PbO beruht.

Wie in Kapitel 5.1.3.3 gezeigt, erfahren die PZT-Grünlinge beim Sintern in einer (PZ+Z)-Schutzatmosphäre mit dem hier verwendeten Sinteraufbau prinzipiell eine vom Zr/Ti-Verhältnis abhängige mittlere Gewichtsänderung  $\overline{\Delta m}$  ( $\overline{\Delta m}_{T2(55/45)} = 0,54 \text{ Gew\%}$ ;  $\overline{\Delta m}_{T4(51/49)} = 1,67 \text{ Gew\%}$ , Tabelle 5.9). Diese systemimmanente Gewichtszunahme ist bei den in Tabelle 5.13 ausgewiesenen Gewichtsänderungen  $\Delta m_{\text{korr}}$  von den gravimetrisch ermittelten Gewichtsänderungen  $\Delta m_{\text{Gesamt}}$  abgezogen.

Die Gewichtsänderungen  $\Delta m_{\text{Gesamt}}$  und  $\Delta m_{\text{korr}}$  sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst.

Ansatz	$M_{\text{PZT}}$ [g/mol]	$m_{\text{Probe}}$ [g]	$\Delta m_{\text{Gesamt}}$ [g]	$\Delta m_{\text{korr}}$ [g]
T2(A) / Probe 1	327,199	1,2536	0,0274	0,0206
Probe 2		1,1892	0,0290	0,0226
Probe 3		1,2930	0,0302	0,0232
T4(A) / Probe 1	325,552	1,1997	0,0420	0,0220
Probe 2		1,2318	0,0423	0,0217
Probe 3		1,2173	0,0407	0,0204
T2(B) / Probe 1	331,481	1,0507	-0,0007	-0,0064
Probe 2		1,0886	-0,0015	-0,0074
Probe 3		1,1912	-0,0008	-0,0072
T4(B) / Probe 1	329,856	1,2074	0,0155	-0,0047
Probe 2		1,1830	0,0191	-0,0007
Probe 3		1,1539	0,0182	-0,0011

Tabelle 5.13: Sinterbedingte Gewichtsänderungen der Pulvermischungen mit A-Leerstellen (T2(A), T4(A)) und B-Leerstellen (T2(B), T4(B)).

$M_{\text{PZT}}$  Molmasse,  
 $m_{\text{Probe}}$  Probengewicht vor dem Sintern,  
 $\Delta m_{\text{Gesamt}}$  Gewichtsänderung beim Sintern  
 $\Delta m_{\text{korr}}$  korrigierte Gewichtsänderung beim Sintern.  
 $(\Delta m_{\text{korr}} = \Delta m_{\text{Gesamt}} - \Delta m)$

Nach der Korrektur um den Betrag der systemimmanenten Gewichtszunahme wird deutlich, dass alle Proben der Pulvermischungen T2(A) und T4(A) während des Sinterns deutlich an Gewicht zunehmen ( $\Delta m_{\text{korr}} > 0$ ), während sich das Gewicht der mit B-Leerstellen berechneten Pulvermischungen T2(B) und T4(B) nur geringfügig verändert. Eine eingehende Diskussion der Ladungskompensation bei donatordotiertem PZT erfolgt in Kapitel 6.2.1.

Ob das beim Sintern von T2(A) und T4(A) aufgenommene PbO direkt in die Pb-Leerstellen des PZT-Systems oder als Sekundärphase in das Keramikgefüge eingebaut wird, kann anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden. Grund dafür ist die relativ geringe Menge an aufgenommenem PbO (ca. 2 mol%). Für einen sicheren Nachweis dieser geringen Menge sind hochauflösende Verfahren (z.B. HR-TEM) erforderlich. Da die bleigesättigten B-Leerstellen-Pulvermischungen allerdings unter gleichen Bedingungen nahezu gewichtskonstant sintern (Tabelle 5.13) und gleichzeitig die von den A-Leerstellen-Pulvermischungen aufgenommene Menge an PbO sehr gut mit der berechneten Anzahl an A-Leerstellen korreliert (Kapitel 6.2.1), wird postuliert, dass das beim Sintern von T2(A) und T4(A) aufgenommene PbO direkt in die Pb-Leerstellen des PZT-Systems eingebaut wird. In diesem Fall erfolgt der Ladungsausgleich bei PZTT nicht durch die Bildung von Bleileerstellen, sondern im Wesentlichen durch die Ausbildung von Zr/Ti-Leerstellen.

### **5.1.6 Korrelation zwischen Gefüge und PZT-Stöchiometrie**

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen raster-elektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchungen zusammengefasst.

#### **I. Einfluss der Additive**

Der Einfluss der Additive wird an Proben mit gleichem Zr/Ti-Verhältnis untersucht. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch die REM-Aufnahmen von L4(55/45), W3(55/45), T3(55/45) und F3(55/45). Die Gefüge der vier Proben sind qualitativ identisch, signifikante Unterschiede sind nicht erkennbar. Sekundärphasen in Form von Tripelpunkten und Korngrenzphasen können selbst bei hoher Auflösung nicht detektiert werden. Bei den vorliegenden Proben ist ein gleichmäßiges Ätzverhalten des Keramikgefüges zu beobachten. Daraus kann abgeleitet werden, dass bei der hier gewählten Pulverherstellung (Attritieren, Kalzinieren, Attritieren) eine weitgehende intragranulare Homogenisierung der Zr-, Ti- und Additiven gewährleistet ist.

Die Korngrößenentwicklung wird maßgeblich durch den Dotierungsgrad und die Sinterbedingungen beeinflusst. Da die PZT-Keramiken unterschiedliche Dotierungsgrade aufweisen und die Sinterbedingungen auf die Additive abgestimmt sind (Kapitel 5.1.3.2), ist mit den vorliegenden Zusammensetzungen jedoch keine Aussage über den generellen Einfluss der Additive auf die Korngrößenentwicklung möglich.

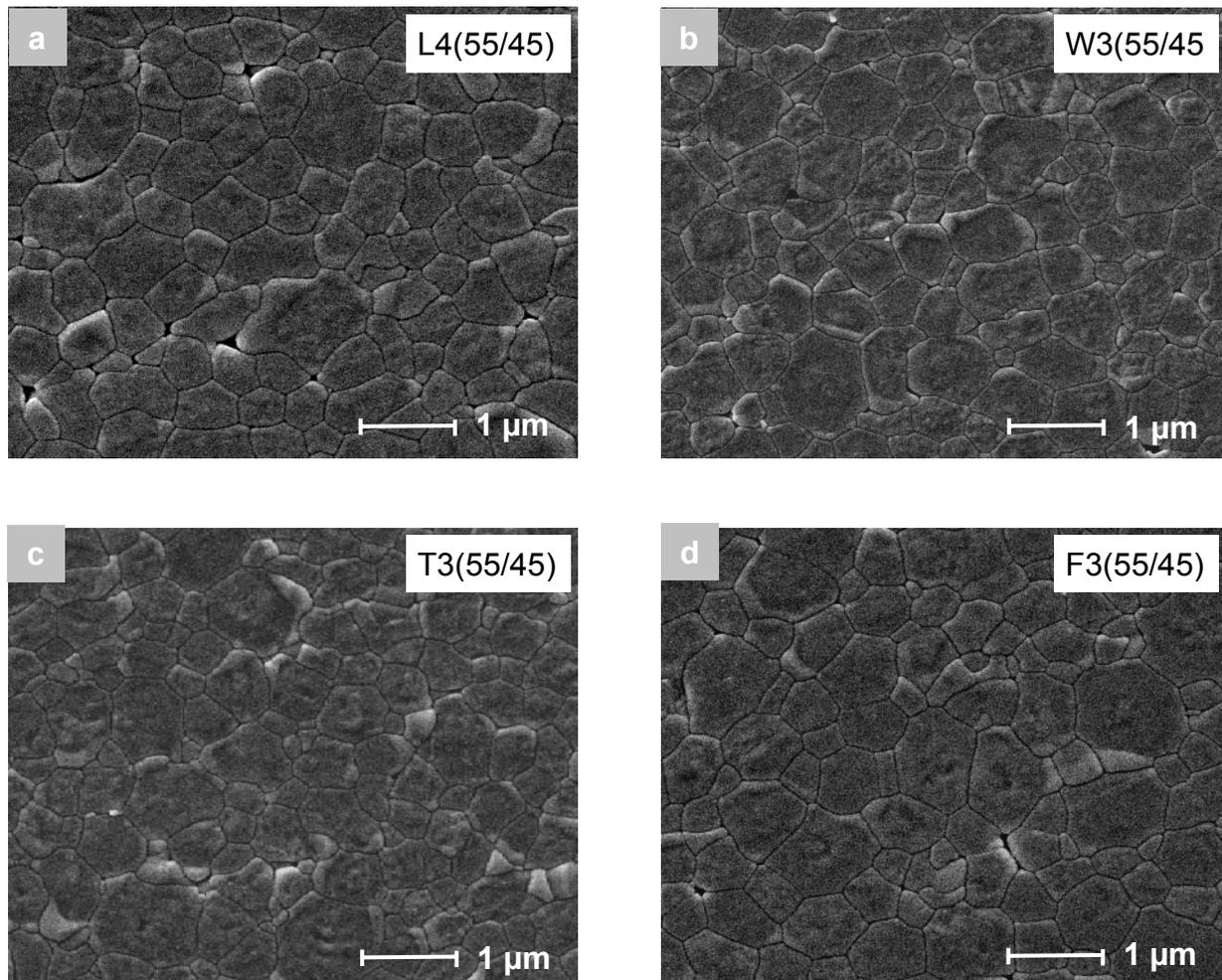


Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen von L4(55/45), W3(55/45), T3(55/45) und F3(55/45).

## II. Einfluss des Zirkoniumgehaltes

Der Einfluss des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  auf das Keramikgefüge wird durch quantitative Bildanalysen der REM-Aufnahmen bestimmt. In Abbildung 5.15 sind die mittleren Korndurchmesser  $\bar{D}$  der vier Additivreihen als Funktion von  $x_{Zr}$  dargestellt. Als Fehler wird ein Wert von 5 % angenommen.

Man erkennt, dass  $\bar{D}$  im Bereich der morphotropen Phasengrenze durch den Zirkoniumgehalt nicht signifikant beeinflusst wird; damit übereinstimmende Beobachtungen sind in der Literatur dokumentiert [49, 66, 111].

Das Keramikgefüge (z.B. die Korngröße) bestimmt maßgeblich die elektromechanischen Eigenschaften einer Piezokeramik [112]. Dabei besteht im allgemeinen ein linearer Zusammenhang zwischen der Korngröße und den piezoelektrischen Kenngrößen [9]. Da sich die Additivreihen bei der vorliegenden Arbeit hinsichtlich

ihrer mittleren Korndurchmesser nur geringfügig unterscheiden ( $1 \mu\text{m} < \bar{D} < 2 \mu\text{m}$ ), spielt der Einfluss der Korngröße bei einem Vergleich der elektromechanischen Eigenschaften verschiedener Additivreihen nur eine untergeordnete Rolle.

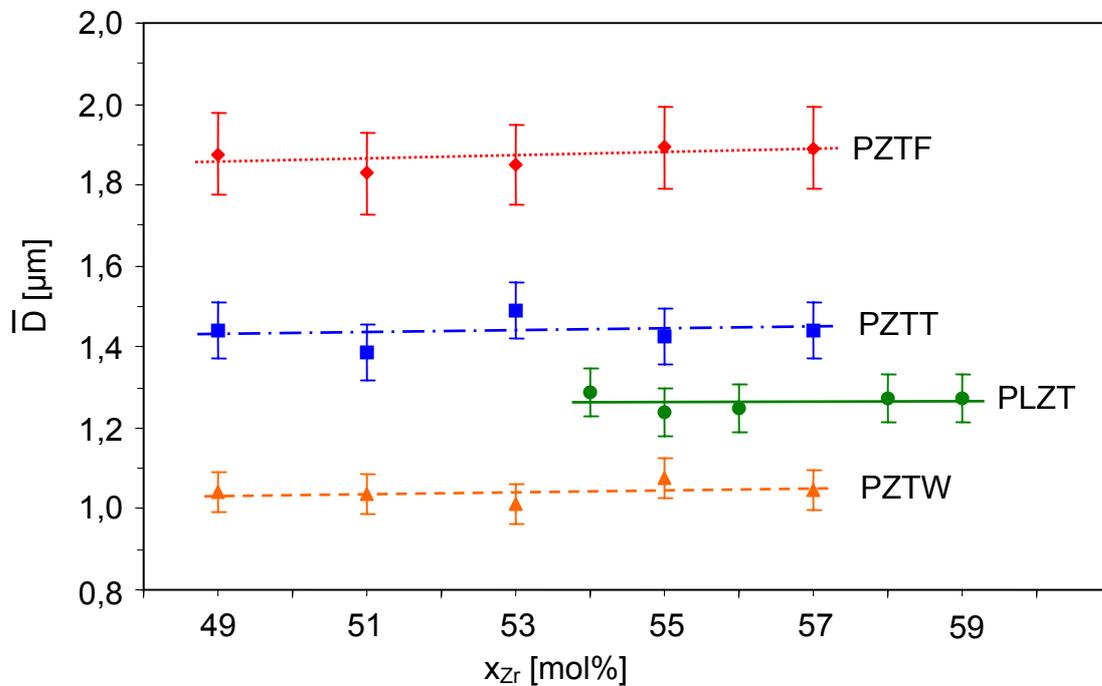


Abbildung 5.15: Mittlere Korndurchmesser  $\bar{D}$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$ .

### 5.1.7 Röntgenographische Bestimmung der morphotropen Phasengrenze

#### I. Lage der morphotropen Phasengrenze

Zur Bestimmung der morphotropen Phasengrenze (MPB) werden die tetragonalen und rhomboedrischen Phasenanteile ( $\chi_T$ ,  $\chi_R$ ) aller PZT-Zusammensetzungen röntgenographisch quantifiziert (Kapitel 4.2.5).

Die Diffraktogramme der PZTW-Keramiken mit verschiedenen Zirkoniumgehalten  $x_{Zr}$  sind in Abbildung 5.16 exemplarisch dargestellt. Bei einem Zirkoniumgehalt von 55 und 57 mol% wird ausschließlich der (002)-Reflex der rhomboedrischen Modifikation beobachtet. Bei 53 mol% liegen die rhomboedrische und die tetragonale Phase gleichzeitig vor. Bei einer weiteren Reduzierung des Zirkoniumgehaltes verschwindet der Beugungsreflex der rhomboedrischen Phase, während die Intensität der (002)- und (200)-Reflexe der tetragonalen Phase kontinuierlich zunimmt.

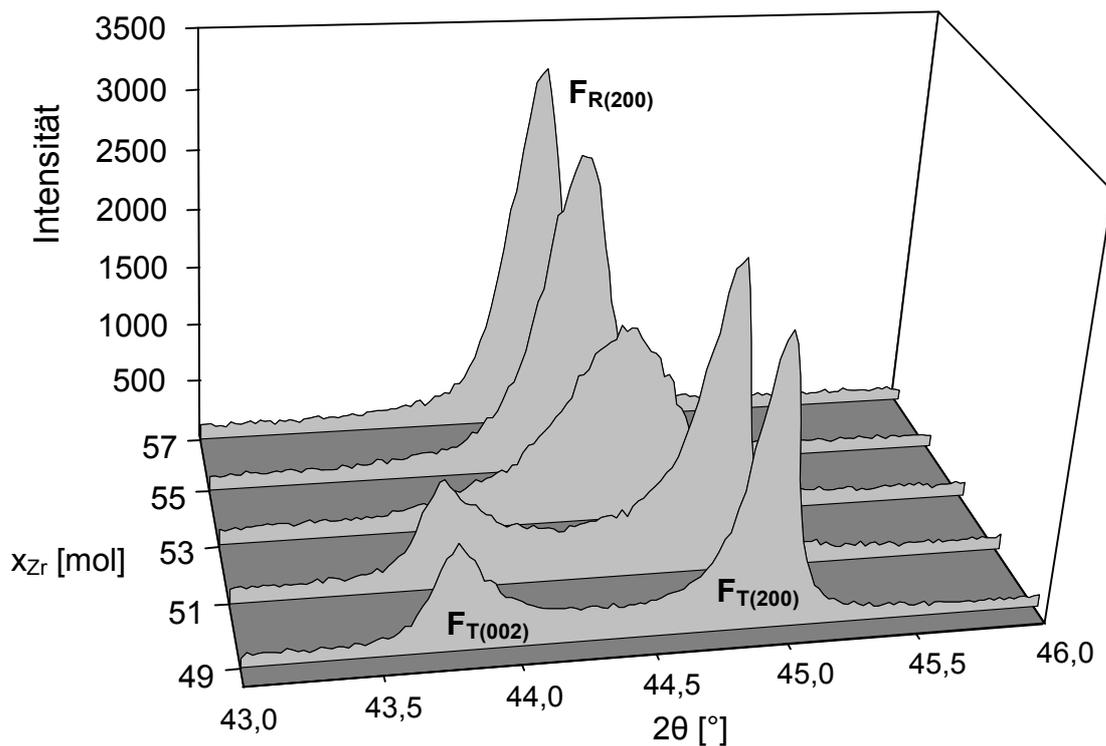


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktogramme von PZTW mit unterschiedlichem Zirkoniumgehalt  $x_{Zr}$ .

In Tabelle 5.14 sind die mittels der Lorentz-Funktion berechneten Integralintensitäten  $I$  der rhomboedrischen (002)-Reflexe und der tetragonalen (200)- und (002)-Reflexe sowie die nach Gleichung 4.8 und 4.9 berechneten Anteile der tetragonalen und rhomboedrischen Phasen ( $\chi_T$ ,  $\chi_R$ ) aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PZT-Keramiken zusammengefasst.

In Abbildung 5.17 sind die tetragonalen Phasenanteile  $\chi_T$  und rhomboedrischen Phasenanteile  $\chi_R$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  dargestellt. Der Schnittpunkt der beiden Kurvenverläufe markiert die Zusammensetzung, bei der die beiden Phasen zu gleichen Teilen vorliegen und markiert die Lage der MPB. Diese liegt für PLZT bei  $x_{Zr} = 56 \text{ mol\%}$ , für PZTW bei  $x_{Zr} = 53 \text{ mol\%}$ , für PZTT bei  $x_{Zr} = 51 \text{ mol\%}$  und für PZTF bei  $53 \text{ mol\%} < x_{Zr} < 54 \text{ mol\%}$ .

Ansatz	$I_{T(002)}$	$I_{R(200)}$	$I_{T(200)}$	$\chi_T$ [%]	$\chi_R$ [%]
L1(59/41)	---	668,51	---	0	100,0
L2(58/42)	---	810,14	---	0	100,0
L3(56/44)	181,24	493,65	352,02	51,9	48,1
L4(55/45)	158,56	396,12	323,12	63,1	36,9
L5(54/46)	136,27	278,27	292,49	72,2	27,8
T1(57/43)	31,31	731,74	77,86	3,0	97,0
T2(55/45)	18,90	462,04	58,54	7,9	92,1
T3(53/47)	52,48	550,49	97,58	21,4	78,6
T4(51/49)	133,57	352,26	282,96	54,2	45,8
T5(49/51)	248,94	73,98	501,31	96,1	3,9
W1(57/43)	---	896,82	---	0	100,0
W2(55/45)	---	995,72	---	0	100,0
W3(53/47)	158,19	492,26	288,98	47,6	52,4
W4(51/49)	226,96	147,62	498,91	83,1	16,9
W5(49/51)	203,83	60,94	577,00	92,8	7,2
F1(57/43)	---	765,24	---	0	100,0
F2(55/45)	---	876,63	---	0	100,0
F3(53/47)	153,48	166,76	353,79	75,3	24,7
F4(51/49)	265,38	---	507,36	100,0	0
F5(49/51)	284,96	---	632,01	100,0	0

Tabelle 5.14: Integralintensitäten  $I_{T(002)}$ ,  $I_{R(200)}$ ,  $I_{T(200)}$ , tetragonale und rhomboedrische Phasenanteile ( $\chi_T$ ,  $\chi_R$ ) aller untersuchten PZT-Keramiken.

Für die MPB von undotiertem, nach dem MO-Verfahren hergestellten PZT wird in der Literatur ein Zirkoniumgehalt  $x_{Zr}$  von 53 mol% angegeben [46, 61, 66]. Unter Einbeziehung dieses Wertes kann der Einfluss der Additive auf die Lage der MPB wie folgt beschrieben werden: Während eine Modifizierung mit 2,5 mol% Wolfram bzw. 1 mol% Eisen die Lage der MPB nur unwesentlich beeinflusst, bedingt der Zusatz von 5 mol% Lanthan eine Verschiebung der MPB zu einem höheren Zirkoniumgehalt (56 mol%). Dagegen verschiebt sich die MPB bei einer Dotierung mit 5 mol% Tantal zu einem niedrigeren Zirkoniumgehalt (51 mol%). Ein analoges Verhalten wurde auch von Hammer [61] und Pferner [66] beobachtet.

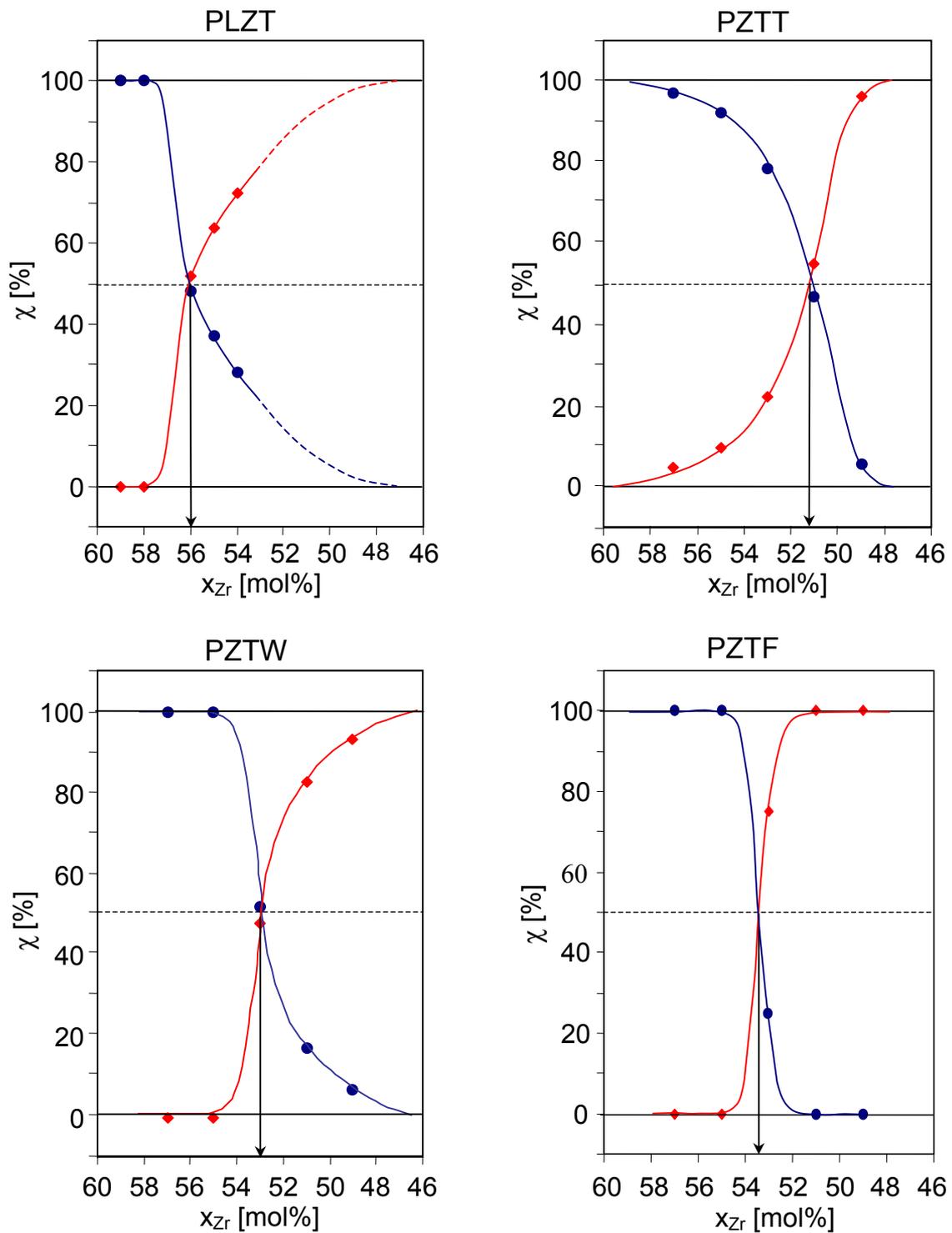


Abbildung 5.17: Rhomboedrische ( $\chi_R$ ) und tetragonale ( $\chi_T$ ) Phasenanteile von PLZT, PZTT, PZTW und PZTF als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$ . Die gestrichelte Linie markiert die MPB.

—●—  $\chi_R$       —◆—  $\chi_T$

## II. Breite des Koexistenzbereiches

Die Breite des Koexistenzbereiches  $\Psi_{\text{koex}}$  der beiden ferroelektrischen Phasen errechnet sich aus der Differenz des maximalen Zirkoniumgehaltes der rein rhomboedrischen Phase ( $x_{\text{Zr,max}}^{\text{R}}$ ) und des minimalen Zirkoniumgehaltes der rein tetragonalen Phase ( $x_{\text{Zr,min}}^{\text{T}}$ ):

$$\Psi_{\text{koex}} = x_{\text{Zr,max}}^{\text{R}} - x_{\text{Zr,min}}^{\text{T}}$$

Die Koexistenzbereiche der einzelnen Additivreihen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Breite signifikant (Tabelle 5.15).

Additivreihe	Lage der MPB [mol% Zr]	$\Psi_{\text{koex}}$ [mol%]	$T_{\text{Sinter}}$ [°C] / $t_{\text{Sinter}}$ [h]
PZTT	51	11	1330 / 2
PLZT	56	$\geq 10$	1250 / 2
PZTW	53	8	1100 / 2
PZTF	53 – 54	4	1050 / 1

Tabelle 5.15: Lage der MPB, Breite der Koexistenzbereiche  $\Psi_{\text{koex}}$  und additivreihenspezifische Sinterparameter (Sintertemperatur  $T_{\text{Sinter}}$ , Sinterzeit  $t_{\text{Sinter}}$ ) für PLZT, PZTT, PZTW und PZTF.

Die Extrapolation der  $\chi_{\text{T}}$ - und  $\chi_{\text{R}}$ -Werte auf einen Phasenanteil von 0 % bzw. 100 % ergibt für donatordotiertes PZT einen vergleichsweise breiten Koexistenzbereich (PLZT:  $\Psi_{\text{koex}} \geq 10$  mol%; PZTT:  $\Psi_{\text{koex}} = 11$  mol%; PZTW:  $\Psi_{\text{koex}} = 8$  mol%), während akzeptordotiertes PZTF einen signifikant schmäleren Koexistenzbereich aufweist (PZTF:  $\Psi_{\text{koex}} = 4$  mol%). Für PLZT kann anhand der vorliegenden Zusammensetzungen lediglich eine Mindestbreite des Koexistenzbereiches angegeben werden (Abbildung 5.17).

Eine eingehende Diskussion zur Breite des Koexistenzbereiches erfolgt in Kapitel 6.2.2.

## 5.2 Kleinsignalverhalten von akzeptor- und donatordotiertem PZT

### 5.2.1 Dielektrizitätszahl

In Tabelle 5.16 sind die kapazitiv ermittelten Dielektrizitätszahlen  $\epsilon_r$  aller untersuchten PZT-Keramiken im unpolarisierten und polarisierten Zustand zusammengefasst:

Ansatz	$\epsilon_r$ , unpolarisiert	$\epsilon_r$ , polarisiert	$k_p$ [%]	$T_c$ [°C]
L1(59/41)	1524 ± 42	1275 ± 35	51,49 ± 0,14	229 ± 2
L2(58/42)	1574 ± 51	1351 ± 44	54,55 ± 1,13	234 ± 2
L3(56/44)	1761 ± 64	2004 ± 73	59,38 ± 0,51	242 ± 2
L4(55/45)	1839 ± 60	2511 ± 81	61,31 ± 0,74	247 ± 2
L5(54/46)	1930 ± 65	2619 ± 88	60,12 ± 0,47	252 ± 2
T1(57/43)	1053 ± 29	930 ± 45	46,06 ± 1,59	298 ± 2
T2(55/45)	1162 ± 44	1002 ± 39	51,23 ± 0,49	302 ± 2
T3(53/47)	1188 ± 36	1138 ± 36	54,62 ± 1,20	309 ± 2
T4(51/49)	1336 ± 44	1530 ± 48	56,25 ± 0,44	314 ± 2
T5(49/51)	1317 ± 31	1629 ± 59	52,77 ± 0,90	321 ± 2
W1(57/43)	838 ± 29	581 ± 20	50,59 ± 0,73	327 ± 2
W2(55/45)	948 ± 31	717 ± 24	53,83 ± 0,45	344 ± 2
W3(53/47)	1131 ± 33	989 ± 31	61,38 ± 0,65	353 ± 2
W4(51/49)	1289 ± 40	1700 ± 49	60,99 ± 1,04	352 ± 2
W5(49/51)	1082 ± 45	1256 ± 51	53,11 ± 0,22	348 ± 2
F1(57/43)	598 ± 27	414 ± 16	47,25 ± 1,12	-----
F2(55/45)	694 ± 23	436 ± 19	48,25 ± 0,79	-----
F3(53/47)	899 ± 39	530 ± 19	52,64 ± 1,12	-----
F4(51/49)	986 ± 52	1103 ± 38	57,16 ± 0,10	-----
F5(49/51)	864 ± 53	944 ± 42	47,29 ± 1,12	-----

Tabelle 5.16: Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  vor und nach der Polung (bei 1 kHz), planarer Kopplungsfaktor  $k_p$  und Curiepunkt  $T_c$  aller PLZT-, PZTT-, PZTW und PZTF-Keramiken.

$\epsilon_r$ ,  $k_p$ : Mittelwerte aus drei Einzelmessungen, die Abweichungen erfassen die Messfehler der elektrischen Größen und der Probengeometrie.

Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen eine qualitative Betrachtung der Zusammenhänge zwischen  $\epsilon_r$  und dem Zirkoniumgehalt  $x_{Zr}$ . Sowohl bei polarisierten als auch bei unpolarisierten Proben nehmen die  $\epsilon_r$ -Werte bei allen Additivreihen – ausgehend von den zirkoniumreichen PZT-Modifikationen – mit abnehmendem  $x_{Zr}$  zu-

nächst zu (Abbildung 5.18). Bei PZTW und PZTF durchläuft  $\epsilon_r(x_{Zr})$  ein Maximum. Diese Maxima liegen im Koexistenzbereich der tetragonalen und rhomboedrischen Phase, treten aber nicht bei einer Gleichverteilung von rhomboedrischer und tetragonaler Phase auf, sondern bei einem Zirkoniumgehalt, bei dem der tetragonale Phasenanteil überwiegt. Ein entsprechendes Verhalten wird auch von Jaffe beschrieben [20]. Auch für PLZT und PZTT zeichnet sich ein analoger Funktionsverlauf ab; die exakte Lage der Maxima kann aber anhand der vorliegenden Zusammensetzungen nicht bestimmt werden.

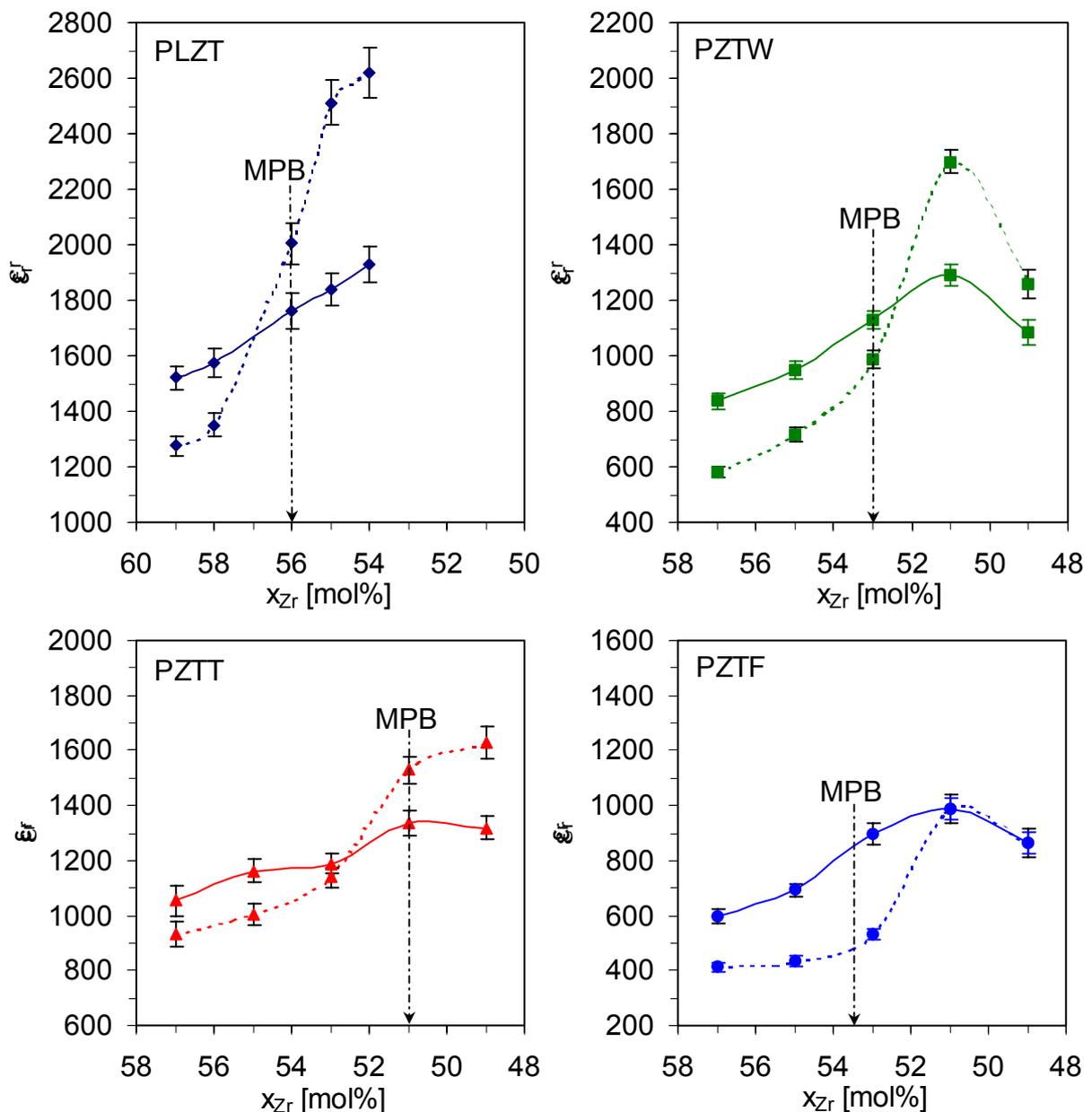


Abbildung 5.18: Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  für PLZT, PZTT, PZTW und PZTF.

— vor der Polarisierung - - - nach der Polarisierung.

Bei allen untersuchten Zusammensetzungen mit überwiegend rhomboedrischer Kristallstruktur führt die Polung zu einer Erniedrigung von  $\epsilon_r$ . Dagegen wird bei PZT-Keramiken mit überwiegend tetragonalem bzw. rein tetragonalem Gefüge durch die Polung eine Erhöhung von  $\epsilon_r$  erreicht. Damit ergibt sich für  $\epsilon_{r,\text{unpolarisiert}}(x_{\text{Zr}})$  ein flacherer Kurvenverlauf als für  $\epsilon_{r,\text{polarisiert}}(x_{\text{Zr}})$  (Abbildung 5.18). Ein analoges Verhalten wurde unter anderem von Eckstein auch bei undotiertem PZT beobachtet [49, 113, 114].

Eine vergleichende Betrachtung des Additiveinflusses auf  $\epsilon_r$  kann anhand der vorliegenden Daten nicht durchgeführt werden, da sich die Additivreihen in ihrem Dotierungsgrad unterscheiden und dieser die elektromechanischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst [61, 68].

### 5.2.2 Planarer Kopplungsfaktor

In Tabelle 5.16 sind die 60 Minuten nach dem Polungsprozess impedanzspektroskopisch ermittelten Werte der planaren Kopplungsfaktoren  $k_p$  zusammengefasst.

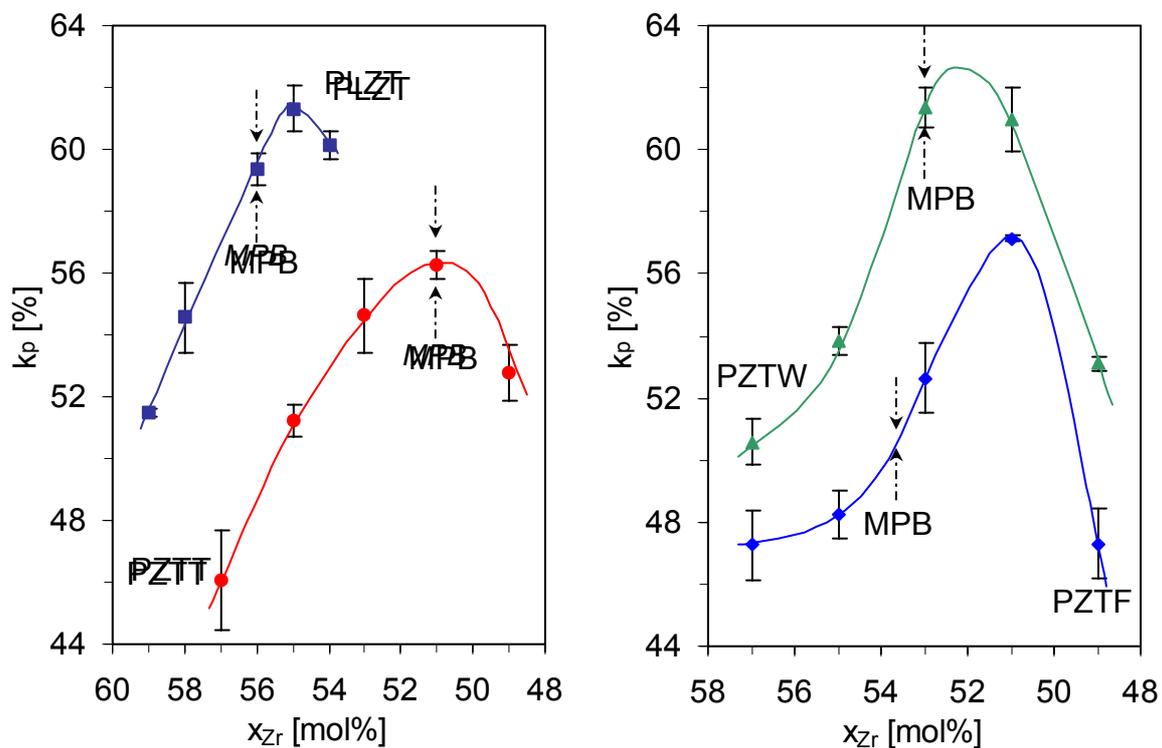


Abbildung 5.19: Planarer Kopplungsfaktor  $k_p$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{\text{Zr}}$  von PLZT, PZTT, PZTW und PZTF

Werden die  $k_p$ -Werte als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{\text{Zr}}$  dargestellt, beobachtet man im Koexistenzbereich der tetragonalen und rhomboedrischen Phase, dass  $k_p$  bei

allen Additivreihen ein Maximum durchläuft (Abbildung 5.19). Analog zur Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  erreicht  $k_p$  seine Maximalwerte nicht bei einer Gleichverteilung von rhomboedrischer und tetragonaler Phase, sondern bei einem  $x_{Zr}$ , bei dem der tetragonale Phasenanteil  $\chi_T$  überwiegt. Dieses Verhalten wird in der Literatur ausführlich diskutiert [20].

Der Kopplungsfaktor  $k_p$  stellt ein Maß für die Umsetzung von elektrischer in mechanische Energie und umgekehrt dar. Entsprechend lassen die hohen  $k_p$ -Werte von donatordotiertem PLZT und PZTW ( $k_{p,max} = 61 \%$ ) auf eine gute Reorientierungspolarisierbarkeit schließen [115].

Für das ebenfalls donatordotierte PZTT wird ein signifikant kleinerer Kopplungsfaktor ( $k_{p,max} = 56 \%$ ) gemessen, der größenordnungsmäßig dem von akzeptordotierten PZTF-Keramiken ( $k_{p,max} = 57 \%$ ) entspricht.

### 5.2.3 Curiepunkt

Für die Temperaturabhängigkeit  $\epsilon_r(T)$  ergeben sich bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten donatordotierten Keramiken PLZT, PZTT und PZTW kongruente Kurvenverläufe. Die aus den Maxima der Abkühlkurven bestimmten Curiepunkte  $T_C$  sind in Tabelle 5.16 aufgelistet. In Abbildung 5.20 sind exemplarisch  $\epsilon_r(T)$ -Messungen für die fünf PLZT-Keramiken dargestellt.

Alle  $\epsilon_r(T)$ -Kurven zeigen ein deutliches Maximum, das beim Aufheizvorgang stets bei einer höheren Temperatur als beim Abkühlen liegt; die Temperaturverschiebung beträgt ca.  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Betrachtet man den Curiepunkt  $T_C$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$ , beobachtet man für PLZT und PZTT das in der Literatur allgemein beschriebene Verhalten, dass  $T_C$  mit abnehmendem  $x_{Zr}$  linear ansteigt; dagegen ergibt sich für PZTW ein nichtlinearer Verlauf mit einem Maximum bei  $x_{Zr} = 53 \text{ mol\%}$  (Abbildung 5.21).

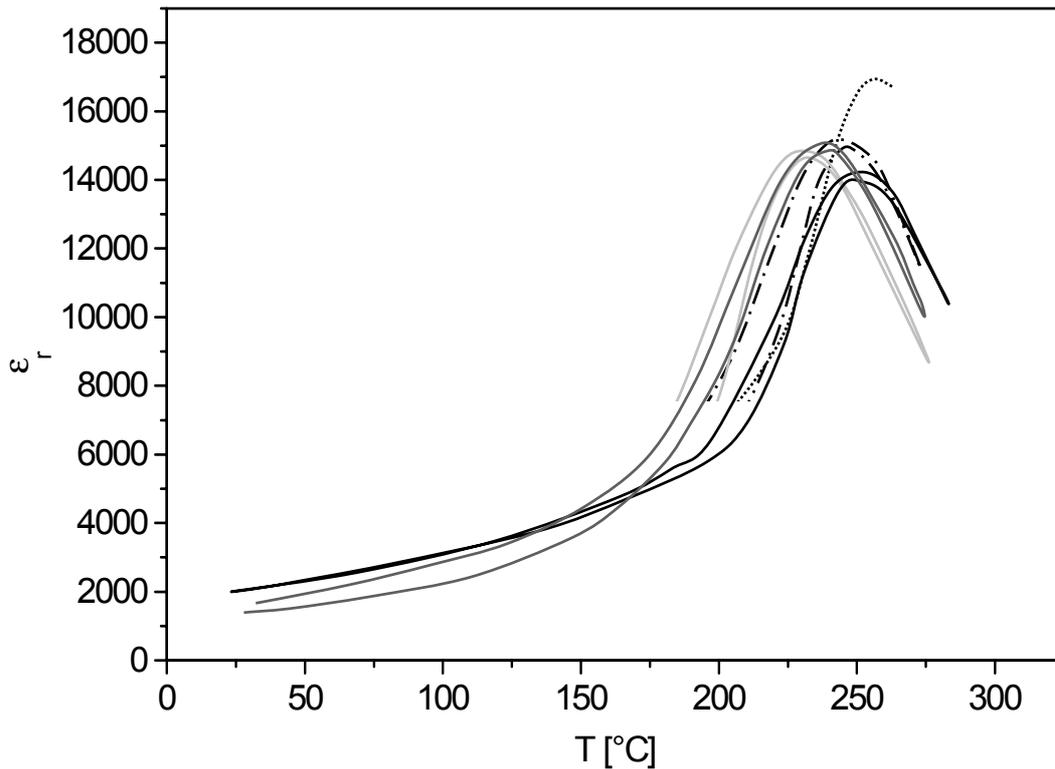


Abbildung 5.20: Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  als Funktion der Temperatur  $T$  von allen PLZT-Keramiken.

- L1(59/41),  $T_c = 229$  °C,
- L2(58/42),  $T_c = 234$  °C,
- · - L3(56/44),  $T_c = 242$  °C,
- L4(55/45),  $T_c = 247$  °C,
- ..... L5(54/46),  $T_c = 252$  °C.

Der Einfluss der Donatoradditive auf  $T_c$  wird deutlich, wenn man die Messwerte von PLZT, PZTT, PZTW mit Literaturwerten für undotiertes PZT [73] vergleicht (Abbildung 5.21). Die Curiepunkte der donatordotierten PZT-Keramiken sind – unabhängig vom Zirkoniumgehalt – stets niedriger als von undotiertem PZT; bei PLZT ist dieser Effekt am deutlichsten ausgeprägt. Diese Absenkung wird von Heywang und Schöfer mit der Unterbrechung der (Zr/Ti)–O–Polarisationsketten erklärt, die auf die Bildung von Zr/Ti-Leerstellen zurückzuführen ist [116].

Der Einfluss der Akzeptoradditive auf  $T_c$  wurde ebenfalls untersucht. Die PZTF-Proben erfahren während der Messung eine irreversible Farbänderung von graubraun nach hellgelb. In Analogie zu Miller und Glower, die einen entsprechenden Effekt bei  $Nb_2O_5$ -dotiertem PZT beobachtet haben, kann man diese Farbänderung auf die Aufnahme von Sauerstoff zurückführen [117]. Die Messungen an PZTF-Proben müssten folglich unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden; dies ist mit der vorliegenden Messapparatur nicht möglich. Aus dem vorliegenden Datenmaterial

sind daher keine relevanten Aussagen über das  $\epsilon_r(T)$ -Verhalten von PZTF-Keramiken möglich.

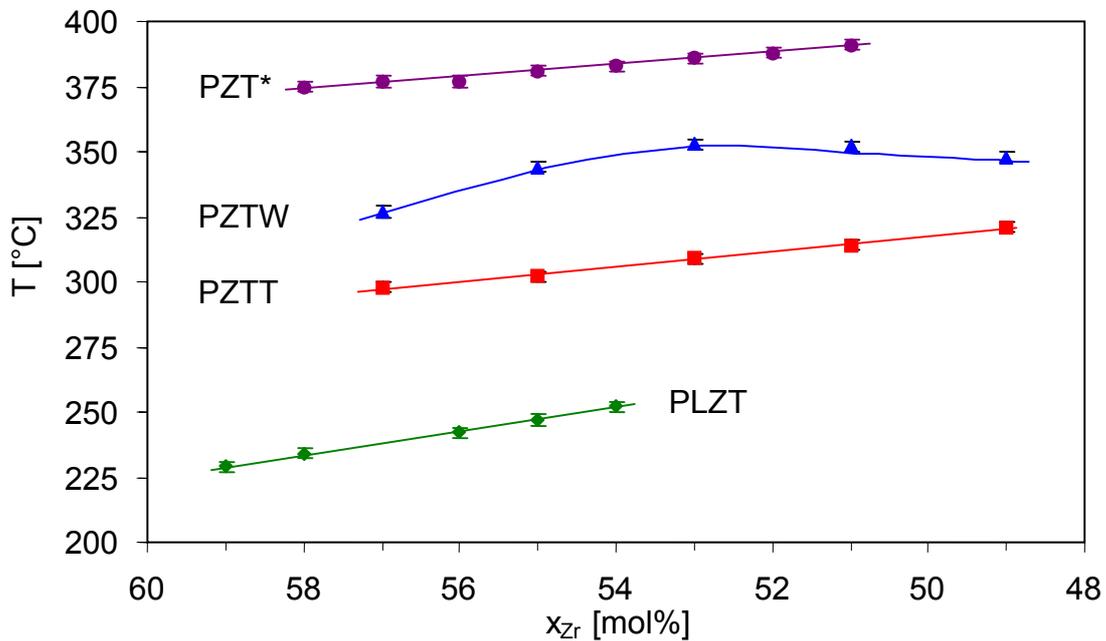


Abbildung 5.21: Curiepunkt  $T_C$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  von PLZT, PZTT, PZTW im Vergleich zu Literaturwerten von undotiertem PZT [73].

### 5.3 Makroskopisches und mikroskopisches Großsignalverhalten von akzeptor- und donatordotiertem PZT

Das Dehnungsverhalten der PZT-Keramiken unter dem Einfluss von großen elektrischen Feldern wird im Rahmen dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Methoden untersucht (Kapitel 4.3.4).

Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen wird bei der Auswertung aller Dehnungskurven eine Normierung vorgenommen, indem die kleinste gemessene Ausdehnung der Keramik als Dehnungsnullwert definiert wird (Abbildung 5.22).

Die Auswertung der Dehnungsmessungen konzentriert sich auf die folgenden, für einen Einsatz als Aktormaterialien wichtigen Parameter: Die bei bipolarer Ansteuerung maximal erreichbare Dehnung  $S_{max}$  ( $E = E_{max}$ ), die normierte remanente Dehnung  $S_{rem}^n$  ( $E = 0$  V/mm), sowie die bei unipolarem Betrieb erzeugte reversible Dehnung  $S_{rev} = S_{max} - S_{rem}^n$ . Des Weiteren wird der Einfluss verschiedener Parameter auf die für die Aktoransteuerung wichtige Koerzitivfeldstärke  $E_c$  untersucht.

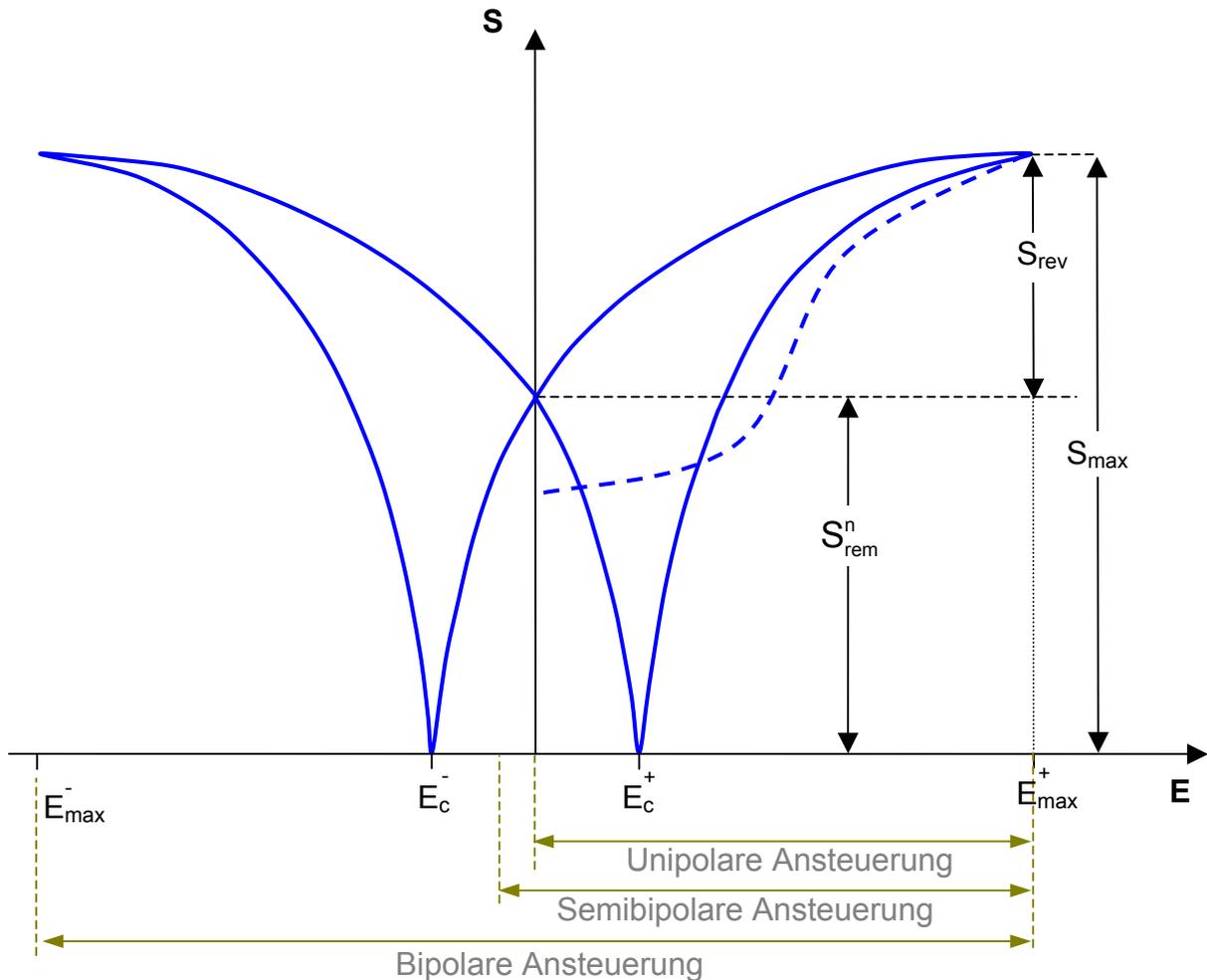


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung des ferroelektrischen Dehnungsverhaltens in normierter Form; Dehnung  $S$  als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$ .  
gestrichelter Kurvenast: Erstansteuerung (Neukurve).

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen die Zusammenhänge zwischen dem Dehnungsverhalten und der Zusammensetzung der PZT-Mischkristallphase (Einfluss der Additive und des Zirkoniumgehaltes).

### 5.3.1 Makroskopisches Großsignalverhalten – Induktive Messungen

#### 5.3.1.1 Asymmetrisches Dehnungsverhalten

Bei den bipolaren Messungen wird sowohl bei akzeptor- als auch donatordotierten Proben häufig eine Asymmetrie zwischen positivem und negativem Kurvenast beobachtet. Abbildung 5.23 zeigt exemplarisch die Asymmetrie der  $S(E)$ -Kurven von W5(49/51) in Abhängigkeit von der Erstansteuerung.

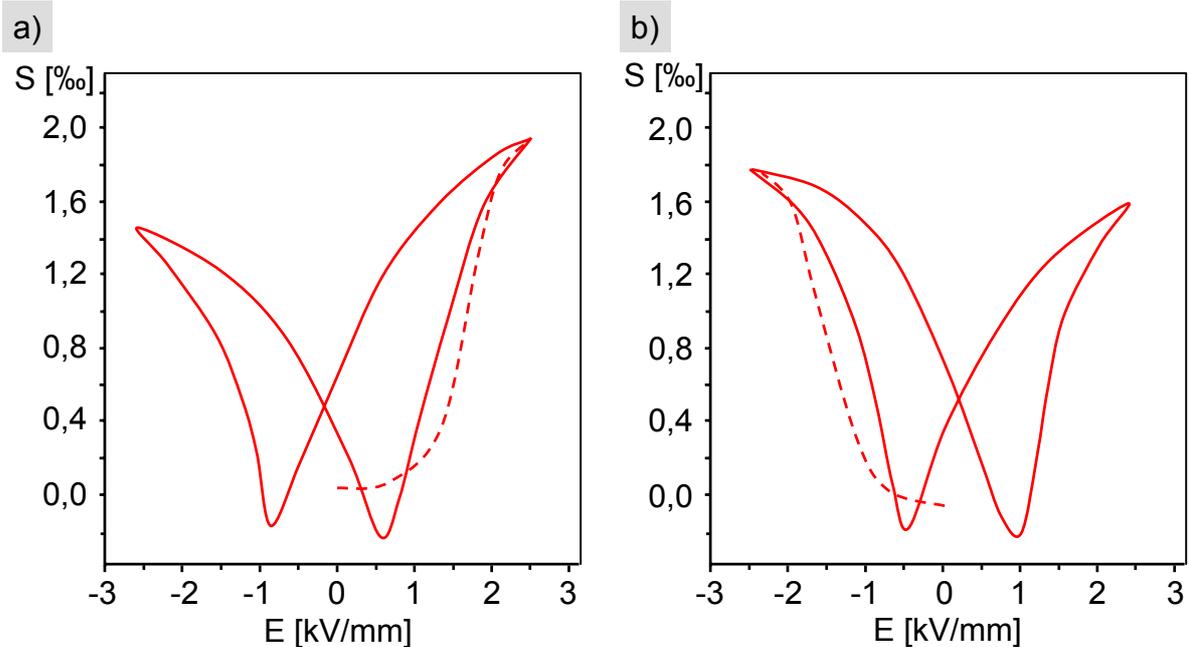


Abbildung 5.23: Asymmetrischer  $S(E)$ -Kurvenverlauf bei bipolarer Ansteuerung von W5(49/51).

a) Positive Erstansteuerung,                      b) negative Erstansteuerung.

Je nach Erstansteuerung ergeben sich folgende Verhältnisse für  $E_C$  bzw.  $S_{\max}$ :

Positive Erstansteuerung:  $|E_C^+| < |E_C^-|$  und  $S_{\max}^+ > S_{\max}^-$  (Abbildung 5.23 a),

Negative Erstansteuerung:  $|E_C^+| > |E_C^-|$  und  $S_{\max}^+ < S_{\max}^-$  (Abbildung 5.23 b).

Es wird angenommen, dass bei der Erstansteuerung in der Keramik eine gewisse Vorzugsorientierung in Richtung des angelegten Feldes induziert wird, die im bipolaren Betrieb erhalten bleibt.

### 5.3.1.2 Einfluss des Zirkoniumgehaltes auf das bipolare Dehnungsverhalten von donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken

In diesem Kapitel wird untersucht, wie sich der Zirkoniumgehalt  $x_{Zr}$  der PZT-Keramik auf das bipolare Dehnungsverhalten, d.h. auf die sogenannte Schmetterlingskurve auswirkt. Betrachtet wird die maximale Dehnung  $S_{\max}$  und die Koerzitivfeldstärke  $E_C$  im positiven Kurvenast bei Raumtemperatur.

#### I. Maximale Dehnung

In Abbildung 5.24 sind die aus den  $S(E)$ -Kurven ermittelten maximalen Dehnungswerte  $S_{\max}$  aller Additivreihen als Funktion von  $x_{Zr}$  aufgetragen.

Bei allen vier Additivreihen durchläuft die Funktion  $S_{\max}(x_{\text{Zr}})$  ein Maximum. Bei den donatordotierten PZT-Keramiken werden die größten Werte für  $S_{\max}$  bei lanthandoziertem PZT beobachtet (4,4 ‰); wolframdotiertes PZT erreicht maximal 3,8 ‰ und die geringste maximale Dehnung wird bei PZTT gemessen (2,7 ‰). Für die akzeptordotierten PZTF-Keramiken ergibt sich eine maximale Dehnung von 3,6 ‰ ( $E_{\max} = 4,0 \text{ kV/mm}$ ). Auffallend ist hier der starke Abfall von  $S_{\max}$  für tetragonales PZTF (Abbildung 5.24).

Der Zusammenhang zwischen maximaler Dehnung und den Additiven wird in Kapitel 6.3.2 eingehend diskutiert.

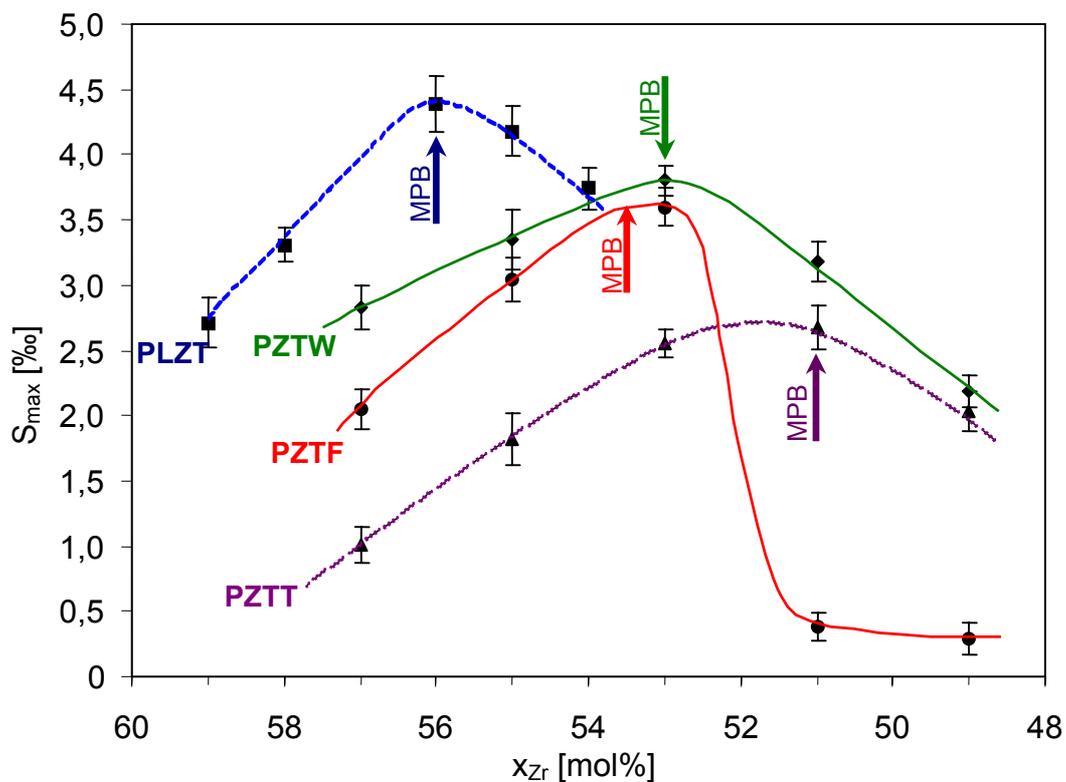


Abbildung 5.24: Maximale Dehnung  $S_{\max}$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{\text{Zr}}$ . Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, die aus den Zyklen 5 bis 10 ermittelt werden.

$E_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  bei PLZT, PZTW, PZTT;

$E_{\max} = 4,0 \text{ kV/mm}$  bei PZTF.

## II. Koerzitivfeldstärke $E_c$

In Abbildung 5.25 sind die Koerzitivfeldstärken  $E_c$  der donatordotierten PZT-Keramiken als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{\text{Zr}}$  aufgetragen.

Die Funktion  $E_c(x_{\text{Zr}})$  durchläuft bei der morphotropen Zusammensetzung ein Minimum. Erhöht man – ausgehend von der MPB – den rhomboedrigen Phasenanteil

( $x_{Zr} > x_{Zr,MPB}$ ) nimmt  $E_c$  vergleichsweise langsam zu, während die  $E_c(x_{Zr})$ -Kurve bei einer Zunahme des tetragonalen Phasenanteils ( $x_{Zr} < x_{Zr,MPB}$ ) steil ansteigt.

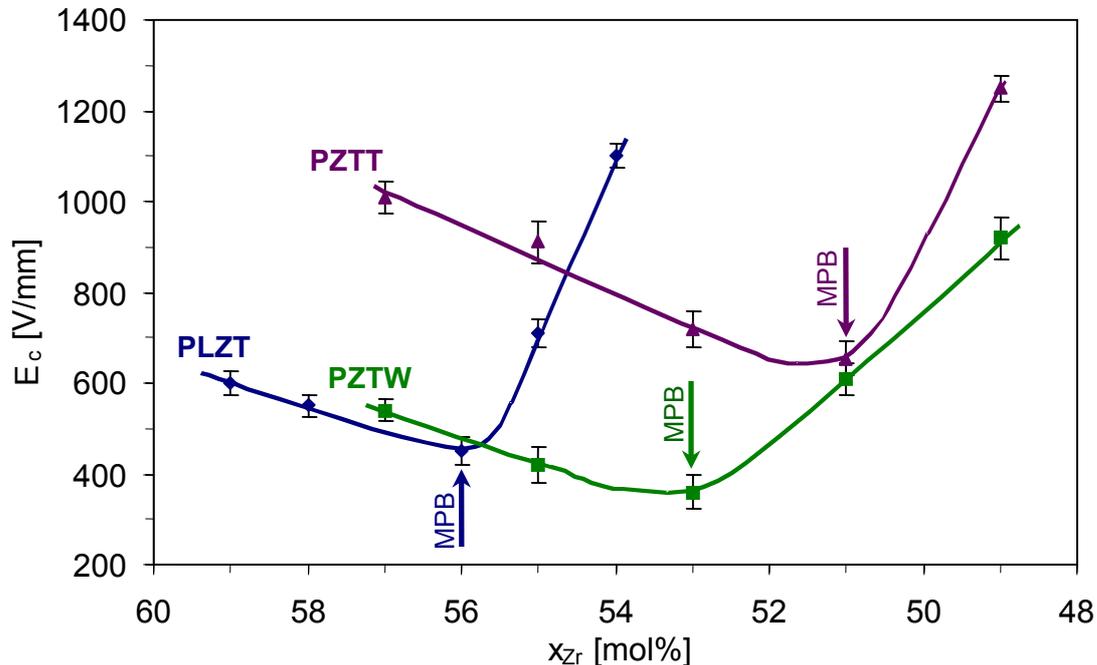


Abbildung 5.25: Koerzitivfeldstärke  $E_c$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  für PLZT, PZTW und PZTT.

### 5.3.1.3 Einfluss der Temperatur auf das bipolare Dehnungsverhalten von donator-dotierten PZT-Keramiken

Der Einfluss der Temperatur auf das bipolare Dehnungsverhalten wird an L2(58/42) untersucht. Dazu werden bei  $-50\text{ °C}$ ,  $-25\text{ °C}$ ,  $0\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  induktive Dehnungsmessungen durchgeführt. In diesem Fall wird die Probe mit einer Feldstärke von  $\pm 2\text{ kV/mm}$  angesteuert.

In Abbildung 5.26 sind die bei den verschiedenen Temperaturen aufgezeichneten Schmetterlingskurven dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur der 3. Zyklus abgebildet. Aus den Kurvenverläufen ist deutlich erkennbar, dass die Hysterese mit steigender Temperatur signifikant abnimmt.

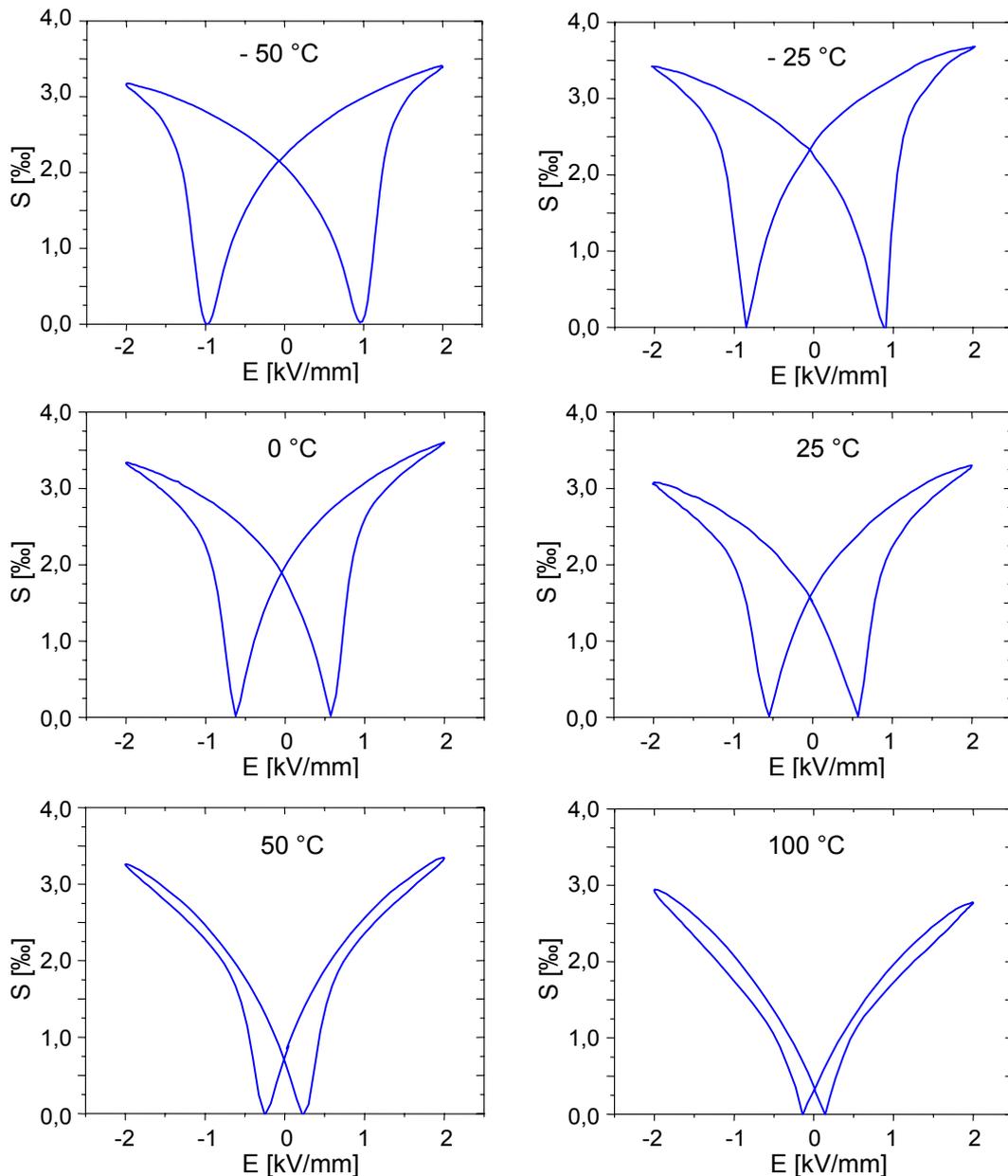


Abbildung 5.26: Einfluss der Temperatur auf das bipolare Dehnungsverhalten von L2(58/42) bei  $-50\text{ °C}$ ,  $-25\text{ °C}$ ,  $0\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$ .

In Abbildung 5.27 sind die entsprechenden Koerzitivfeldstärken  $E_c$  als Funktion der Temperatur dargestellt.  $E_c$  nimmt mit zunehmender Temperatur von  $952\text{ V/mm}$  auf einen Wert von  $165\text{ V/mm}$  kontinuierlich ab. Dies bedeutet, dass bei einer höheren Temperatur das Umklappen der Dipole bereits bei der Zufuhr einer geringeren Menge an elektrischer Energie erfolgt, da dem System in diesem Fall mehr thermische Energie zur Verfügung gestellt wird, gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Domänenwandbeweglichkeit in der ferroelektrischen Keramik.

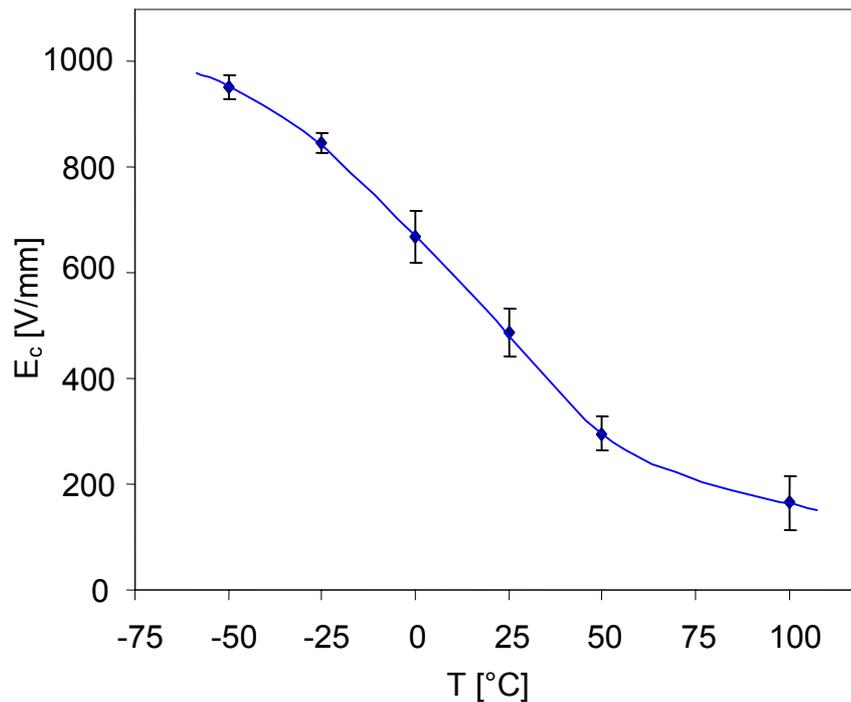


Abbildung 5.27: Koerzitivfeldstärke  $E_c$  von L2(58/42) als Funktion der Temperatur  $T$ . Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen aus 5 bipolaren Zyklen.

Im Folgenden werden die drei Dehnungsgrößen  $S_{rev}$  (reversible Dehnung),  $S_{rem}^n$  (normierte remanente Dehnung) und  $S_{max}$  (maximale Dehnung,  $S_{max} = S_{rev} + S_{rem}^n$ ) als Funktion der Temperatur untersucht (Abbildung 5.28).

Mit steigender Temperatur nimmt  $S_{rev}$  – ausgehend von 1,2 ‰ – kontinuierlich zu und erreicht bei 50 °C ihren Maximalwert von 2,6 ‰, während  $S_{rem}^n$  zunächst von 2,2 ‰ auf 2,8 ‰ ansteigt und anschließend auf 0,4 ‰ steil abfällt.

Nach einem anfänglichen Anstieg von 3,3 ‰ auf 3,6 ‰ ändert sich die maximale Dehnung  $S_{max}$  im Temperaturintervall zwischen – 25 °C und + 25 °C nur geringfügig, bevor sie bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur um ca. 25 % auf einen Wert von 2,73 ‰ absinkt. Dieser Rückgang ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die remanenten Dehnungsanteile in diesem Temperaturbereich eine Abnahme um nahezu 75 % erfahren. Diese Abnahme wird partiell durch das gleichzeitige Anwachsen der reversiblen Dehnung kompensiert.

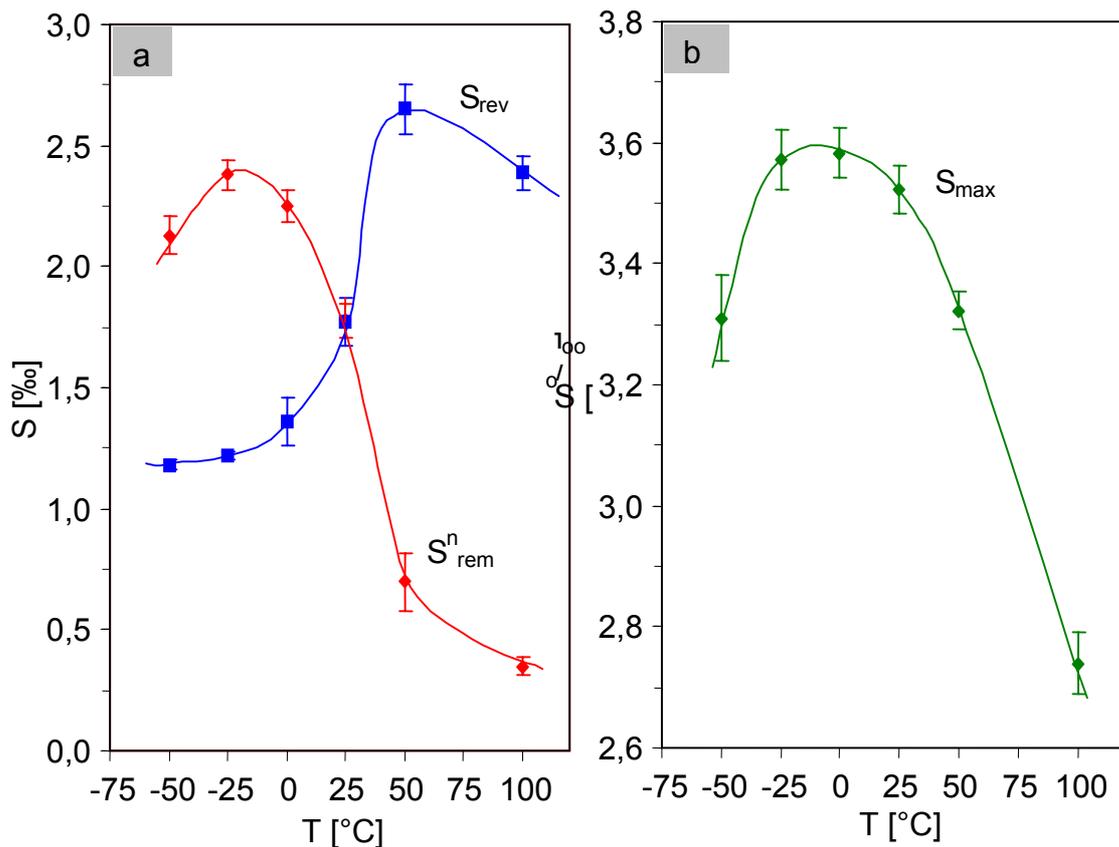


Abbildung 5.28: Dehnung  $S$  von L2(58/42) als Funktion der Temperatur  $T$ .

- a)  $S_{rem}^n(T)$  und  $S_{rev}(T)$ ,  
 b)  $S_{max}(T)$ .

Die Funktionsverläufe  $S_{rem}^n(T)$ ,  $S_{rev}(T)$  und  $S_{max}(T)$  können durch die Temperaturabhängigkeit der Dipolbewegung im Keramikgefüge erklärt werden. Eine ausführliche Diskussion dieser Zusammenhänge erfolgt in Kapitel 6.3.3.

#### 5.3.1.4 Zyklusstabilität des Dehnungsverhaltens von donatordotierten PZT-Keramiken

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Untersuchung der Zyklusstabilität die Dehnung  $S$  als Funktion der Zykluszahl  $n_{\text{Zyklus}}$  gemessen. Dazu werden Messungen mit bis zu  $10^8$  Zyklisierungsperioden an den fünf PLZT- und PZTT-Ansätzen durchgeführt.

In Messreihe A werden die Proben unipolar zyklisiert ( $0 \leq E \leq 2$  kV/mm). Da für den Einsatz der PZT-Keramiken im Aktorbereich möglichst hohe Dehnungswerte von Interesse sind, wird in einer zweiten Messreihe (Messreihe B) zusätzlich untersucht, ob sich eine semibipolare Ansteuerung ( $-\frac{1}{3} E_c \leq E \leq 2$  kV/mm) (vgl. Abbildung 5.22) nachteilig auf die Zyklusstabilität auswirkt. Nach einer bestimmten Zykluszahl wird die Dehnung über 3 Zyklen als Funktion des elektrischen Feldes bestimmt.

In Abbildung 5.29 sind exemplarisch die  $S(E)$ -Kurven von L1(59/41) und L5(54/46) nach  $10^0$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  und  $10^5$  Zyklen dargestellt.

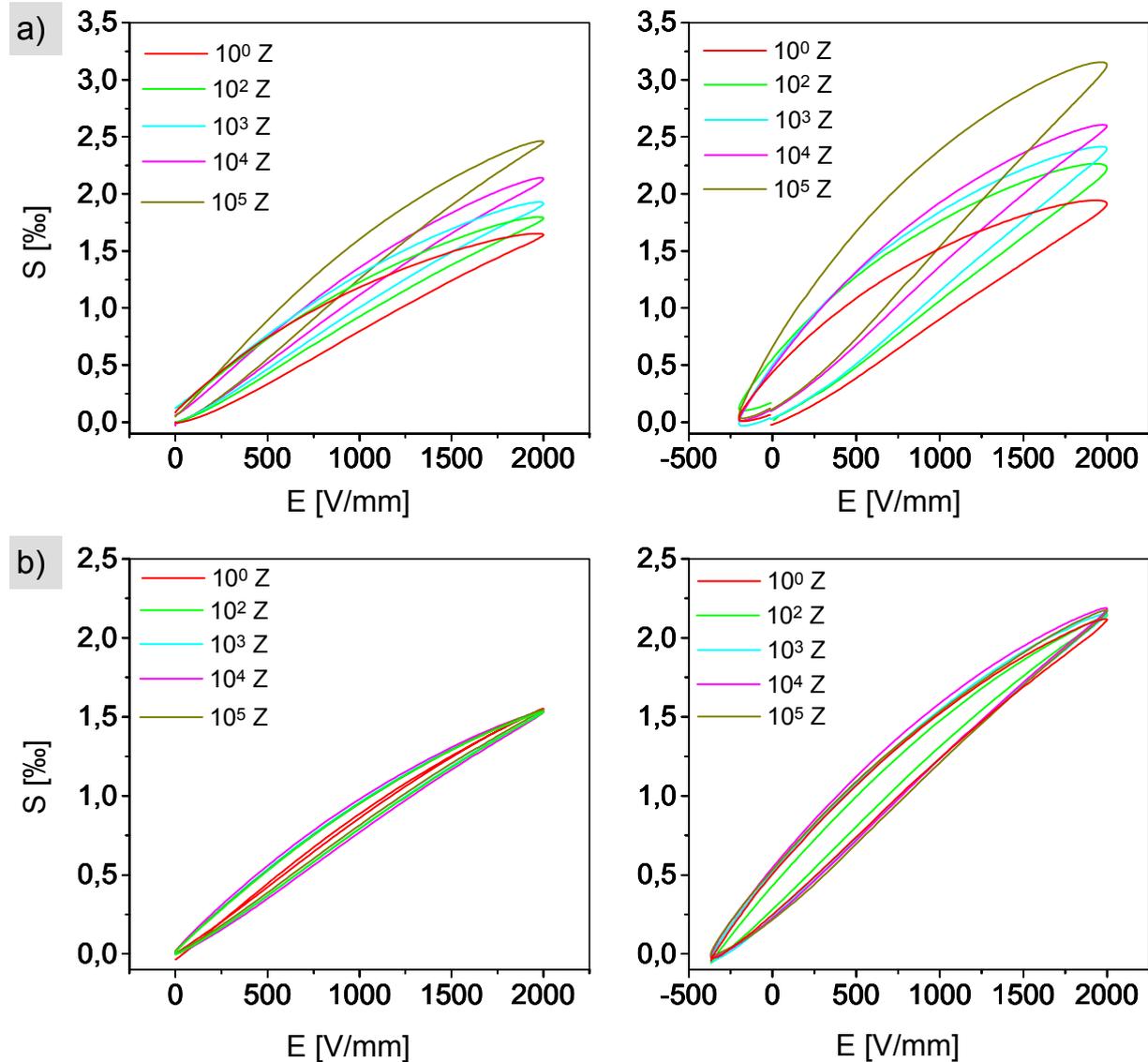


Abbildung 5.29: Dehnungskurven  $S(E)$  bei verschiedenen Zyklenzahlen:

a) L1(59/41); b) L5(54/46) .

links: unipolare Ansteuerung ( $0 \leq E \leq 2 \text{ kV/mm}$ ),

rechts: semibipolare Ansteuerung ( $-\frac{1}{3} E_c \leq E \leq 2 \text{ kV/mm}$ ).

Die Dehnungskurven zeigen in beiden Fällen bei semibipolarer Ansteuerung eine größere Hysterese. Bei dem tetragonalen Ansatz L5(54/46) beobachtet man bei beiden Arten der Ansteuerung mit steigender Zyklenzahl keinerlei Änderung von  $S$ , wohingegen  $S$  beim rhomboedrische Ansatz L1(59/41) signifikant zunimmt.

Für die quantitative Betrachtung der Zyklenstabilität sind in Tabelle 5.18 die Dehnungswerte aller untersuchten PLZT-Ansätze nach dem ersten bzw.  $10^5$  Zyklen zusammengefasst.

Ansatz	Messreihe A S [‰]		Messreihe B S [‰]	
	1. Zyklus	10 <sup>5</sup> . Zyklus	1. Zyklus	10 <sup>5</sup> . Zyklus
L1(59/41)	1,6	2,5	1,9	3,1
L2(58/42)	1,5	2,2	1,8	2,9
L3(56/44)	1,5	2,5	1,7	3,2
L4(55/45)	1,4	1,7	2,1	2,3
L5(54/46)	1,5	1,5	2,2	2,3

Tabelle 5.18: Dehnung S gemessen an PLZT-Keramiken nach einem Zyklus und nach 10<sup>5</sup> Zyklen.

Messreihe A: unipolare Ansteuerung ( $0 \leq E \leq 2$  kV/mm),

Messreihe B: semibipolare Ansteuerung ( $-\frac{1}{3} E_c \leq E \leq 2$  kV/mm).

Vergleicht man die Dehnungswerte von Messreihe A und B im ersten Zyklus, so führt die semibipolare Ansteuerung zu größeren Dehnungswerten (Tabelle 5.18). Dabei werden für L4(55/45) und L5(54/46) im Vergleich zur unipolaren Ansteuerung wesentlich größere S-Werte gemessen ( $\Delta S$  ca. 50 %) als bei den Proben von L1(59/41), L2(58/42) und L3(56/44) ( $\Delta S$  ca. 20 %), da sie aufgrund ihrer deutlich größeren  $E_c$ -Werte (Kapitel 5.3.1.2) mit einer entsprechend größeren negativen Spannung angesteuert werden.

Bei den Dehnungsmessungen nach 10<sup>5</sup> Zyklen sind signifikante Unterschiede bezüglich der Zyklenstabilität erkennbar. Während bei den überwiegend tetragonalen Ansätzen L4(55/45) und L5(54/46) die Dehnungswerte nahezu konstant bleiben, zeigen die rhomboedrisch dominierten Ansätze L1(59/41) und L2(58/42) sowie die morphotrope Zusammensetzung L3(56/44) mit steigender Zyklenzahl in beiden Messreihen eine deutliche Zunahme von S. Die semibipolare Ansteuerung führt dabei prozentual betrachtet zu einer größeren Zunahme von S. Die maximale Zunahme wird bei der morphotropen Zusammensetzung L3(56/44) beobachtet (Zunahme von S: 67 % bei unipolarer bzw. 88 % bei semibipolarer Ansteuerung).

Analog zu den Untersuchungen an PLZT werden Zyklisierungsversuche an tantal-dotierten Keramiken durchgeführt. Diese verhalten sich bezüglich der Zyklenstabilität wie PLZT, d.h. die rhomboedrisch dominierten Ansätze T1(57/43), T2(55/45) und T3(53/47), sowie die morphotrope Keramik T4(51/49) erfahren während der Zyklisierung eine Zunahme der Dehnung, während die überwiegend tetragonale Zusammensetzung T5(49/51) mit konstanter Dehnung zyklisiert werden kann.

An einer Probe der Zusammensetzung T5(49/51) wird zusätzlich ein Langzeitversuch mit  $10^8$  Zyklisierungsperioden durchgeführt (Abbildung 5.30). Bis zu einer Zyklenzahl von  $10^5$  zeigt die Probe das für tetragonale PZT-Keramiken beschriebene Verhalten, d.h. eine von der Zyklenzahl unabhängige Dehnung ( $S$  ca. 1,0 ‰). Nach  $10^8$  Perioden nimmt die maximale Dehnung um ca. 40 % ab.

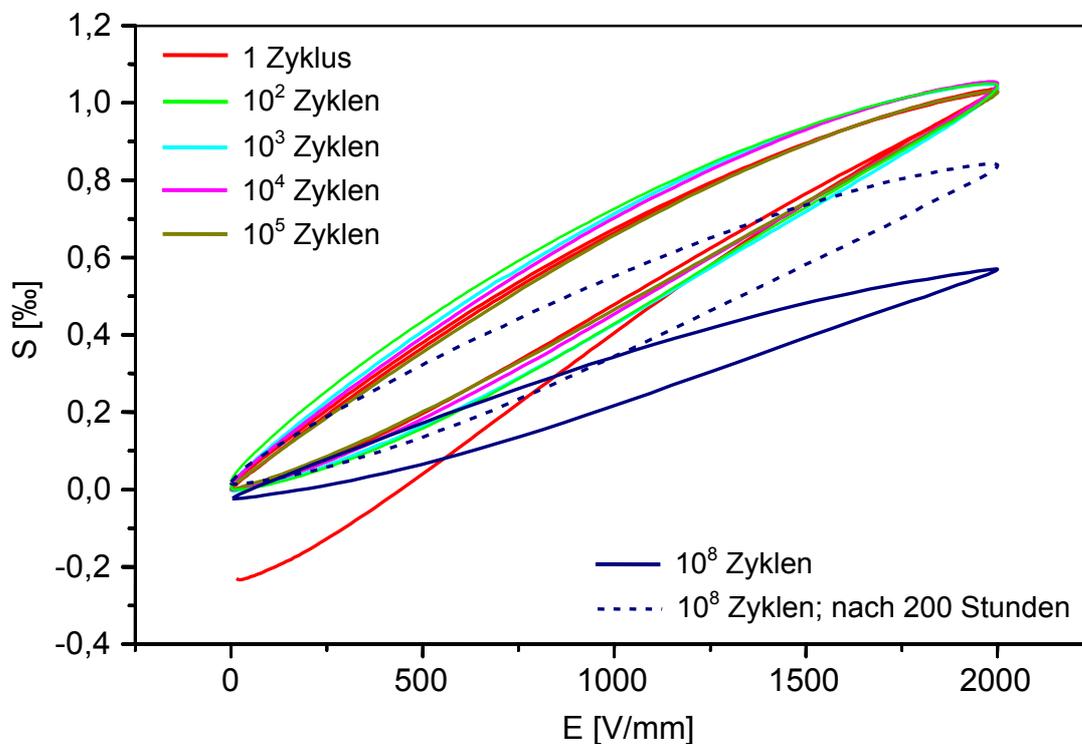


Abbildung 5.30: Dehnung  $S$  von T5(49/51) als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$  nach  $10^0$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  und  $10^8$  Zyklen.

Die Dehnungsmessung nach einer Lagerung von ca. 200 Stunden bei Raumtemperatur ( $E = 0$  V/mm) zeigt, dass die maximale Dehnung der Probe wieder zugenommen hat. Dieses Verhalten wird in Kapitel 6.3.4 eingehend diskutiert.

### 5.3.2 Mikroskopisches Großsignalverhalten – Röntgenographische Untersuchungen im elektrischen Feld

Die sich bei ferroelektrischen Keramiken überlagernden extrinsischen und intrinsischen Dehnungsmechanismen können röntgenographisch separat betrachtet werden (Kapitel 3.2.2).

#### 5.3.2.1 Ferroelektrisches Domänenklappen (extrinsischer Effekt)

Die röntgenographischen Untersuchungen des ferroelektrischen Domänenklappens (extrinsischer Effekt) werden an tetragonalen PZT-Keramiken durchgeführt. Gemessen wird die Änderung der Integralintensitäten des 002- und des 200-Reflexes als Funktion vom E-Feld, welches in z-Richtung der Probe orientiert ist (Kapitel 4.3.4.2).

#### I. Donatordotiertes PZT, Raumtemperatur

Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur an donatordotierten PZT-Keramiken dargestellt. Untersucht werden unpolarisierte Proben der lanthan-, tantal- und wolframdotierten Ansätze, die den höchsten tetragonalen Phasenanteil  $\chi_T$  aufweisen:

$$L5(56/44) - \chi_T = 72,2 \%,$$

$$T5(49/51) - \chi_T = 96,1 \%,$$

$$W5(49/51) - \chi_T = 92,8 \%.$$

Abbildung 5.31 zeigt in einer dreidimensionalen Darstellung die 002- und 200- Reflexe der PZTT-Keramik T5(49/51) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom äußeren elektrischen Feld im Winkelbereich  $43,7^\circ < 2\theta < 45,3^\circ$  (61 Messungen). Man erkennt bei dieser Darstellung, dass sich die Intensitäten der Reflexe unter dem Einfluss des elektrischen Feldes signifikant ändern, dass jedoch keine Winkelverschiebung der Reflexlagen ( $2\theta_{002} = 44,12^\circ$ ;  $2\theta_{200} = 44,75^\circ$ ) auftritt.

Für eine quantitative Betrachtung des E-Feld-Einflusses werden die Integralintensitäten  $I_{(002)}$  und  $I_{(200)}$  durch die Anpassung einer Lorentzfunktion an die gemessenen Röntgenreflexe berechnet. Die angegebenen Fehler werden mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt.

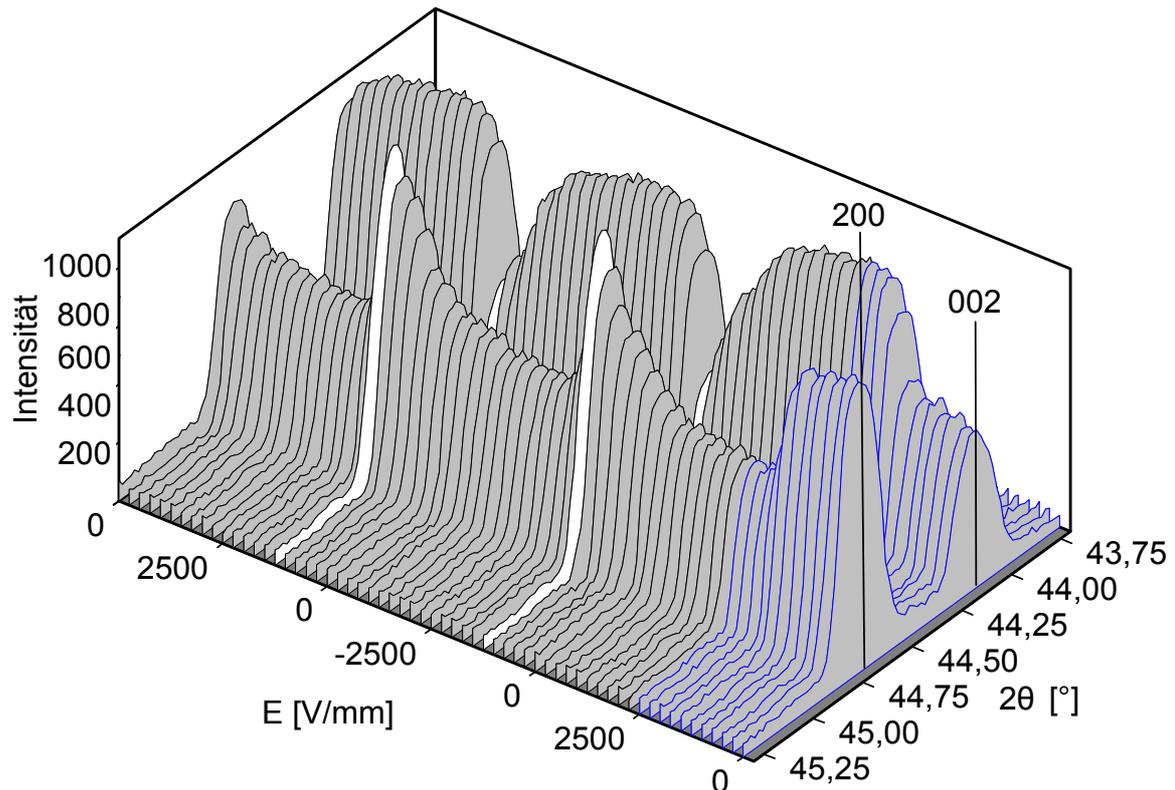


Abbildung 5.31: Diffraktogramme von T5(49/51); 002- und 200- Reflexe in Abhängigkeit vom elektrischen Feld, gemessen bei Raumtemperatur; Winkelbereich  $43,7^\circ < 2\theta < 45,3^\circ$ .  
Weiß: Diffraktogramme bei  $E_c = 1250$  V/mm.

In Abbildung 5.32 a) ist  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von T5(49/51) bei Raumtemperatur als Funktion der Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes dargestellt. Der Funktionsverlauf entspricht einer für das makroskopische Dehnungsverhalten von Ferroelektrika typischen Schmetterlingskurve.

Die „jungfräuliche“ Probe zeigt in Abwesenheit eines äußeren Feldes ein Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von 0,53. Dieser Wert bleibt bis zu einer Feldstärke von 1500 V/mm nahezu konstant. Zwischen 1500 V/mm und der maximalen Feldstärke 2500 V/mm beobachtet man einen sprunghaften Anstieg von  $I_{(002)}/I_{(200)}$  auf 1,86. Das bedeutet, dass sich die Domänenwände zugunsten der in Feldrichtung orientierten Domänen verschieben, dass also die in x- bzw. y-Richtung orientierten Dipole um  $90^\circ$  in die z-Richtung umklappen. Der Kurvenabschnitt zwischen 0 V/mm und 2500 V/mm (gestrichelt) entspricht der Neukurve bei makroskopischen Dehnungsmessungen (Abbildung 5.22).

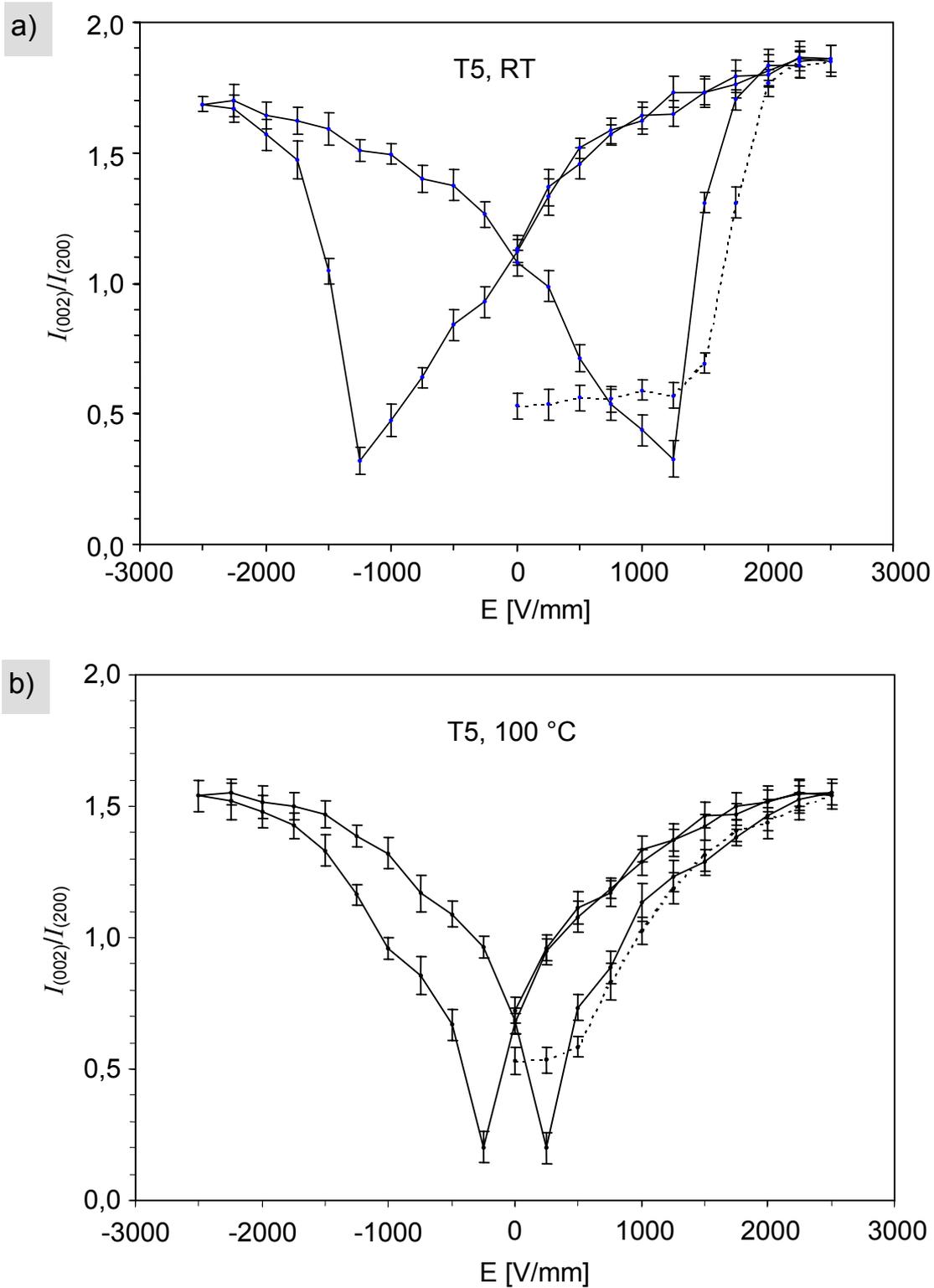


Abbildung 5.32: Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  als Funktion des elektrischen Feldes  $E$  von T5(49/51);  
 gestrichelter Kurvenabschnitt: Erstansteuerung (Neukurve)  
 a) bei Raumtemperatur (RT),                      b) bei 100 °C.

Mit abnehmender Feldstärke nimmt auch  $I_{(002)}/I_{(200)}$  ab und erreicht bei  $E = 0$  V/mm einen Wert von 1,12 (remanentes  $I_{(002)}/I_{(200)}$ ). Die PZTT-Probe wird demzufolge bereits bei Raumtemperatur polarisiert. Bei der Umpolung des äußeren E-Feldes nimmt  $I_{(002)}/I_{(200)}$  zunächst weiter ab, bis bei  $E = -1250$  V/mm ein Minimalwert von 0,32 erreicht ist. In Analogie zu makroskopischen Dehnungskurven wird die Feldstärke, bei der das  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnis sein Minimum durchläuft, als extrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$  bezeichnet. Im weiteren Verlauf beobachtet man bis zu einer Feldstärke von  $-2500$  V/mm wieder einen sprunghaften Anstieg von  $I_{(002)}/I_{(200)}$  auf einen Wert von 1,70, d.h. die Dipole richten sich erneut parallel zum äußeren E-Feld aus. Zwischen  $-2500$  V/mm und  $0$  V/mm geht  $I_{(002)}/I_{(200)}$  um 0,62 auf 1,08 zurück. Die Umpolung des E-Feldes zu positiven Feldstärken führt zu einer weiteren Abnahme des  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnisses. Bei einer Feldstärke von  $1250$  V/mm (extrinsisches Koerzitivfeld) erreicht  $I_{(002)}/I_{(200)}$  wiederum einen Minimalwert von 0,33, gefolgt von einem sprunghaften Anstieg des  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnisses zwischen  $1250$  V/mm und der Maximalfeldstärke von  $2500$  V/mm auf 1,87.

In Anlehnung an die induktiven Dehnungsmessungen konzentriert sich die Auswertung der Schmetterlingskurven auf die beiden  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnisse  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$ ,  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}$ , sowie die extrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$ .

Bei den Ansätzen L5(54/46) und W5(49/51) ergibt sich für die Abhängigkeit des Intensitätsquotienten  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von der elektrischen Feldstärke  $E$  – analog zu T5(49/51) – ebenfalls ein Funktionsverlauf in Form einer Schmetterlingskurve. Daher wird an dieser Stelle auf deren graphische Darstellung verzichtet; die für die Kurvendiskussion signifikanten Größen ( $E_{c,extr}$ ,  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$ ,  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}$ ) sind in Tabelle 5.19 zusammengefasst.

Die bei Raumtemperatur röntgenographisch ermittelten extrinsischen Koerzitivfeldstärken  $E_{c,extr}$  liegen für L5(54/46) und T5(49/51) bei  $1250$  V/mm und für W5(49/51) bei  $1000$  V/mm. Die induktiv bestimmten Werte der Koerzitivfeldstärke ergeben  $1100$  V/mm bei L5(54/46),  $1250$  V/mm bei T5(49/51) und  $920$  V/mm bei W5(49/51) (Kapitel 5.3.1.2). Wenn man berücksichtigt, dass die  $E_{c,extr}$ -Werte aufgrund der gewählten E-Feld-Intervalle nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 125$  V/mm angegeben werden können, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der extrinsischen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$  und den induktiv ermittelten  $E_c$ -Werten, d.h. der mikroskopisch ermittelten Orientierungsgrad der Dipole in Feldrichtung korreliert mit der

makroskopisch beobachteten longitudinalen Ausdehnung der Probe; beide erreichen bei nahezu der gleichen Feldstärke ihren Minimalwert.

Neben der Messgenauigkeit der beiden Großsignalmessverfahren muss außerdem beachtet werden, dass die Proben aus messtechnischen Gründen unterschiedlich angesteuert werden. Die röntgenographischen Untersuchungen erfordern eine quasi-statische elektrische Ansteuerung, da die Feldstärke während der röntgenographischen Messung konstant gehalten werden muss. Es wird ein stufenförmiges Spannungsprofil angelegt (hier:  $\Delta E = 250 \text{ V/mm}$ ), die Haltezeit entspricht der Messzeit des Diffraktometers (ca. 20 Minuten pro Feldstärke). Bei einer maximalen Feldstärke von  $2500 \text{ V/mm}$  ergibt sich damit für einen bipolaren Zyklus eine Frequenz von  $0,02 \text{ mHz}$ . Bei den induktiven Dehnungsmessungen werden die Proben dagegen mit einem sinusförmigen Wechselfeld mit einer Frequenz von  $10 \text{ mHz}$  angesteuert. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Frequenz einen wesentlichen Einfluss auf die elektromechanischen Eigenschaften hat [12, 69, 118, 119], allerdings beziehen sich die Untersuchungen meist auf signifikant höhere Frequenzbereiche ( $1 \text{ Hz} - \text{GHz}$ ), Untersuchungen zum Einfluss der Frequenz im hier eingesetzten mHz-Bereich sind für PZT nicht bekannt.

Ansatz	[°C]	$E_{c,extr}^+$ [V/mm]	$(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}^{pos}$	$(I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$
L5(54/46)	RT	1250	$2,21 \pm 0,06$	$1,18 \pm 0,05$
T5(49/51)	RT	1250	$1,86 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,04$
	100	250	$1,58 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,06$
W5(49/51)	RT	1000	$1,99 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,05$
Theorie			2,41	

Tabelle 5.19: Ergebnisse der röntgenographischen Messungen an den donator-dotierten tetragonalen PZT-Keramiken L5(54/46), T5(49/51) und W5(49/51).

Extrinsische Koerzitivfeldstärke im positiven Ast; Verhältnis der Integralintensitäten bei  $E_{max}$  im positiven Ast; Verhältnis der Integralintensitäten im remanenten Zustand.

Bei allen drei untersuchten donator-dotierten Keramiken zeigt die Neukurve, dass das Umklappen der Dipole in Feldrichtung bei der Erstansteuerung bei einer höheren Feldstärke erfolgt als in allen nachfolgenden Zyklen. Dies deutet darauf hin, dass bei unpolarisierten Proben für die erste Verschiebung von Domänenwänden mehr Ener-

gie erforderlich ist als nach der Polarisierung, die im Laufe der Röntgenuntersuchung stattfindet.

Des Weiteren wird bei allen donatordotierten Keramiken übereinstimmend beobachtet, dass der positive Kurvenast ( $E > 0$ ) und der negative Kurvenast ( $E < 0$ ) in Analogie zum makroskopischen Dehnungsverhalten (Kapitel 5.3.1.1) nicht spiegelsymmetrisch sind. Diese Asymmetrie wird durch die Differenz der Intensitätsquotienten  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}^{\text{pos}}$  und  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}^{\text{neg}}$  quantifiziert  $((I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}^{\text{pos}} - (I_{(002)}/I_{(200)})_{\max}^{\text{neg}} \approx 0,2)$ .

### **II. Akzeptordotiertes PZT, Raumtemperatur**

Für die akzeptordotierten PZT-Keramiken wird das ferroelektrischen Domänenklappen bei Raumtemperatur an den beiden rein tetragonalen PZTF-Keramiken F4(51/49) und F5(49/51) untersucht. Versuchsdurchführung und Auswertung erfolgen in gleicher Weise wie bei den donatordotierten Keramiken; die elektrische Ansteuerung der akzeptordotierten Proben erfolgt allerdings – analog zu den makroskopischen Dehnungsmessungen – mit elektrischen Feldstärken zwischen – 4000 V/mm und + 4000 V/mm. Wie bei den Untersuchungen an donatordotierten PZT-Keramiken kann auch bei den akzeptordotierten Zusammensetzungen keine signifikante Winkelverschiebung der untersuchten (002)- und (200)-Reflexlagen detektiert werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an F4(51/49) und F5(49/51) stimmen qualitativ und quantitativ sehr gut überein; ein nennenswerter Einfluss des unterschiedlichen Zr/Ti-Verhältnisses kann nicht festgestellt werden; daher werden im folgenden die Ergebnisse exemplarisch für F5(49/51) dargestellt.

Die Abbildung 5.33 a) zeigt die bei Raumtemperatur gemessenen Diffraktogrammausschnitte des (002)/(200)-Reflex-Dubletts von F5(49/51) in dreidimensionaler Darstellung. Ganz im Gegensatz zu den donatordotierten Keramiken (Abbildung 5.31) beobachtet man bei F5(49/51) keine feldinduzierte Änderung der Intensitäten des (002)/(200)-Reflex-Dubletts, d.h. bei Raumtemperatur können selbst mit einer Feldstärke von 4000 V/mm noch keine ferroelektrischen Domänenprozesse induziert werden.

In Abbildung 5.34 a) ist  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von F5(49/51) bei Raumtemperatur als Funktion der Feldstärke des äusseren elektrischen Feldes dargestellt. Das Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  schwankt bei Raumtemperatur innerhalb der Fehlergrenzen zwischen

0,47 und 0,56 um einen Mittelwert (Abbildung 5.34 a), d.h. die Probe erfährt bei Raumtemperatur im Gegensatz zu den donatordotierten PZT-Keramiken keine Polarisierung ( $(I_{(002)}/I_{(200)})_{\text{rem}} \approx (I_{(002)}/I_{(200)})_{\text{max}}$ ). In diesem Punkt stimmen die röntgenographischen Beobachtungen sehr gut mit den Ergebnissen aus den induktiven Dehnungsmessungen überein, die für Proben der Zusammensetzung F5(49/51) bei Raumtemperatur ebenfalls nur ein indifferentes makroskopisches Dehnungsverhalten zeigen (Abbildung 5.24).

### III. Temperaturabhängigkeit des extrinsischen Effektes

Da die Temperaturabhängigkeit des elektromechanischen Verhaltens für den technischen Einsatz ferroelektrischer Keramiken von besonderem Interesse ist, wird röntgenographisch untersucht, wie sich eine Erwärmung der Probe auf das ferroelektrische Domänenklappen von donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken auswirkt. Wegen der langen Versuchsdauer (ca. 50 h pro Messreihe) und der nicht uneingeschränkt zur Verfügung stehenden Messapparatur konzentrieren sich die temperaturabhängigen Diffraktometeruntersuchungen auf tantal- und eisendotiertes PZT.

#### Donatordotiertes PZT

Untersucht wird die Temperaturabhängigkeit des extrinsischen Effektes donatordotierter PZT-Keramiken exemplarisch an T5(49/51)-Proben bei 100 °C. In Abbildung 5.32 b) ist das  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnis als Funktion des äusseren elektrischen Feldes bei 100 °C dargestellt. Der prinzipielle Funktionsverlauf entspricht wie bei Raumtemperatur (Abbildung 5.32 a) einer Schmetterlingskurve. Allerdings ist ein signifikanter Einfluss der höheren Proben temperatur auf das ferroelektrische Domänenklappen zu erkennen. Gegenüber RT sinkt das maximale Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200), \text{max}}$  von 1,86 auf 1,58, das remanente Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200), \text{rem}}$  sinkt um ca. 50 % auf 0,68, die extrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{\text{c,extr}}$  erreicht mit 250 V/mm nur noch ein Fünftel ihres Wertes bei Raumtemperatur. Gleichzeitig steigt durch die Temperaturerhöhung das reversible Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200), \text{rev}}$  von 0,72 auf 0,91. Insgesamt zeichnet sich der Kurvenverlauf bei 100 °C durch eine deutlich kleinere Hysterese aus.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Resultaten der induktiven Messungen an geheizten PLZT-Proben (50 °C, 100 °C) zeigt wiederum deutliche Parallelen zwischen makroskopischem und mikroskopischem Großsignalverhalten. Auch beim makroskopischen Dehnungsverhalten führt eine Erhöhung der Proben temperatur zu

signifikant kleineren Werten der makroskopischen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,ind}$ , der maximalen Dehnung  $S_{max}$  und der remanenten Dehnung  $S_{rem}$  (Kapitel 5.3.1.3). Auch zeichnet sich der makroskopische Kurvenverlauf bei 100 °C wie im Falle der röntgenographischen Messungen durch eine etwas größere reversible Dehnung und eine wesentlich kleinere Hysterese als bei Raumtemperatur aus (Abbildung 5.26).

### **Akzeptordotiertes PZT (PZTF),**

Für die akzeptordotierten PZT-Keramiken wird die Temperaturabhängigkeit des ferroelektrischen Domänenklappens an den beiden rein tetragonalen PZTF-Keramiken F4(51/49-) und F5(49/51) bei 50 °C und 100 °C untersucht. Die elektrische Ansteuerung der akzeptordotierten Proben erfolgt wie bei den induktiven Dehnungsmessungen bipolar mit elektrischen Feldstärken zwischen – 4000 V/mm und + 4000 V/mm. Im folgenden sind die Ergebnisse exemplarisch für F5(49/51) dargestellt.

Die Abbildungen 5.33 a) – c) zeigen die bei Raumtemperatur, 50 °C und 100 °C gemessenen Diffraktogrammausschnitte des (002)/(200)-Reflex-Dubletts von F5(49/51) in dreidimensionaler Darstellung.

Während bei RT (Abbildung 5.33 a) durch das elektrische Feld noch keine erkennbare Änderung der Intensitäten des (002)/(200)-Reflex-Dubletts induziert wird, ist bei 50°C eine signifikante zyklische Änderung der Reflexintensitäten zu beobachten (Abbildung 5.33 b).  $I_{002}$  und  $I_{200}$  ändern sich komplementär in Korrespondenz mit dem Betrag der Feldstärke. Bei 100 °C ist die feldinduzierte Änderung der Reflexintensitäten noch deutlicher ausgeprägt (Abbildung 5.33 c).

Der Einfluss der Temperatur auf das ferroelektrische Domänenklappen wird durch die quantitative Auswertung der Diffraktogramme veranschaulicht. In Abbildung 5.34 ist  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von F5(49/51) bei RT, 50°C bzw. 100 °C als Funktion der Feldstärke des äusseren elektrischen Feldes dargestellt. Die für das ferroelektrische Domänenklappen signifikanten Größen ( $E_{c,extr}$ ,  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}^{pos}$ ,  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$ ,  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rev}$ ) sind für F5(49/51) und F4(51/49) in Tabelle 5.20 zusammengefasst.

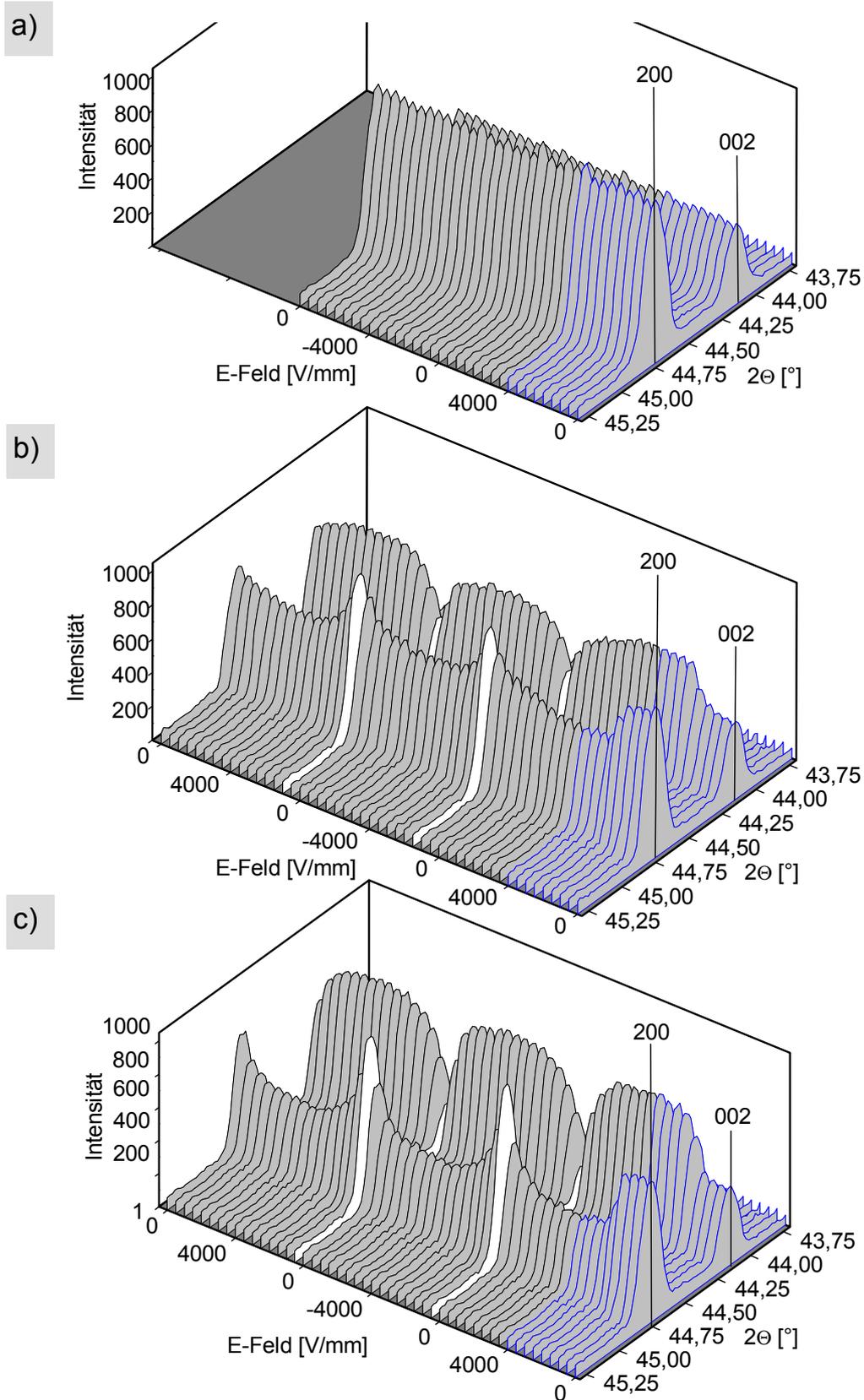


Abbildung 5.33: Diffraktogramme von F5(49/51); 002- und 200- Reflexe in Abhängigkeit vom elektrischen Feld; Winkelbereich  $43,8^\circ < 2\theta < 45,3^\circ$ .  
 Weiß: Diffraktogramme bei  $E_c$   
 a) Raumtemperatur      b) 50 °C      c) 100 °C

Ansatz	T [°C]	$E_{c,extr}$ [V/mm]	$(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}^{pos}$	$(I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$	$(I_{(002)}/I_{(200)})_{rev}$
F4(51/49)	RT	----	$0,52 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,05$	----
	50	1000	$1,34 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,05$
	100	500	$2,03 \pm 0,06$	$0,79 \pm 0,05$	$1,24 \pm 0,06$
F5(49/51)	RT	----	$0,47 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,04$	----
	50	1500	$1,25 \pm 0,06$	$0,83 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,06$
	100	500	$2,02 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,05$

Tabelle 5.20: Ergebnisse der röntgenographischen Messungen an den akzeptordotierten tetragonalen PZT-Keramiken F4(51/49) und F5(49/51).  
Extrinsische Koerzitivfeldstärke im positiven Ast; Verhältnis der Integralintensitäten bei  $E_{max}$  im positiven Ast; Verhältnis der Integralintensitäten im remanenten und im reversiblen Zustand.

Während das Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  bei Raumtemperatur innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0,47 und 0,56 um einen Mittelwert schwankt, entspricht der Funktionsverlauf  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von E bei 50°C und 100 °C einer Schmetterlingskurve (Abbildung 5.34). Die „jungfräuliche“ Probe zeigt bei 50 °C und  $E = 0$  kV/mm ein Intensitätsverhältnis von 0,49, das bis zu einer Feldstärke von 1500 V/mm nahezu konstant bleibt. Im Bereich  $1500 \text{ V/mm} < E < 4000 \text{ V/mm}$  beobachtet man einen deutlichen Anstieg von  $I_{(002)}/I_{(200)}$  auf 1,25, gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Domänenwände zugunsten der in Feldrichtung orientierten Domänen in z-Richtung. Dieser Kurvenabschnitt (gestrichelt) entspricht der Neukurve bei makroskopischen Dehnungsmessungen. Mit abnehmender Feldstärke nimmt auch  $I_{(002)}/I_{(200)}$  ab und erreicht bei  $E = 0$  V/mm ein remanentes  $I_{(002)}/I_{(200)}$  von 0,83, die F5(49/51)-Probe wird polarisiert. Bei der Umpolung des äußeren E-Feldes nimmt  $I_{(002)}/I_{(200)}$  zunächst weiter ab, bis bei  $E = -1500$  V/mm (extrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$ ) ein Minimalwert von 0,33 erreicht ist. Im weiteren Verlauf beobachtet man bis zu einer Feldstärke von  $-4000$  V/mm wieder einen sprunghaften Anstieg von  $I_{(002)}/I_{(200)}$  auf einen Wert von 1,05, d.h. die Dipole richten sich erneut parallel zum äußeren E-Feld aus. Zwischen  $-4000$  V/mm und  $0$  V/mm geht  $I_{(002)}/I_{(200)}$  um 0,23 auf 0,82 zurück. Die Umpolung des E-Feldes zu positiven Feldstärken führt zu einer weiteren Abnahme von  $I_{(002)}/I_{(200)}$ . Bei  $E_{c,extr} = 1500$  V/mm erreicht  $I_{(002)}/I_{(200)}$  wiederum einen Minimalwert von 0,33, gefolgt von einem sprunghaften Anstieg des  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -

Verhältnisses auf 1,25 zwischen 1500 V/mm und der Maximalfeldstärke von 4000 V/mm.

Bei 100 °C wird eine größere feldinduzierte Änderung des  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnisses beobachtet als bei 50 °C (Abbildung 5.34 c), gleichbedeutend mit einem stärkeren ferroelektrischen Domänenklappen.  $E_{c,extr}$  nimmt bei der Temperaturerhöhung auf 100 °C signifikant ab (50 °C: 1500 V/mm, 100 °C: 500 V/mm). Gleichzeitig nimmt  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}$  deutlich zu (50 °C: 1,25; 100 °C: 2,02).

Für den technischen Einsatz der PZT-Keramiken mit einer unipolaren Ansteuerung sind die ferroelektrischen Domänenprozesse zwischen  $E = 0$  V/mm und der maximalen Feldstärke  $E_{max}$  von Bedeutung. Die entsprechenden Domänenprozesse werden in Anlehnung an die induktiven Dehnungsmessungen durch das reversible Intensitätsverhältnis  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rev}$  beschrieben, welches als Differenz von  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{max}$  und  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$  definiert ist:

$$(I_{(002)}/I_{(200)})_{rev} = (I_{(002)}/I_{(200)})_{max} - (I_{(002)}/I_{(200)})_{rem}$$

Für F5(49/51) gilt, dass zwischen 50 °C und 100 °C eine deutliche Zunahme von  $(I_{(002)}/I_{(200)})_{rev}$  von 0,42 auf 1,26 stattfindet, d.h. bei unipolarer Ansteuerung werden bei 100 °C bei jedem Zyklus prozentual mehr Dipole durch 90°-Prozesse umklappen als bei 50 °C (Tabelle 5.20).

Ausgehend von den Ergebnissen der mikroskopischen und makroskopischen Untersuchungen des Großsignalverhaltens wird postuliert, dass die makroskopisch zu beobachtende Temperaturabhängigkeit des elektromechanischen Verhaltens bei donor- und akzeptordotierten PZT-Keramiken mit tetragonalem Gefüge maßgeblich durch das ferroelektrische Domänenklappen bedingt wird.

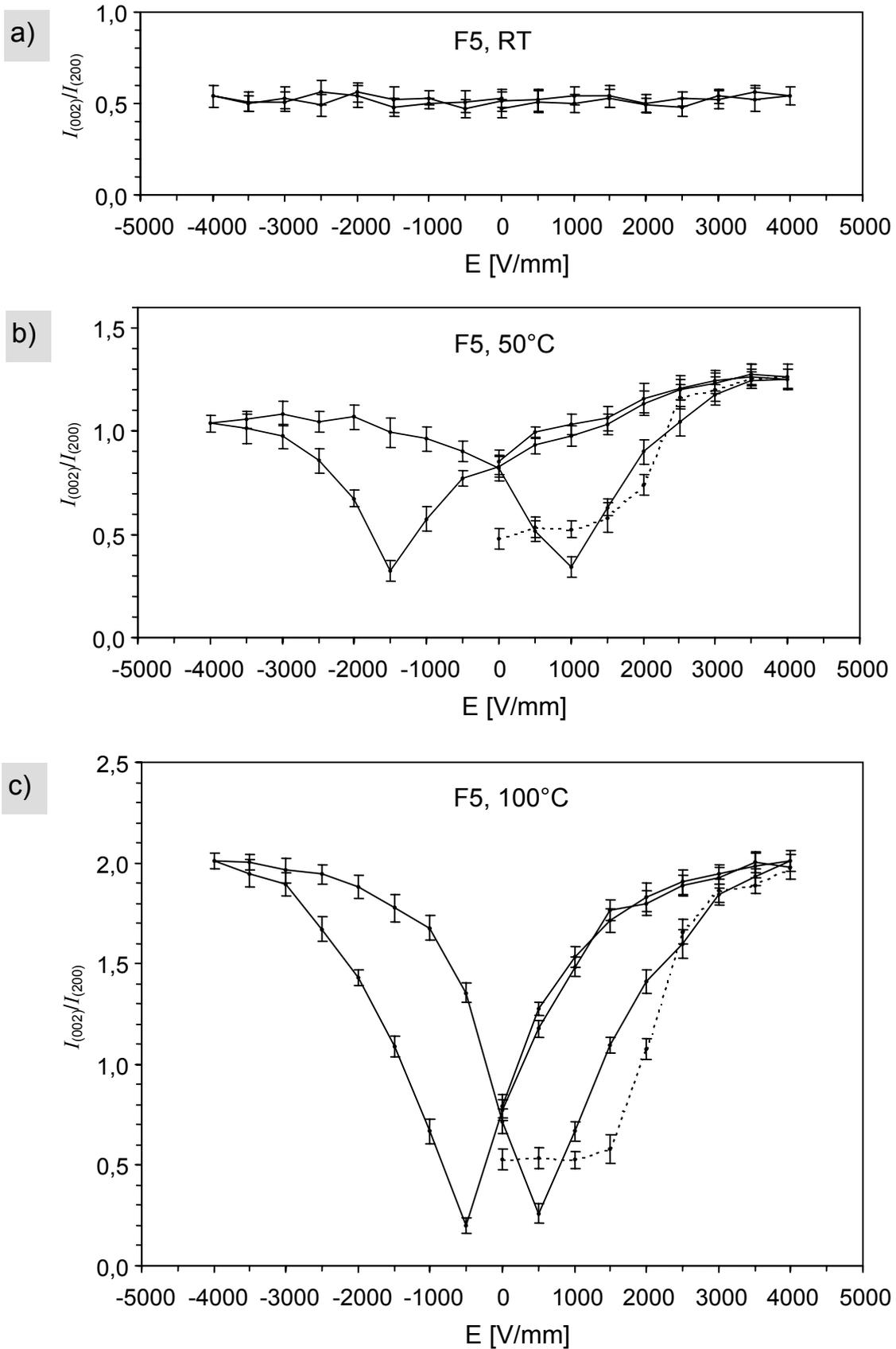


Abbildung 5.34: Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$ , gemessen an F5(49/51).  
 Gestrichelter Kurvenast: Erstansteuerung (Neukurve)  
 a) Raumtemperatur    b) 50 °C    c) 100 °C

### 5.3.2.2 Piezoelektrische Gitterverzerrungen (intrinsischer Effekt)

Die röntgenographischen Untersuchungen der piezoelektrischen Gitterverzerrungen (intrinsischer Effekt) werden an rhomboedrischen PZT-Keramiken durchgeführt. Detektiert wird die Verschiebung der Linienlagen des 200-Reflexes in Abhängigkeit vom elektrischen Feld, welches in z-Richtung der Probe angelegt wird (Kapitel 3.2.2).

#### I. Donatordotiertes PZT

Untersucht werden unpolarisierte Proben der lanthan-, tantal- und wolframdotierten Ansätze, die den höchsten rhomboedrischen Phasenanteil  $\chi_R$  aufweisen:

$$L1(59/41) - \chi_R = 100 \%,$$

$$T1(57/43) - \chi_R = 97,0 \%,$$

$$W1(57/43) - \chi_R = 100 \%.$$

Die Ansteuerung der Proben erfolgt sowohl unipolar ( $0 \text{ V/mm} \leq E \leq 2500 \text{ V/mm}$ ) als auch bipolar ( $-2500 \text{ V/mm} \leq E \leq 2500 \text{ V/mm}$ )

Abbildung 5.35 zeigt exemplarisch 51 bei Raumtemperatur gemessene Diffraktogramme ( $43,8^\circ < 2\theta < 44,8^\circ$ ) mit dem 200-Reflex der PLZT-Keramik L1(59/41) bei bipolarer Ansteuerung. Während keine signifikante Änderung der Integralintensität des 200-Reflexes beobachtet werden kann, ändert sich die Winkellage des 200-Reflexes in Abhängigkeit vom elektrischen Feld erkennbar, d.h. unter dem Einfluss des äußeren E-Feldes verändern sich die Abstände der senkrecht zur Feldrichtung orientierten 200-Netzebenen bzw. die Gitterparameter der rhomboedrischen Elementarzelle. Dieser Zusammenhang wird im folgenden quantitativ untersucht.

Aus der Änderung der iterativ ermittelten Schwerpunktlagen des 200-Reflexes  $\Delta 2\theta$  kann mit Hilfe der Braggschen Gleichung die relative Dehnung  $S_{200}$  des Netzebenenabstandes  $d_{200}$ , bezogen auf den Netzebenenabstand bei  $E = 0 \text{ V/mm}$  berechnet werden (Kapitel 3.2.2).

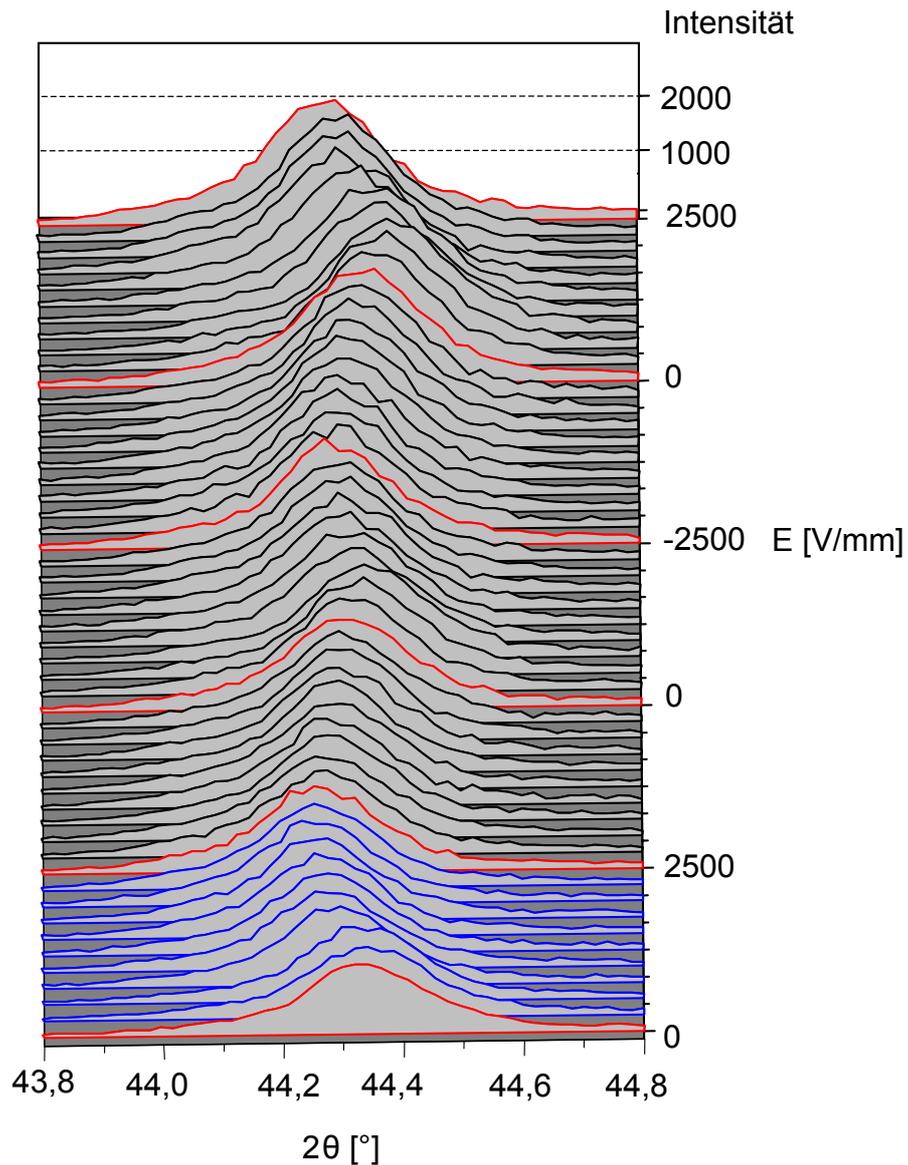


Abbildung 5.35: Diffraktogramme von L1(59/41); 200- Reflex in Abhängigkeit vom E-Feld bei Raumtemperatur; Winkelbereich  $43,8^\circ < 2\theta < 44,8^\circ$ .  
 Grau: Diffraktogramme bei  $E = 0, 2500$  und  $-2500$  V/mm..

#### Unipolare Ansteuerung

Zunächst wird die intrinsische Gitterverzerrung einer unpolarierten L1(59/41)-Probe bei unipolaren Ansteuerung untersucht. Gemessen werden 2 Zyklen. In Abbildung 5.36 sind die Änderung der Schwerpunktlage des 200-Reflexes,  $\Delta 2\theta$ , und die daraus berechnete relative Dehnung des  $d_{200}$ -Netzebenenabstandes,  $S_{200}$ , als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$  aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur der erste Zyklus sowie die ersten beiden Messungen des zweiten Zyklus dargestellt.

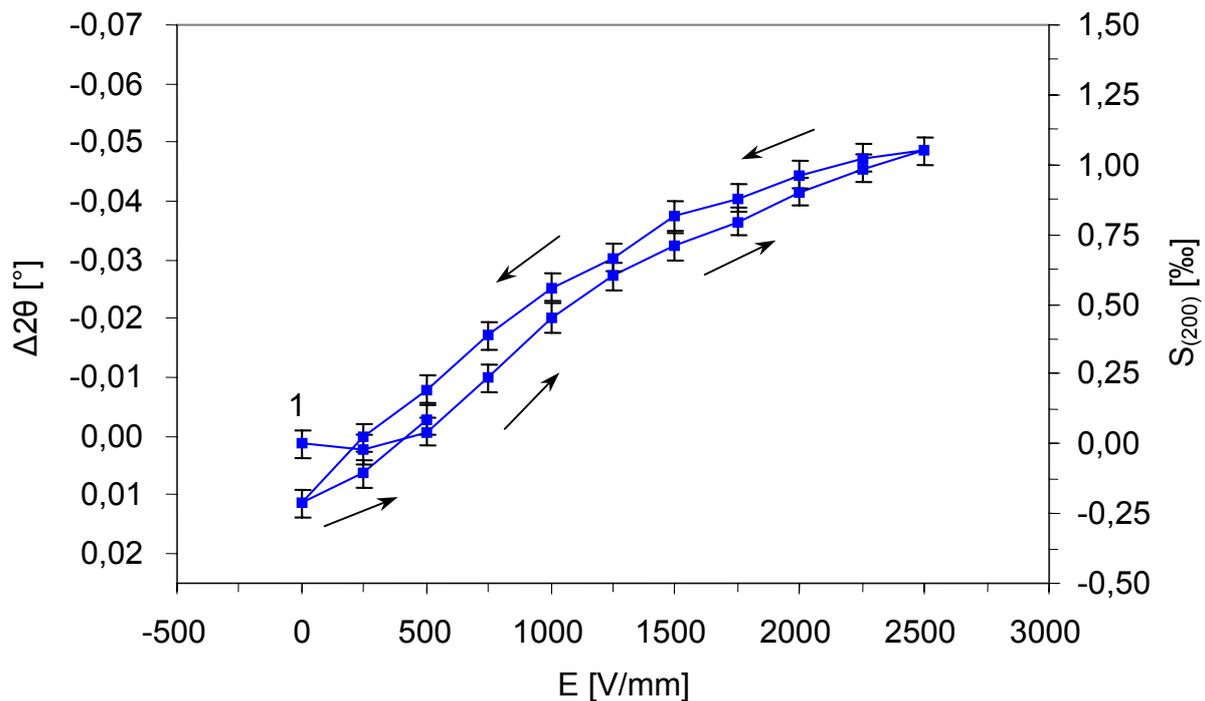


Abbildung 5.36: Änderung der Schwerpunktlage des 200-Reflexes  $\Delta 2\theta$  und relative Dehnung  $S_{200}$  des Netzebenenabstandes  $d_{200}$  als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$  ( $\Delta E = 250$  V/mm), gemessen an unpolarisiertem L1(59/41).  
Unipolare Ansteuerung:  $0$  V/mm  $\leq E \leq 2500$  V/mm.

Bei der Erstansteuerung der unpolarisierten Probe verschieben sich die  $2\theta$ -Werte für  $E \geq 500$  V/mm kontinuierlich zu kleineren Werten, d.h. der Netzebenenabstand  $d_{200}$  nimmt permanent zu, bis bei  $E_{\max} = 2500$  V/mm eine relative Dehnung  $S_{200,\max}$  des Netzebenenabstandes von 1,05 ‰ erreicht wird. Mit abnehmender Feldstärke beobachtet man wiederum eine Verschiebung der Winkellage zu größeren Werten bzw. eine Abnahme der relativen Dehnung  $S_{200}$ . Bei  $E = 0$  V/mm wird bezogen auf den Ausgangswert der Messreihe ein negativer Wert für  $S_{200}$  ( $-0,21$  ‰) beobachtet. Diese remanente Deformation der Elementarzelle kann mit bei der thermischen Auslagerung nicht vollständig abgebauten Eigenspannungen im polykristallinen Gefüge erklärt werden, welche im Verlauf der Messung durch die im elektrischen Feld parallel ablaufenden ferroelektrischen Domänenprozesse kompensiert werden.

Der Kurvenverlauf im zweiten E-Feld-Zyklus ist im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich zu dem des ersten Zyklus. Man erkennt ein Hystereseverhalten zwischen zunehmender und abnehmender Feldstärke, sowie bei größeren Feldstärken ein sogenanntes Grenzwertverhalten. Damit besteht bei einer unipolaren Ansteuerung eine signifikante Konformität zwischen dem makroskopischen Dehnungsverhalten

ten von polykristallinen ferroelektrischen Aktoren und der mikroskopischen Gitterdeformation.

### Bipolare Ansteuerung

Abbildung 5.37 zeigt die Änderung des Beugungswinkels  $\Delta 2\theta$  bzw. die relative Dehnung  $S_{200}$  bei der bipolaren Ansteuerung einer unpolarisierten L1(59/41)-Probe; gemessen werden wiederum zwei E-Feld-Zyklen. Da die Funktionswerte im zweiten E-Feld-Zyklus im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen des ersten Zyklus übereinstimmen, sind nur der erste Zyklus sowie die ersten zehn Messungen (0 – 2500 V/mm) des zweiten Zyklus dargestellt.

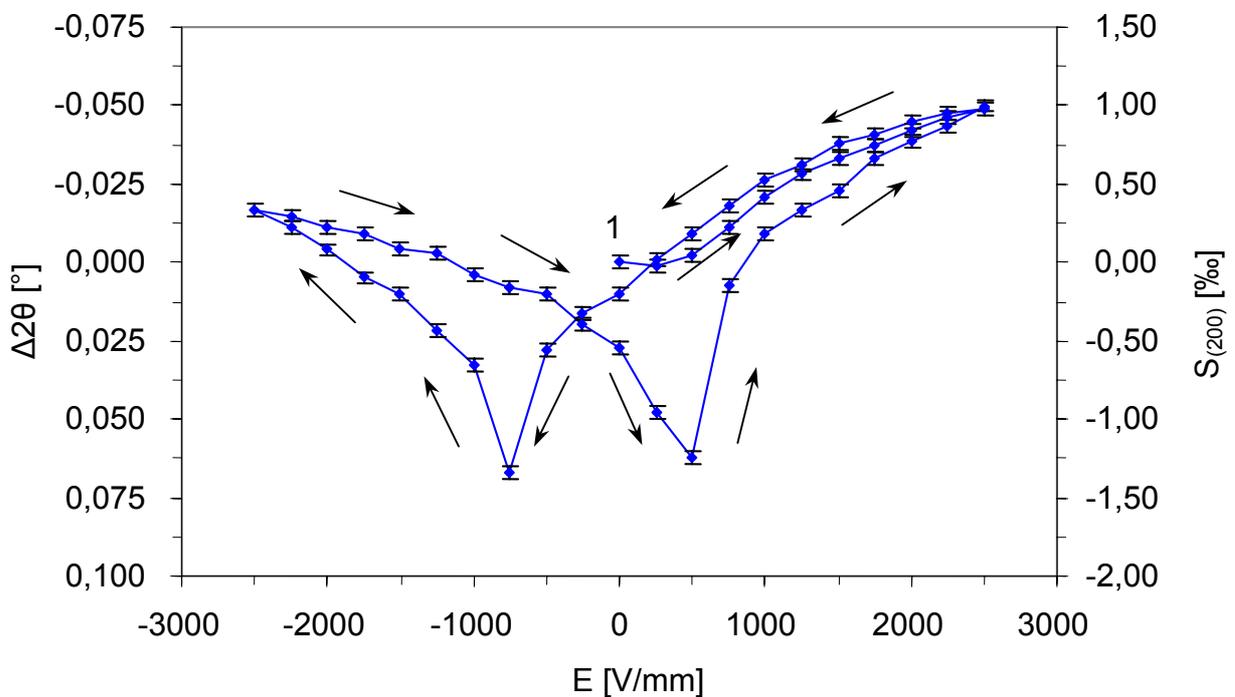


Abbildung 5.37: Änderung der Schwerpunktlage des 200-Reflexes  $\Delta 2\theta$  und relative Dehnung  $S_{200}$  des Netzebenenabstandes  $d_{200}$  als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$  ( $\Delta E = 250 \text{ V/mm}$ ), gemessen an unpolarisiertem L1(59/41).

Bipolare Ansteuerung:  $-2500 \text{ V/mm} \leq E \leq 2500 \text{ V/mm}$ .

Man erkennt deutlich die Form einer Schmetterlingskurve, d.h. die intrinsische Gitterverzerrung kann bei den ferroelektrischen PZT-Keramiken nicht mit einer klassischen linearen Piezogleichung (Kapitel 3.1) beschrieben werden, wie sie in einem fiktiven eindomänigen Einkristall gelten würde. Da die direkte Proportionalität zwischen E-Feld und Dehnung nicht gegeben ist, muss auf deutlich komplexere Zusammenhänge geschlossen werden, die in Kapitel 6.3.1 eingehend diskutiert werden.

Die Schmetterlingsform der bipolaren  $S_{200}(E)$ - bzw.  $\Delta\theta(E)$ -Funktion stimmt qualitativ sehr gut mit dem Funktionsverlauf des induktiv detektierten makroskopischen Dehnungsverhaltens ferroelektrischer Keramiken bzw. dem feldinduzierten Reorientierungsverhalten ferroelektrischer Domänen (Abbildung 5.26 bzw. 5.32 a) überein. In Analogie zu den induktiven Dehnungsmessungen wird die Feldstärke, bei welcher die Minima von  $S_{200}$  bzw. Maxima der Beugungswinkel auftreten, als intrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,intr}$  bezeichnet.

Die quantitative Auswertung der röntgenographischen Experimente an T1(57/43) und W1(57/43) ergibt für  $\Delta\theta(E)$  bzw.  $S_{200}(E)$  ebenfalls einen Funktionsverlauf in Form einer Schmetterlingskurve; daher wird auf eine graphische Darstellung verzichtet. Die für die feldinduzierte Gitterverzerrung signifikanten Größen ( $E_{c,intr}$ ,  $S_{200,max}$ ) sind für L1(59/41), T1(57/43) und W1(57/43) in Tabelle 5.21 zusammengefasst. Zum Vergleich mit dem makroskopischen Dehnungsverhalten enthält diese Tabelle die entsprechenden Werte der induktiven Messungen (Kapitel 5.3.1.2).

Ansatz	$E_{c,intr}$ [V/mm]	$E_c$ [V/mm]	$S_{200,max}$ [‰]	$S_{max}$ [‰]
W1(57/43)	$500 \pm 125$	$540 \pm 25$	$2,53 \pm 0,10$	$2,83 \pm 0,17$
L1(59/41)	$500 \pm 125$	$600 \pm 27$	$2,45 \pm 0,10$	$2,71 \pm 0,19$
T1(57/43)	$1000 \pm 125$	$1009 \pm 35$	$0,89 \pm 0,10$	$1,01 \pm 0,14$

Tabelle 5.21: Koerzitivfeldstärken und maximale Dehnungen der feldinduzierten Gitterverzerrung ( $E_{c,intr}$ ,  $S_{200,max}$ ) und des makroskopischen Dehnungsverhaltens ( $E_c$ ,  $S_{max}$ ) im positiven Kurvenast, gemessen an W1(57/43), L1(59/41) und T1(57/43).

Bei allen drei rhomboedrigen PZT-Keramiken ergibt sich trotz unterschiedlicher elektrischer Ansteuerung (induktive Messungen: sinusförmiges Wechselfeld, Frequenz: 10 MHz; röntgenographische Messungen: stufenförmiges Spannungsprofil, Frequenz: 0,02 MHz) im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen den röntgenographisch ermittelten und den induktiv gemessenen Koerzitivfeldstärken  $E_{c,intr}$  bzw.  $E_c$ . Die mikroskopische Änderung des Netzebenenabstandes  $d_{200}$  bzw. die Deformation der Elementarzelle in z-Richtung und die makroskopisch beobachtete longitudinale Ausdehnung der Probe erreichen ihren Minimalwert bei nahezu der gleichen Feldstärke.

Ein signifikanter Unterschied zwischen dem röntgenographisch und dem induktiv detektierten Dehnungsverhalten besteht hinsichtlich des Kurvenverlaufs bei der Erstansteuerung. Bei den Neukurven der induktiven Dehnungsmessungen setzt die signifikante Zunahme der Dehnung erst bei  $E > E_c$  ein, während die aus einer atomaren Verschiebung resultierende relative Dehnung bereits bei  $E < E_{c,intr}$  deutlich zunimmt. Dagegen zeigt die Neukurve der induktiven Dehnungsmessungen qualitativ den selben Verlauf wie die röntgenographisch detektierte Neukurve des ferroelektrischen Domänenklappens (gemessen an tetragonalen Keramiken, Abbildung 5.32a).

Folglich kann postuliert werden, dass das makroskopische Dehnungsverhalten der PZT-Keramiken bei der Erstansteuerung maßgeblich durch die ferroelektrischen Domänenprozesse und nicht durch die intrinsische Gitterverzerrung bestimmt ist [31].

### **II. Akzeptordotiertes PZT (PZTF)**

Für die Untersuchungen der feldinduzierten Gitterverzerrungen von akzeptordotierten PZT-Keramiken werden unpolarisierte Proben der rein rhomboedrischen PZTF-Keramik F1(59/41) verwendet. Die bipolare Ansteuerung der Proben erfolgt analog zu den Untersuchungen des ferroelektrischen Domänenklappens ( $-4000 \text{ V/mm} \leq E \leq +4000 \text{ V/mm}$ ).

Bei Raumtemperatur ergibt sich für die Änderung des Beugungswinkels  $\Delta 2\theta$  bzw. die relative Dehnung  $S_{200}$  in z-Richtung der in Abbildung 5.38 a) dargestellte Funktionsverlauf. Wie in Abbildung 5.37 sind wiederum die  $\Delta 2\theta$ - und  $S_{200}$ -Werte einschließlich des achten Wertes des zweiten E-Feld-Zyklus wiedergegeben. Ebenso wie bei den bipolaren Untersuchungen an donatordotierten PZT-Keramiken beobachtet man für akzeptordotiertes PZT einen schmetterlingsförmigen Funktionsverlauf. Die intrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,intr}$  beträgt  $2000 \text{ V/mm}$ , die maximale relative Dehnung  $S_{200,max} = 1,35 \text{ ‰}$ .

Ein Vergleich mit den Werten von Tabelle 5.21 zeigt, dass  $E_{c,intr}$  der feldinduzierten Gitterverzerrung bei akzeptordotiertem PZT deutlich größer ist als bei donatordotierten PZT-Keramiken, während der Wert  $S_{200,max} = 1,35 \text{ ‰}$  zwischen den entsprechenden Werten von donatordotiertem PZT liegt (T1(57/43):  $0,89 \text{ ‰}$ ; L1(59/41):  $2,45 \text{ ‰}$ ; W1(57/43):  $2,53 \text{ ‰}$ ).

### III. Temperaturabhängigkeit des intrinsischen Effektes

Im Folgenden wird untersucht, wie sich eine Erwärmung der Probe auf die feldinduzierte Gitterverzerrung auswirkt. Aufgrund der langen Versuchsdauer (ca. 50 h pro Messreihe) konzentrieren sich die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des intrinsischen Effektes auf eisendotiertes F1(57/43). Untersucht werden unpolarisierte Proben bei Raumtemperatur, 50 °C und 100 °C bei bipolarer Ansteuerung.

In Abbildung 5.38 ist die Änderung des Beugungswinkels  $\Delta 2\theta$  bzw. die relative Dehnung  $S_{200}$  in z-Richtung als Funktion des äußeren elektrischen Feldes bei Raumtemperatur, 50 °C und 100 °C dargestellt. Bei allen drei Temperaturen entspricht der Funktionsverlauf einer Schmetterlingskurve. Man erkennt, dass eine höhere Probentemperatur zu einer deutlichen Abnahme der intrinsischen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,intr}$  von 2000 V/mm (RT) auf 1000 V/mm (100 °C) und zu einer Zunahme der maximalen Dehnung  $S_{200,max}$  von 1,35 ‰ (RT) auf 1,78 ‰ (100 °C) führt.

Die Abnahme der intrinsischen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,intr}$  und die Zunahme der maximalen Dehnung  $S_{200,max}$  lässt sich mit der Zufuhr von thermischer Energie bei der Erwärmung erklären, die zu einer stärkeren Schwingung der Atome auf ihren Gitterplätzen und damit zu einer leichteren Verschiebbarkeit der einzelnen Untergitter führt. Im Vergleich zur Raumtemperatur bewirkt eine entsprechende elektrische Feldstärke im thermisch aktivierten Zustand eine stärkere Auslenkung und damit eine größeren Aufweitung der Netzebenenabstände.

Die Temperaturabhängigkeit des intrinsischen Dehnungsverhaltens wird in Kapitel 6.3.3 eingehend diskutiert.

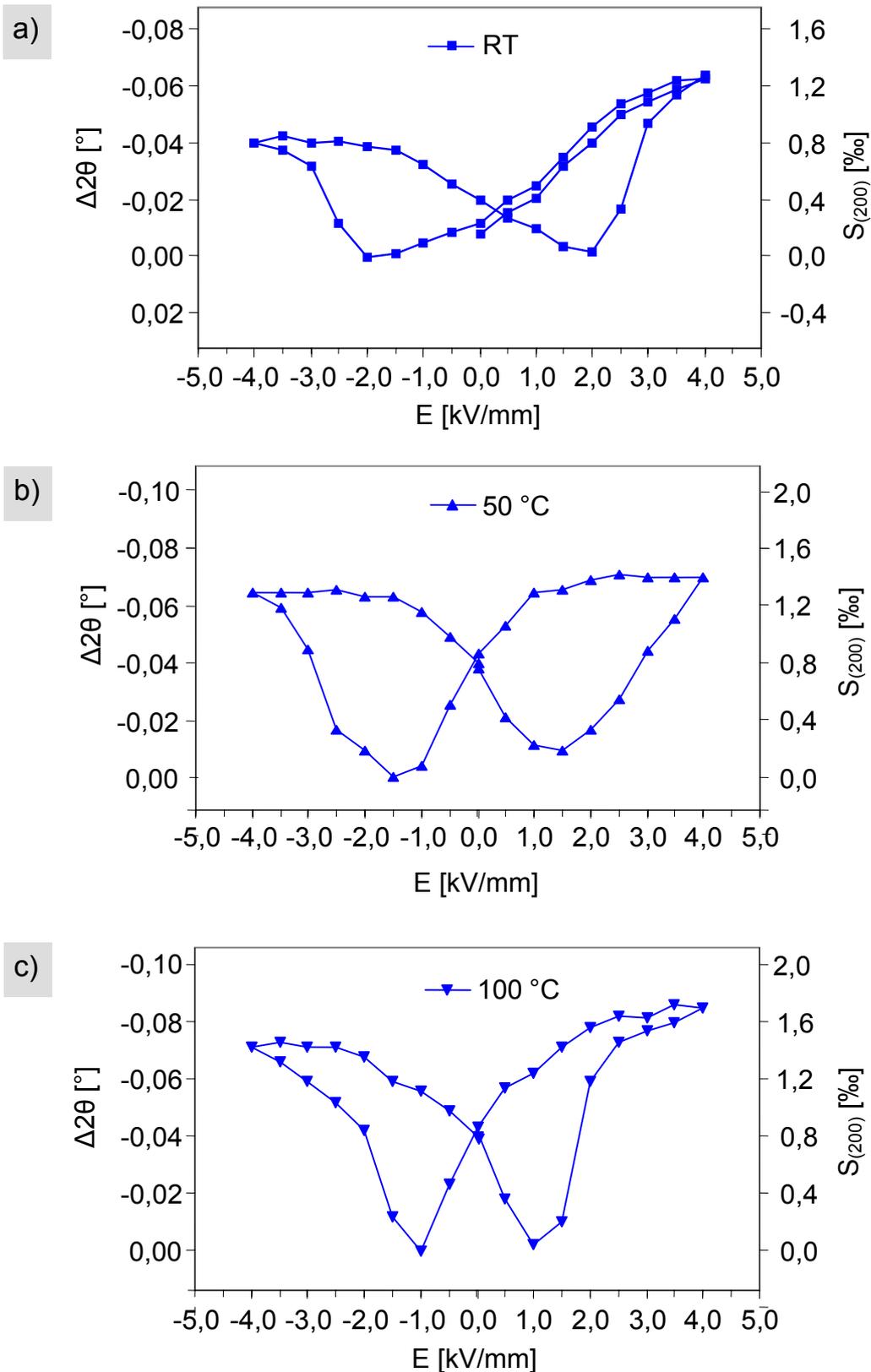


Abbildung 5.38: Änderung der Schwerpunktlage des 200-Reflexes  $\Delta 2\theta$  und relative Dehnung  $S_{200}$  des Netzebenenabstandes  $d_{200}$  als Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$  ( $\Delta E = 250$  V/mm), gemessen an unpolarisiertem F1(59/41).

a) Raumtemperatur RT

b) 50 °C

c) 100 °C

## 6. Diskussion

### 6.1 Einfluss der Sinterprozessführung auf die PZT-Stöchiometrie

#### 6.1.1 Wechselwirkungen zwischen PZT und $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bei der industriellen PZT-Produktion und im Laborbetrieb ist der Einsatz von oxidischen Keramiken (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) als Sinterunterlage bzw. Tiegelmateriale weit verbreitet. Besonders häufig werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken verwendet, da diese nach einer anfänglichen Infiltration mit PbO selbst bei direktem Kontakt mit PZT als relativ inert gelten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EDX-Untersuchungen zeigen allerdings, dass bei direktem Kontakt zwischen PZT und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht zu vernachlässigende Diffusionsprozesse stattfinden. Röntgendiffraktometerische Untersuchungen an einer speziellen Diffusionsprobe belegen, dass eindiffundierendes Aluminium als Bleialuminates  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  in die PZT-Keramik eingebaut wird. (Kapitel 5.1.4).

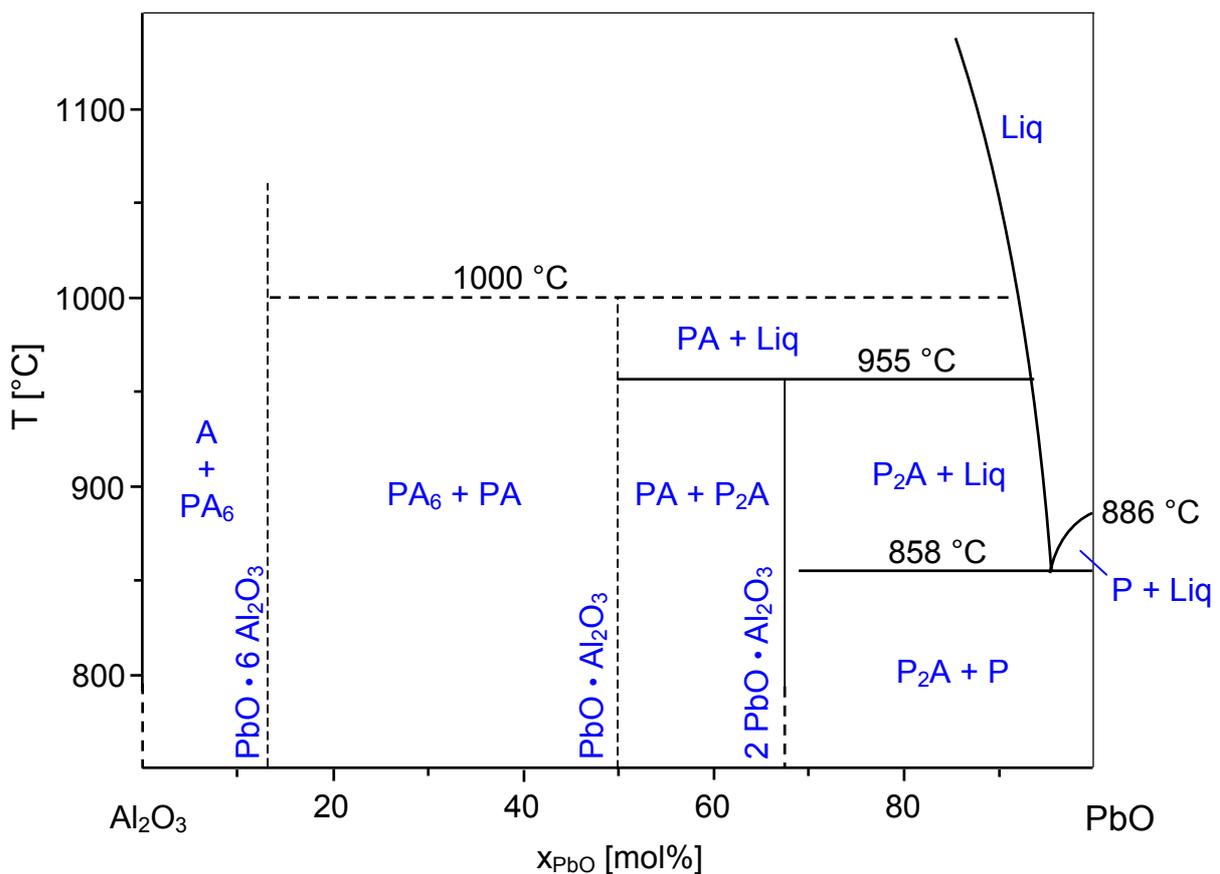


Abbildung 6.1: Phasendiagramm  $\text{PbO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach Kuxmann und Fischer [120].

A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

P =  $\text{PbO}$ ,

Liq = Schmelze,

PA =  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{P}_2\text{A}$  =  $2\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{PA}_6$  =  $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aus dem quasibinären Phasendiagramm von Kuxmann und Fischer für das Systems  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$  [120] geht hervor, dass im Temperaturbereich zwischen  $800\text{ °C}$  und  $1125\text{ °C}$  drei verschiedene Bleialuminate ( $2\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) stabil sind (Abbildung 6.1). Das bei den vorliegenden Untersuchungen detektierte  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ist über einen breiten Zusammensetzungsbereich stabil ( $14\text{ mol}\% < x_{\text{PbO}} < 67\text{ mol}\%$ ) und kristallisiert parallel zu  $2\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ob das gesamte eindiffundierende Aluminium quantitativ zu  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  umgesetzt wird oder ob parallel noch andere aluminiumhaltige Phasen mit Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze gebildet werden, kann nicht abschließend gesagt werden. Möglicherweise ist ein Teil des eindiffundierenden Aluminiums in amorpher Form in der PZT-Keramik gelöst.

Da die Diffusion bei PZT bevorzugt an Korngrenzen stattfindet [61], werden eindiffundierende Fremdelemente wie Aluminium bevorzugt an den Korngrenzen des keramischen Gefüges angereichert und beeinträchtigen dadurch die ferroelektrischen Domänenprozesse maßgeblich; bereits ein geringer Kontaminationsgrad verändert die elektromechanischen Eigenschaften der PZT-Keramiken signifikant [121].

Wie die vorliegenden Ergebnisse außerdem zeigen, sind die Diffusionsprozesse an den Grenzflächen bidirektional, d.h. auch Blei, Titan und Zirkonium diffundieren vom Sintergut in das angrenzende Material (hier  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Da diese Elemente unterschiedliche spezifische Diffusionskoeffizienten besitzen, wird die ursprüngliche Stöchiometrie der PZT-Keramik in der Diffusionszone durch eine unterschiedlich starke Blei-, Titan- und Zirkoniumverarmung auf komplexe Weise verändert.

Für den technischen Einsatz ist die Breite der sich ausbildenden Diffusionszone von besonderem Interesse, da diese bei der keramographischen Bearbeitung nachträglich entfernt werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EDX-Untersuchungen am  $\text{PZT-Al}_2\text{O}_3$ -System ergeben einen Diffusionsbereich von  $500 - 1000\text{ }\mu\text{m}$  (Kapitel 5.1.4). Wie vergleichbare Untersuchungen von Okazaki et al. zum Diffusionsverhalten zwischen PZT und  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigen [121], ist die Diffusionszonenbreite bei Aluminiumoxid etwa um den Faktor 10 kleiner als bei den anderen oxidischen Feststoffen, was die häufige Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterunterlage und Tiegelmateriale erklärt.

Vergleicht man das Diffusionsverhalten von PZT mit dem von anderen, nicht bleihaltigen Mischoxiden mit Perowskitstruktur (z.B.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ), erkennt man, dass

sich bei PZT unter äquivalenten Bedingungen eine signifikant breitere Diffusionszone ausbildet. Beispielsweise führt das Kapseln von PZT mit Kobalt(III)-oxid  $\text{Co}_2\text{O}_3$  bei einer Temperatur von  $1300\text{ °C}$  in 3h zur Bildung einer ca. 10 mm breiten Diffusionszone, während bei  $\text{BaTiO}_3$  nur eine 1 mm breite Diffusionszone detektiert wird [121]. Dieser Unterschied kann durch die Bildung einer PbO-reichen Flüssigphase an den Korngrenzen von PZT erklärt werden, die für Aluminium einen signifikant höheren Diffusionskoeffizienten aufweist.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse ist vor allem die in der Literatur häufig beschriebene Kapselung von PZT-Grünlingen mit Bleizirkonat, Zirkoniumoxid oder anderen Schutzpulvermischungen kritisch zu bewerten, sobald das Sintergut in direktem Kontakt mit dem Schutzpulver steht (Tabelle 3.1). Es ist davon auszugehen, dass in diesem Fall das für die elektromechanischen Eigenschaften der Piezokeramiken entscheidende Zirkonium/Titan-Verhältnis nicht kontrollierbar modifiziert wird. Eigenen Untersuchungen zeigen, dass die Modifizierung der PZT-Stöchiometrie infolge kontaktbedingter Diffusionsprozesse durch eine Platzierung des PZT-Sintergutes auf Platindrahringen verhindert werden kann.

### 6.1.2 Vergleich verschiedener Schutzpulversysteme

Voraussetzung für eine reproduzierbare Herstellung von qualitativ hochwertigen PZT-Keramiken ist die Kontrolle des Bleioxidgehaltes während des Sinterns (Kapitel 3.3.5). Im Laborbetrieb erfolgt diese zumeist durch die Verwendung von geschlossenen Sinteraufbauten und dem Einsatz sogenannter Schutzpulversysteme.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Schutzpulversysteme speziell im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit zum Sintern von PZT-Keramiken mit variierendem Zr/Ti-Verhältnis verglichen:

1. Pulvermischung aus Bleizirkonat und Zirkoniumdioxid (PZ+Z),
2. PZT-Pulver, mit einer dem Sintergut entsprechenden Zusammensetzung.

Die (PZ+Z)-Pulvermischung wird aufgrund ihrer amphoteren Wirkung häufig als Schutzpulver verwendet (Kapitel 3.3.5). Allerdings zeigen die in Kapitel 5.1.3.3 beschriebenen Sinterexperimente, dass zusätzliche Anforderungen an das Schutzpulversystem gestellt werden müssen, wenn Keramiken mit unterschiedlichen Zr/Ti-Verhältnissen verglichen werden sollen.

Beim Sintern von PZTT und PZTF in einer (PZ+Z)-Atmosphäre wird beobachtet, dass die Keramiken während des Sinterns in Abhängigkeit von ihrem Zirkoniumgehalt bis zu 2,35 Gew% (PZTT) bzw. 1,47 Gew% (PZTF) an Gewicht zunehmen (Tabelle 5.9). Dies kann durch die PbO-Dampfdruckverhältnisse im  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -System erklärt werden.

Nach Hårdtl und Rau (Abbildung 6.2) hat PZ (B) in seiner Funktion als Schutzpulver einen signifikant höheren PbO-Dampfdruck  $p_{\text{PbO}}$  als das PZT-Sintergut (C, D, E) und fungiert somit als PbO-Donator. Das führt bei einer ausreichenden Dichtigkeit des Sinteraufbaues zu einer Aufnahme von PbO durch das Sintergut. Nach Kingon und Clark nimmt sogar PbO-überstöchiometrisches PZT beim Sintern in einer (PZ+Z)-Atmosphäre zusätzliches PbO aus der Schutzatmosphäre auf [83].

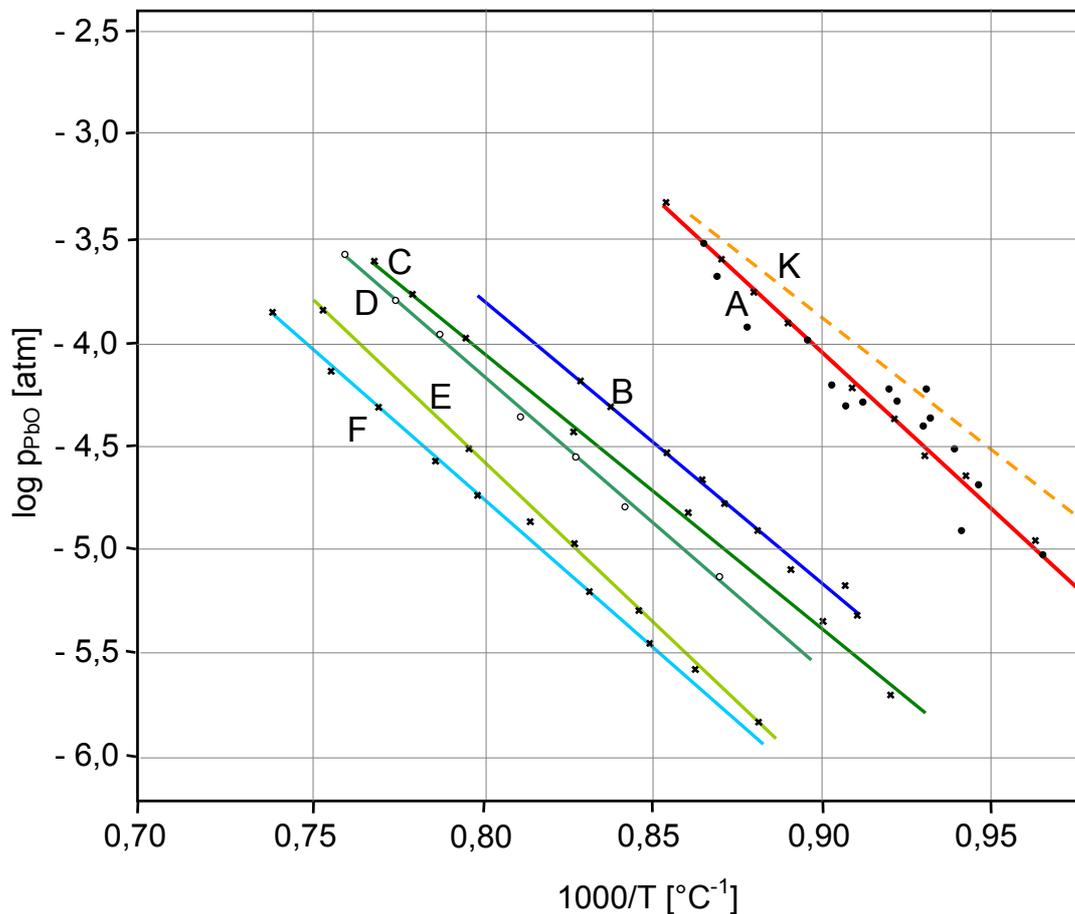


Abbildung 6.2: Bleioxiddampfdruck  $p_{\text{PbO}}$  als Funktion der Temperatur  $T$  nach Hårdtl und Rau [108].

- |   |   |
|---|---|
| (A) $\text{PbO}_{\text{solid}}$                             | (E) $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_3$ |
| (B) $\text{PbZrO}_3$  | (F) $\text{PbTiO}_3$  |
| (C) $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75})\text{O}_3$ | (K) $\text{PbO}_{\text{solid}}$ nach Kubaschewski [122]     |
| (D) $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,45}\text{Zr}_{0,55})\text{O}_3$ | (●) $\text{PbO}_{\text{solid}}$ nach Nesmeyanow [123].      |

Die gravimetrischen Untersuchungen an PZTT und PZTF zeigen außerdem, dass zirkoniumarmes PZT aus einer PbO-reichen Atmosphäre signifikant mehr PbO aufnimmt als zirkoniumreiches; die Gewichtszunahme ist für die untersuchten Zusammensetzungen in guter Näherung indirekt proportional zum Zirkoniumgehalt (Abbildung 5.6).

Dieser Zusammenhang kann wiederum durch das Dampfdruckschema nach Härdtl und Rau erklärt werden; danach hat zirkoniumreiches PZT ( $\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ ) einen höheren PbO-Dampfdruck als zirkoniumarmes PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ );  $y > x$ . Daraus ergeben sich – abhängig vom Zirkoniumgehalt des Sintergutes – unterschiedliche Bleioxid-dampfdruckgradienten  $\Delta p_{\text{PbO}}$  zwischen Schutzpulver und Sintergut, die für die stöchiometrieabhängigen Gewichtsänderungen verantwortlich sind:  $\Delta p_{\text{PbO}}$  ist bei zirkoniumreichen PZT-Keramiken kleiner, daher nehmen diese weniger PbO aus der (PZ+Z)-Schutzatmosphäre auf als zirkoniumarme PZT-Keramiken. Schematisch ist dies in Abbildung 6.3 dargestellt.

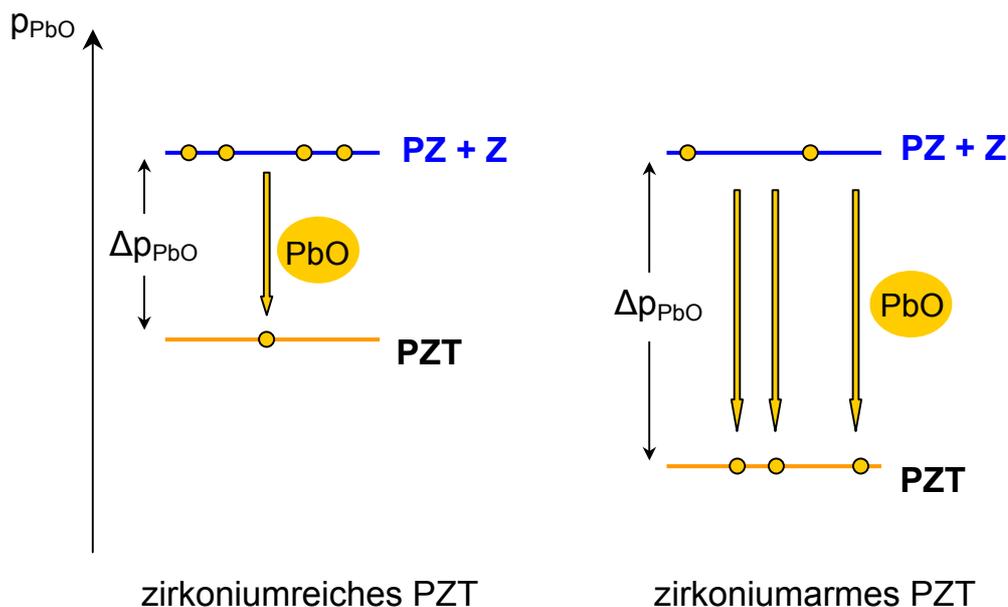


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der PbO-Dampfdruckverhältnisse im Schutzpulver-Sintergut-System (PZ+Z)-PZT bei unterschiedlichem Zirkoniumgehalt.

Links: Zirkoniumreiches PZT; rechts: Zirkoniumarmes PZT.

Sollen – wie im Rahmen dieser Arbeit – die elektromechanischen Eigenschaften einer Additivreihe in Abhängigkeit vom Zr/Ti-Verhältnis verglichen werden, muss sichergestellt sein, dass die beim Sintern auftretenden Gewichtsänderungen unabhängig vom Zirkoniumgehalt sind. Das (PZ+Z)-Schutzpulver erfüllt diese Forderung nicht.

Die Ergebnisse in Kapitel 5.1.3.3 zeigen, dass vom Zirkoniumgehalt abhängige Gewichtsänderung vermieden werden, wenn zum Aufbau der Schutzatmosphäre das Sintergut in Pulverform als Schutzpulver vorgelegt wird; damit entspricht der PbO-Partialdruck des Schutzpulvers dem des Sintergutes. In diesem Fall sind die auftretenden Gewichtsänderungen nur noch abhängig von den geometrischen Gegebenheiten des Sinteraufbaus und dessen Dichtigkeit. Die ermittelte Schwankungsbreite  $\sigma$  der Gewichtsänderung innerhalb einer Additivreihe beträgt zwischen 0,04 Gew% und 0,13 Gew% und ist damit im Mittel um einen Faktor 10 kleiner als bei der Verwendung eines (PZ+Z)-Schutzpulvers (Schwankungsbreite hier zwischen 0,54 Gew% und 0,99 Gew%) (Tabelle 6.1). Der in Kapitel 4.1.5 beschriebene Sinteraufbau gewährleistet somit bei einer ausreichenden Menge Schutzpulver eine optimale Reproduzierbarkeit des Sinterprozesses.

Additivreihe	$T_{\text{Sinter}} [^{\circ}\text{C}]$	$\sigma_{\text{PZT}} [\text{Gew}\%]$	$\sigma_{\text{PZ+Z}} [\text{Gew}\%]$
PZTF	1050	$\pm 0,04$	$\pm 0,54$
PZTW	1100	$\pm 0,06$	n. b.
PLZT	1250	$\pm 0,07$	n. b.
PZTT	1330	$\pm 0,13$	$\pm 0,99$

Tabelle 6.1: Schwankungsbreite der Gewichtsänderung innerhalb einer Additivreihe beim Sintern mit den Schutzpulversystemen PZT bzw. PZ+Z;  
 $\sigma$  prozentuale Abweichung von der mittleren Gewichtsänderung,  
 $T_{\text{Sinter}}$  Sintertemperatur.

Auch Hahn berichtet, dass beim Sintern mit PZT-Schutzpulver bezüglich der Gewichtskonstanz des Sintergutes deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden als mit PZ-Schutzpulver [68]. Seine TEM-Untersuchungen zeigen außerdem, dass das beim Sintern in einer PZ-Atmosphäre aufgenommene PbO zur Bildung einer Korngrenzphase führt, aus der u.a. eine deutliche Abnahme des spezifischen Widerstandes resultiert.

Die bei der Verwendung des PZT-Schutzpulvers beobachteten geringen Gewichtsverluste sind auf Undichtigkeiten im Sinteraufbau bzw. auf Wechselwirkungen zwischen Tiegelmateriale ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Bleioxid zurückzuführen (Kapitel 6.1). Von Eckstein wurde aus diesem Grund ein PZT-Schutzpulver mit PbO-Überschuss verwendet [49].

Das zugesetzte Bleioxid soll nach Atkin und Fulrath [75] und Holman und Fulrath [124] unabhängig von der Menge des Überschusses zu einem konstanten PbO-Dampfdruck führen. Dieser Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht verfolgt, da das überschüssige PbO nach den Ausführungen von Kingon und Clark [87] einen relativ zum Sintergut höheren PbO-Dampfdruck erzeugt und damit die Gefahr einer Gewichtszunahme im Sintergut impliziert. Außerdem konnte von Kingon und Clark nachgewiesen werden, dass entgegen der früheren Aussage von Atkin und Fulrath ein direkter Zusammenhang zwischen dem PbO-Dampfdruck und der Menge des PbO-Überschusses besteht; folglich garantiert ein PbO-Überschuss auch keinen konstanten Dampfdruck.

Abschließend muss festgehalten werden, dass zwischen dem Schutzpulversystem und den Sinterbedingungen (Sinteraufbau, Ofengeometrie, Sintertemperatur etc.) ein enger Zusammenhang besteht (Kapitel 3.3.5). Daher gilt: Art und Menge des verwendeten Schutzpulvers müssen stets auf die Sinterbedingungen abgestimmt werden. Kriterium für eine gute Abstimmung ist stets die Gewichtskonstanz des Sintergutes.

## **6.2 Einfluss von Donator- und Akzeptoradditiven auf Gefüge und Verdichtungsverhalten von PZT-Keramiken**

### **6.2.1 Leerstellenbildung**

#### **I. Donatordotierung**

Die Modifizierung der Perowskitstruktur durch höhervalente Substituenten erfordert zur Erhaltung der Elektroneutralität einen Ladungsausgleich. Im Falle von PZT können die Leerstellen prinzipiell auf Pb-Gitterplätzen (A-Leerstellen) und/oder auf Zr/Ti-Gitterplätzen (B-Leerstellen) gebildet werden. Da die Leerstellenverteilung in donatordotiertem PZT bis heute kontrovers diskutiert wird (Kapitel 3.3.5), werden zu dieser Fragestellung im Rahmen der vorliegenden Arbeit eigene Untersuchungen an tantaldotiertem PZT durchgeführt.

Zur Quantifizierung der Leerstellenverteilung wird der sogenannte Bleiindex  $\alpha$  definiert, der den molaren Bleianteil in der PZT-Summenformel  $\text{Pb}_\alpha(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$  beschreibt. Allgemein gilt für eine

$$\text{A-Leerstellenstruktur: } \alpha = 1 - y/2 \quad (y: \text{molarer Dotierungsgrad})$$

$$\text{B-Leerstellenstruktur: } \alpha = 1.$$

Die Aufnahme bzw. der Verlust von Bleioxid während des Sinterns führt zu einer Änderung des Bleiindex.

Wird angenommen, dass bei einer A-Leerstellenstruktur das aus der Gasphase aufgenommene PbO überwiegend in die einwaagebedingten A-Leerstellen der Perowskitstruktur eingebaut wird (Kapitel 5.1.5), kann die Änderung des Bleiindex  $\Delta\alpha$  unmittelbar aus der Gewichtsänderung  $\Delta m$  berechnet werden:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta m}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{M_{\text{PZT}}}{M_{\text{PbO}}} \quad (6.1)$$

$\Delta\alpha$       aufgenommene/abgegebene Menge PbO pro Mol PZT,  
 $\Delta m$       Gewichtsänderung der Probe beim Sintern,  
 $m_{\text{Probe}}$     Gewicht der Probe vor dem Sintern,  
 $M_{\text{PbO}}$      Molmasse von PbO,  
 $M_{\text{PZT}}$      Molmasse von PZT.

Aus  $\alpha$  und  $\Delta\alpha$  ergibt sich der Bleiindex  $\alpha_K$ , der den molaren Bleianteil der Keramik nach dem Sintern quantifiziert:

$$\alpha_K = \alpha + \Delta\alpha. \quad (6.2)$$

Die an tantaldotiertem PZT durchgeführten gravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass die mit A-Leerstellen berechneten Proben T2(A) und T4(A) beim Sintern in einer (PZ+Z)-Schutzatmosphäre eine signifikante Gewichtszunahme erfahren, wohingegen die mit B-Leerstellen berechnete Keramiken T2(B) und T4(B) eine gute Gewichtskonstanz aufweisen (Kapitel 5.1.5). In Tabelle 6.2 sind die für PZTT aus den experimentell ermittelten Gewichtsänderungen  $\Delta m$  berechneten mittleren Bleiindizes zusammengefasst.

Bei allen vier untersuchten PZT-Keramiken ergibt sich als mittlerer Bleiindex  $\overline{\alpha_K}$  in guter Näherung ein Wert von eins (Tabelle 6.2), d.h. die Bleileerstellen der T2(A)- und T4(A)-Proben ( $\alpha = 0,975$  mol) werden beim Sintern in einer PbO-Donator-Schutzatmosphäre quantitativ aufgefüllt ( $\overline{\Delta\alpha} = 0,026$ ); nach dem Sintern sind alle kristallographisch definierten A-Gitterplätze in der Perowskitstruktur mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen besetzt.

Ansatz	$\bar{\alpha}$ [mol]	$\overline{\Delta\alpha}$ [mol]	$\overline{\alpha_K}$ [mol]
T2(A)	0,975	0,0261	1,0011
T4(A)	0,975	0,0256	1,0006
T2(B)	1,000	-0,0094	0,9906
T4(B)	1,000	-0,0028	0,9972

Tabelle 6.2: Mittlerer Bleiindex vor und nach dem Sintern.

T2(A), T4(A)	Pulvermischungen mit A-Leerstellen,
T2(B), T4(B)	Pulvermischungen mit B-Leerstellen,
$\alpha$	Bleiindex vor dem Sintern,
$\Delta\alpha$	Änderung des Bleiindex $\alpha$ beim Sintern,
$\alpha_K$	Bleiindex der Keramik nach dem Sintern.

Aus diesen Änderungen des Bleiindex  $\alpha$  folgt, dass donatordotierte PZT-Keramiken, die mit A-Leerstellen berechnet werden, ein Bleidefizit aufweisen und daher beim Sintern in bleigesättigter Atmosphäre unkontrolliert Blei aufnehmen. Dies wird auch durch Temperversuche von Haertling et. al. [63] und Jeong et. al. [71] bestätigt. Von Bedeutung ist außerdem der von ihnen beobachtete direkte Zusammenhang zwischen der Leerstellenverteilung und den dielektrischen und elektrooptischen Eigenschaften einer PZT-Keramik.

Werden die A-Leerstellen beim Sintern von PZTT-A besetzt, müssen zur Erhaltung der Elektroneutralität zwingend äquivalente Mengen an B-Leerstellen gebildet werden. Die Verdrängung von Titan- und Zirkoniumionen von ihren B-Plätzen führt zwangsläufig zur Bildung von Sekundärphasen im PZT-Gefüge. Beim vorliegenden Additivgehalt von 5 mol% Tantal sind 1,25 mol% B-Fehlstellen zur Ladungskompensation erforderlich, d.h. es werden maximal 1,25 mol% der Sekundärphase gebildet. Diese geringen Mengen konnten röntgenographisch jedoch nicht detektiert werden, zumal die bleihaltige Hauptfraktion einen sehr großen Massenschwächungskoeffizienten besitzt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden alle donatordotierten Keramiken zur Vermeidung unkontrollierter Änderungen des Bleiindex während des Sinterns analog zu Haertling und Land [71] mit einer B-Leerstellen-Stöchiometrie präpariert (Kapitel 4.1.1).

## II. Akzeptordotierung

Während für donatordotiertes PZT verschiedene Möglichkeiten des Ladungsausgleiches diskutiert werden, gilt es allgemein als gesichert, dass die Kompensation von überschüssigen negativen Ladungen bei akzeptordotiertem PZT durch die Bildung von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter der Perowskitstruktur erfolgt [13, 69, 20]. Ein Ladungsausgleich durch die partielle Oxidation von  $Zr^{4+}$  und  $Ti^{4+}$  kann dagegen ausgeschlossen werden, da stabile fünfwertige Modifikationen der Nebengruppenelemente Zirkonium und Titan nicht bekannt sind [125]. Auch die partielle Oxidation von  $Pb^{2+}$ -Ionen zu  $Pb^{4+}$  kann als Kompensationsmechanismus ausgeschlossen werden, da die vierwertige Oxidationsstufe bei Blei sehr instabil ist und schon bei geringer Energiezufuhr in den zweiwertigen Zustand übergeht [125].

### 6.2.2 Morphotrope Phasengrenze (MPB)

#### I. Lage der MPB

Der Einfluss der Additive auf die Lage der morphotropen Phasengrenze ist in Tabelle 5.14 und Abbildung 5.17 dargestellt. Vergleicht man die hier für die einzelnen Additivreihen ermittelte Lage der MPB mit Literaturwerten von undotiertem PZT ( $x_{Zr,MPB} = 53 \text{ mol\%}$ ) [61, 65, 66], ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Die Daten lassen keine signifikante Korrelation zwischen Akzeptor- und Donatordotierung bzw. zwischen A- und B-Platzsubstitution und der Lage der MPB erkennen.

Bei der Dotierung von PZT mit Lanthan bedingt die partielle Substitution von  $Pb^{2+}$  durch  $La^{3+}$ -Ionen eine Verschiebung der MPB von einem Zirkoniumgehalt  $x_{Zr} = 53 \text{ mol\%}$  zu  $x_{Zr} = 56 \text{ mol\%}$ , gleichbedeutend mit einer Stabilisierung der tetragonalen ferroelektrischen Phase. Eine entsprechende Verschiebung der MPB bei Lanthansubstitution dokumentieren auch Haertling und Land [63] bzw. Carl und Härdtl [62].

Dagegen verlagert sich die MPB durch eine Dotierung mit Tantal von  $x_{Zr} = 53 \text{ mol\%}$  zu  $x_{Zr} = 51 \text{ mol\%}$ ; dies entspricht einer Stabilisierung der rhomboedrischen Phase. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Annahme von Pferner, dass aus der Dotierung mit 4 mol% und 6 mol% Tantal eine Stabilisierung der tetragonalen Phase resultiert [66]. Dabei muss allerdings Folgendes berücksichtigt werden: Bei der hier vorliegenden Arbeit stehen pro Additivreihe fünf Zusammensetzungen mit variierendem Zr/Ti-Verhältnis bei konstantem Dotierungsgrad zur Verfügung, deren rhomboedrische und tetragonale Phasenanteile  $\chi_T$  und  $\chi_R$  bestimmt werden. Wie Abbil-

dung 5.17 zeigt, kann damit die Lage der MPB als Schnittpunkt zweier stetiger Funktionen  $\chi(x_{\text{Zr}})$  präzise ermittelt werden, während die Aussage von Pferner lediglich auf einer Extrapolation beruht. Hier stehen nur die  $\chi_{\text{T}}$ - und  $\chi_{\text{R}}$ -Werte von zwei Keramikzusammensetzungen bei konstantem Zr/Ti-Verhältnis (Zr/Ti = 53/47), aber unterschiedlichem Dotierungsgrad zur Verfügung.

Bei den beiden Additivreihen PZTW und PZTF wird keine dotierungsbedingte Verschiebung der MPB beobachtet. Ob dies auf den im Vergleich zu Tantal und Lanthan vergleichsweise geringen Dotierungsgrad zurückzuführen ist, kann mit dem vorliegenden Probenmaterial nicht abschließend geklärt werden.

## II. Breite des Koexistenzbereiches

Bei einem Vergleich der Koexistenzbereichsbreite  $\Psi_{\text{koex}}$  ist ein signifikanter Unterschied zwischen den donatordotierten PZT-Keramiken und den akzeptordotierten PZT-Keramiken erkennbar. Während die donatordotierten PZT-Systeme PLZT, PZTT und PZTW durch einen vergleichsweise breiten Koexistenzbereich der rhomboedrischen und tetragonalen ferroelektrischen Phasen (PLZT:  $\Psi_{\text{koex}} \geq 10$  mol%; PZTT:  $\Psi_{\text{koex}} = 11$  mol%; PZTW:  $\Psi_{\text{koex}} = 8$  mol%) gekennzeichnet sind, wird bei akzeptordotierten PZTF-Keramiken ein signifikant schmaleres Zweiphasengebiet zwischen rein tetragonalem und einphasig rhomboedrischem Kristallsystem beobachtet (PZTF:  $\Psi_{\text{koex}} = 4$  mol%) (Abbildung 6.4).

Es gilt als gesichert, dass die Breite des Koexistenzbereiches maßgeblich durch das Herstellungsverfahren und die Prozessführung bei der Pulversynthese beeinflusst wird. PZT-Keramiken aus nasschemisch hergestellte Pulvermischungen zeichnen sich durch signifikant kleinere Koexistenzbereichsbreiten aus. Dies wird durch einen im Vergleich zu Keramiken, die nach dem MO-Verfahren präpariert werden, optimierten Homogenisierungsgrad begründet (Kapitel 3.3.2). Dieser Zusammenhang kann bei den vorliegenden Pulvermischungen allerdings nicht zur Erklärung der unterschiedlichen Koexistenzbereichsbreiten herangezogen werden, da alle Pulvermischungen unter äquivalenten Bedingungen hergestellt werden (Kapitel 4.1).

Vergleicht man dagegen die  $\Psi_{\text{koex}}$ -Werte mit den additivreihenspezifischen Sinterparametern (Tabelle 5.15), erkennt man, dass Additivreihen, deren Verdichtung eine vergleichsweise hohe Sintertemperatur erfordert (z.B. PZTT), auch einen breiten Koexistenzbereich aufweisen. Dagegen wird für die PZTF-Additivreihe mit den „mildesten“ Sinterbedingungen der kleinste  $\Psi_{\text{koex}}$ -Wert gemessen. Dies ist ein Hinweis dar-

auf, dass die Breite des Koexistenzbereiches maßgeblich durch die pulverspezifischen Diffusionscharakteristika beeinflusst wird.

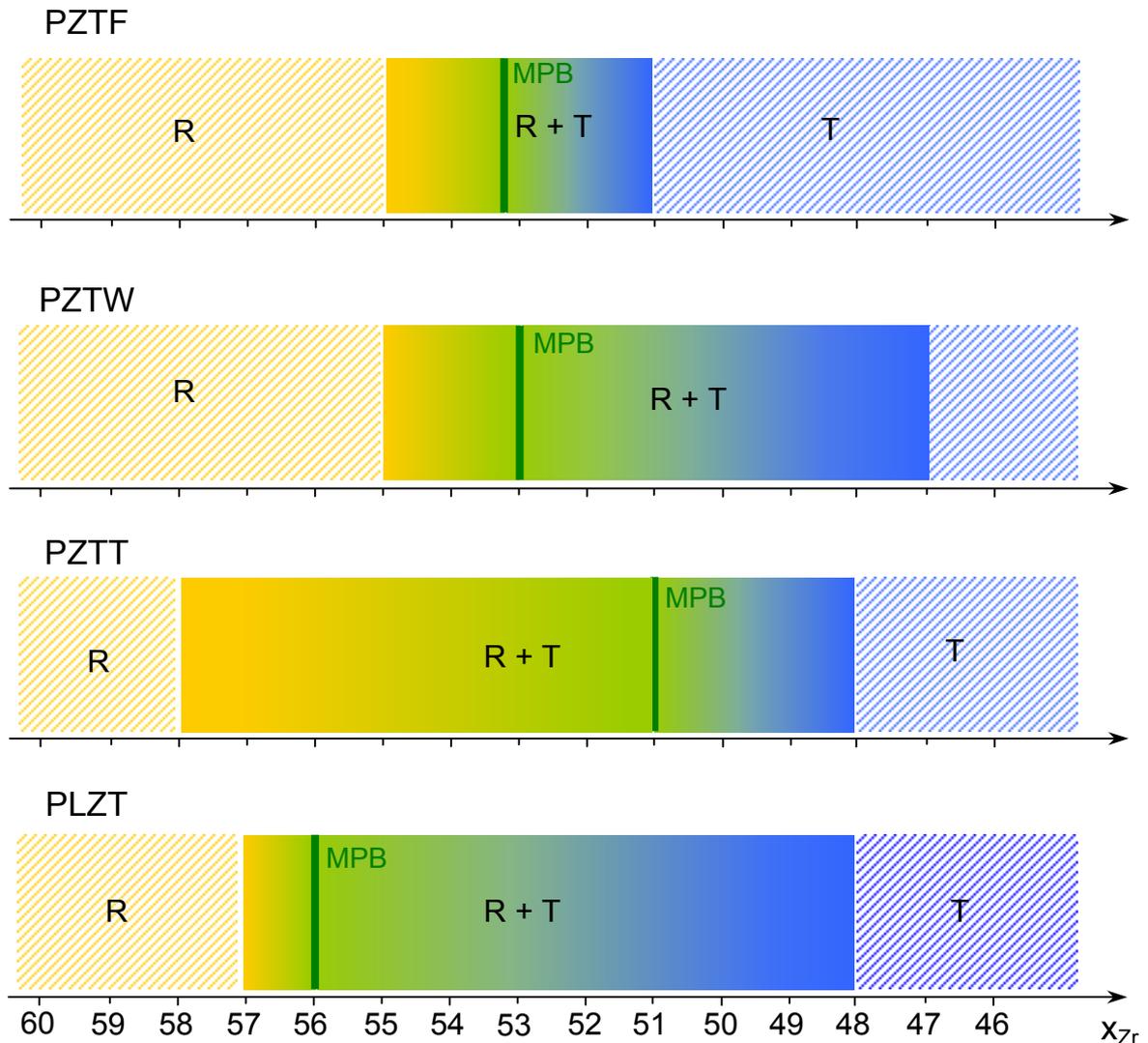


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Phasenzusammensetzung von PZTF, PZTW, PZTT und PLZT im Bereich der morphotropen Phasengrenze (MPB).

T Tetragonale Phase; R Rhomboedrische Phase;  
R + T Koexistenzbereich.

Der Zusammenhang zwischen den Diffusionseigenschaften und der Breite des Koexistenzbereiches beruht möglicherweise auf der unterschiedlichen Leerstellenkonfiguration und -konzentration der donator- bzw. akzeptordotierten PZT-Keramiken. Während die PZTF-Keramiken bei einem Dotierungsgrad von 1 mol%  $Fe^{3+}$  nur 0,5 mol% Leerstellen im Anionengitter aufweisen, erzeugen die vorliegenden Donatordotierungen (5 mol%  $La^{3+}$ , 5 mol%  $Ta^{5+}$ , 2,5 mol%  $W^{6+}$ ) einheitlich 1,25 mol% Leerstellen im Kationengitter. Nach Atkin und Fulrath bilden Leerstellen mit den Dotierungionen sogenannte Defektassoziate, die an den Korngrenzen konzentriert sind

und in der Kristallstruktur nur schlecht diffundieren können [75]. Dies führt zu einer Behinderung der Diffusionsprozesse im Keramikgefüge. Dieser Effekt ist bei Donatoradditiven ( $\text{Nb}^{5+}$ ) deutlicher ausgeprägt als bei Akzeptoradditiven ( $\text{Al}^{3+}$ ) [75].

Übertragen auf die hier untersuchten PZT-Keramiken bedeutet dies, dass die akzeptordotierten PZTF-Keramiken aufgrund ihrer geringeren Leerstellenkonzentration ein homogeneres Gefüge ausbilden können als PLZT, PZTT und PZTW. Da eine bessere Homogenität mit einem kleineren Koexistenzbereich der ferroelektrischen Phasen verbunden ist, können die unterschiedlichen Koexistenzbereichsbreiten auf verschiedene Leerstellenkonfigurationen zurückgeführt werden.

Inwieweit es sich dabei um einen reinen Konzentrationseffekt der Defektassoziate handelt oder ob auch die Art der Defektassoziate (bei Akzeptordotierung: Sauerstoff-leerstelle–Dotierungslücke; bei Donatordotierung: Kationenleerstelle–Dotierungslücke) einen Einfluss auf die Breite des Koexistenzbereiches hat, kann anhand der vorliegenden Keramiken nicht abschließend geklärt werden. Dazu sind weitere Untersuchungen an akzeptor- und donatordotiertem PZT mit gleicher Defektassoziatkonzentration erforderlich.

### 6.2.3 Verdichtungsverhalten von Blei-Zirkonat-Titanat

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dilatometeruntersuchungen zeigen, dass die Akzeptor- und Donatoradditive das Verdichtungsverhalten von Blei-Zirkonat-Titanat nachhaltig beeinflussen. Man erkennt signifikante Unterschiede sowohl im Hinblick auf den Mechanismus als auch die Kinetik der Verdichtung (Kap. 5.1.3.1). Während die akzeptordotierten PZTF-Keramiken nur ein Sintermaximum zeigen, erfolgt die Verdichtung der donatordotierten Keramiken in einem zweistufigen Prozess (Tabelle 6.2). Das erste Sintermaximum der donatordotierten Keramiken ist möglicherweise einer auf Flüssigphasenbildung basierenden Verdichtung zuzuordnen [61].

Der Einfluss der Additive auf die Prozesskinetik wird bei einem Vergleich der Sinterendtemperaturen  $T_{\text{End}}$  deutlich; während die Verdichtung der untersuchten donatordotierten Proben erst bei Temperaturen oberhalb 1030 °C bzw. 1235 °C abgeschlossen ist, beträgt die Endtemperatur für akzeptordotiertes PZTF 930 °C (Tabelle 6.2).

Wie die unterschiedlichen Koexistenzbereichsbreiten kann auch dieser Effekt durch die additivreihe-spezifischen Diffusionscharakteristika erklärt werden (vgl. Kapitel 6.2.2). Basierend auf dem Modell von Atkin und Fulrath [75] werden bei donatordo-

tiertem PZTT und PZTW die für die Verdichtung erforderlichen Diffusionsvorgänge durch eine vergleichsweise hohe Konzentration (1,25 mol%) von Defektassoziaten (Kationenleerstelle–Dotierungsion) stärker behindert als bei akzeptordotiertem PZTF (Defektassoziatenkonzentration: 0,5 mol%). Entsprechend muss den donatordotierten Systemen zur Erreichung eines mit den akzeptordotierten PZTF-Keramiken äquivalenten Verdichtungsgrades (Tabelle 5.11) mehr thermische Energie zur Verfügung gestellt werden.

Additivreihe	$T_{\text{Sintermaximum I}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Sintermaximum II}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{End}} [^{\circ}\text{C}]$
PZTF	860	----	930
PZTW	844	992	1032
PZTT	717	1190	1235

Tabelle 6.2: Mittlere Endtemperatur der Verdichtung und mittlere Temperatur der Sintermaxima der PZTF-, PZTW- und PZTT-Additivreihen. Angegeben sind die aus den Einzelwerten der fünf Zusammensetzungen einer Additivreihe mit variierendem Zr/Ti-Verhältnis berechneten Mittelwerte.

### 6.3 Großsignalverhalten von akzeptor- und donatordotiertem PZT

Im Fokus dieser Arbeit steht der Einfluss der Dotierungen auf das Großsignalverhalten von PZT-Keramiken, da das Dehnungsverhalten für den technischen Einsatz in der Aktorik von besonderer Bedeutung ist. Diskutiert wird der Einfluss von Donator- und Akzeptoradditiven auf das ferroelektrische Dehnungsverhalten bei Raumtemperatur, das Dehnungsverhalten von akzeptor- und donatordotiertem PZT in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie das Zyklisierungsverhalten rhomboedrischer und tetragonaler PZT-Keramiken.

Die Auswertung der Dehnungsmessungen konzentriert sich auf die folgenden, für einen Einsatz als Aktormaterialien wichtigen Parameter: Die maximal erreichbare Dehnung  $S_{\text{max}}$  ( $E = E_{\text{max}}$ ) und die für die Polarisierung und semibipolare Aktoransteuerung wichtige Koerzitivfeldstärke  $E_c$ .

### 6.3.1 Intrinsisches Dehnungsverhalten polykristalliner PZT-Keramiken

Die intrinsischen Dehnungseffekte, die bei ferroelektrischen PZT-Keramiken durch parallel ablaufende extrinsische Dehnungsvorgänge überlagert werden, können mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchungen separat analysiert werden.

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass das intrinsischen Dehnungsverhalten sowohl bei den akzeptor- als auch bei den donatordotierten Materialien nicht durch lineare Piezogleichungen beschrieben werden kann (Kapitel 5.3.2.2). Weder bei einer uni- noch bei einer bipolaren Ansteuerung erfolgt die Verzerrung des 200-Netzebenenabstandes proportional zur Feldstärke des äußeren E-Feldes. Vielmehr ist bei den polykristallinen PZT-Materialien ein deutlich hysteresebefahreter Funktionsverlauf – bei bipolarer Ansteuerung in Form einer Schmetterlingskurve – zu beobachten (Abbildung 5.37, 5.38). Dieses Verhalten wird ebenfalls bei undotiertem rhomboedrischem PZT [31] und anderen donatordotierten PZT-Keramiken [113] mit rhomboedrischem Gefüge beobachtet.

Der hysteresebefaherte Funktionsverlauf ist nach Reszat auf 180°-Domänenklappprozesse zurückzuführen [113]. Der im remanenten Zustand ( $E = 0$  V/mm) gemessene 200-Netzebenenabstand nimmt beim Anlegen eines elektrischen Feldes zunächst ab, da Elementarzellen, deren Polarisierung antiparallel zum äußeren Feld ausgerichtet sind, eine Schrumpfung erfahren. Direkt an diese antiparallel orientierten Elementarzellen anschließende parallel zum äußeren Feld orientierte Elementarzellen werden dadurch zunächst in ihrer Netzebenenauflerung behindert (sterischer Effekt). Röntgenographisch wird für die gesamte Probe ein Abnehmen des Netzebenenabstandes detektiert. Bei ausreichend großem äußeren Feld (Koerzitivfeld  $E_c$ ) richten sich die antiparallel orientierten Elementarzellen in Feldrichtung aus, erkennbar an einem sprunghaften Anstieg des Netzebenenabstandes  $d_{200}$ . Oberhalb der Koerzitivfeldstärke findet mit zunehmender Feldstärke eine kontinuierliche Aufweiterung des Netzebenenabstandes statt bis eine Sättigung erreicht wird.

Der Funktionsverlauf der feldinduzierten intrinsischen Netzebenenverzerrung zeigt deutliche Parallelen zum Funktionsverlauf der an tetragonalen PZT-Keramiken untersuchten extrinsischen Dehnungsvorgänge (Abbildungen 5.32, 5.34), deren charakteristischer Kurvenverlauf (Schmetterlingskurve) ebenfalls aus Reorientierungsprozessen resultiert. Allerdings handelt es sich in diesem Fall um nicht-180°-Domänenklappprozesse (bei tetragonalem Gefüge: 90°).

### **6.3.2 Einfluss der Akzeptor- bzw. Donatordotierung auf das makroskopisch und mikroskopische Dehnungsverhalten**

Die induktiv ermittelte maximale Dehnung  $S_{\max}$  als Funktion des Zirkoniumgehaltes  $x_{Zr}$  ist für alle Additivreihen in Abbildung 5.24 dargestellt. Sowohl bei der akzeptor- als auch bei den donatordotierten PZT-Keramiken durchläuft die Funktion  $S_{\max}(x_{Zr})$  ein Maximum. Der Vergleich mit den röntgenographisch ermittelten Phasenanteilen  $\chi_T$  und  $\chi_R$  (Kapitel 5.1.7) zeigt, dass die maximale Dehnung stets bei der morphotropen Zusammensetzung auftritt. Dies wird dadurch erklärt, dass im Bereich der MPB gleichzeitig tetragonale und rhomboedrische Phasen vorliegen (Zweiphasengebiet), wodurch die Anzahl der möglichen Polarisationsachsen mit 14 (6 Polarisationsachsen der tetragonalen Phase + 8 Polarisationsachsen der rhomboedrischen Einheitszelle) ein Maximum erreicht [69]. Daraus resultiert eine optimale Ausrichtung der Dipole parallel zum äußeren Feld und damit ein Maximum der Dehnungswerte.

Die donator- und akzeptordotierten PZT-Keramiken unterscheiden sich allerdings dadurch, dass die  $S_{\max}$ -Werte bei dem akzeptordotierten PZTF nach Durchlaufen des Maximums auffallend steil zu sehr kleinen Werten abfallen (Abbildung 5.24).

#### **I. Dotierungseinfluss auf das Dehnungsverhalten rhomboedrischer PZT-Keramiken**

Für die drei donatordotierten PZT-Keramiken T1(57/43), L1(59/41), W1(57/43) sowie für die akzeptordotierte Zusammensetzung F1(57/43) – alle mit rhomboedrischer Kristallstruktur – sind die Maximalwerte der induktiv bestimmten makroskopischen Dehnung  $S_{\max}$  und der mikroskopischen Dehnung  $S_{\text{intr,max}}$  in Abbildung 6.5 dargestellt.

Bei den donatordotierten PZT-Keramiken stimmen die prozentualen Werte der Verzerrung der Netzebenenabstände  $S_{\text{intr,max}}$  und der makroskopischen Dehnung  $S_{\max}$  relativ gut überein. Dagegen erreicht die intrinsische Dehnung bei der akzeptordotierten PZTF-Keramik einen signifikant kleineren Wert als die makroskopische Dehnung (F1(57/43):  $S_{200,\max} \approx 0,6 \cdot S_{\max}$ ).

Diese Daten legen zunächst die Hypothese nahe, dass bei den donatordotierten Keramiken die makroskopische Dehnung hauptsächlich auf intrinsischer Gitterverzerrung beruht, während extrinsische Domänenprozesse eine untergeordnete Rolle spielen.

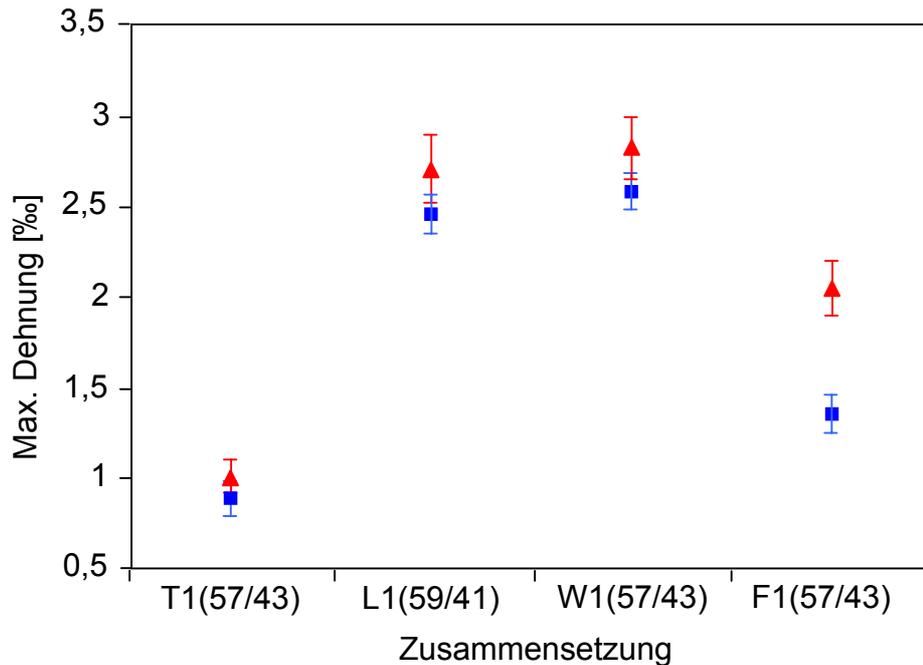


Abbildung 6.5: Maximalwerte der makroskopischen Dehnung  $S_{\max}$  ( $\blacktriangle$ ) und der mikroskopischen Dehnung  $S_{\text{intr,max}}$  ( $\blacksquare$ ) von den rhomboedrischen Pulvermischungen T1(57/43), L1(59/41), W1(57/43) und F1(57/43).  
 PZTT, PZTW, PLZT:  $E_{\max} = \pm 2,5$  kV/mm,  
 PZTF:  $E_{\max} = \pm 4,0$  kV/mm.

Diese Hypothese steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen von Untersuchungen des extrinsischen Dehnungsverhaltens rhomboedrischer Keramiken mittels Synchrotronmessungen [31, 113]. Die gegenüber von Standarddiffraktometern deutlich höhere Strahlungsintensität aus einem Synchrotronring ermöglicht hochauflösende Beugungsexperimente am (111)/(11-1)-Reflexduplett rhomboedrischer PZT-Keramiken. Die Änderung des Intensitätsverhältnisses  $I_{(111)}/I_{(11-1)}$  bei undotiertem als auch donatordotiertem PZT zeigen, dass auch PZT-Keramiken mit rhomboedrischem Gefüge ein signifikantes extrinsisches Dehnungsverhalten, basierend auf nicht-180°-Reorientierungsprozessen besitzen.

Die hier detektierten überproportional hohen intrinsischen Dehnungswerte sind offensichtlich methodisch bedingt. Bei der röntgenographischen Ermittlung der intrinsischen Dehnungswerte werden nur Kristallite an der Probenoberfläche erfasst, die im polykristallinen Gefüge die Braggschen Beugungsbedingungen erfüllen. Dagegen werden bei den induktiven Messungen die Dehnungsanteile aller statistisch orientierten Kristallite entsprechend ihrer Orientierung als Summe erfasst. Somit ist ein direkter Vergleich der Absolutwerte von  $S_{\max}$  und  $S_{\text{intr,max}}$  nur bedingt möglich.

Der Dotierungseinfluss auf das elektromechanische Verhalten rhomboedrischer PZT-Keramiken kann jedoch unabhängig von dieser Einschränkung aus Abbildung 6.5

abgeleitet werden. Bei akzeptordotiertem PZTF ist das makroskopische Dehnungsverhalten wesentlich stärker von den extrinsischen Dehnungsprozessen beeinflusst als bei den donatordotierten PZT-Keramiken. Eine generelle Aussage zum Dehnungsverhalten akzeptordotierter PZT-Keramiken erfordert weitere Untersuchungen mit anderen Akzeptoradditiven und Dotierungsgraden.

## II. Dotierungseinfluss auf das Dehnungsverhalten tetragonaler PZT-Keramiken

Die maximale Dehnung  $S_{\max}$  der donatordotierten PZT-Keramiken PLZT, PZTW und PZTT mit tetragonalem Gefüge erreicht Werte von 2,0 ‰ bis 3,7 ‰. Dagegen tendiert  $S_{\max}$  der akzeptordotierten PZTF-Keramiken mit tetragonaler Kristallstruktur gegen Null (Abbildung 5.24). F4(51/49) und F5(49/51) zeigen selbst bei Feldstärken von  $\pm 4,0$  kV/mm noch kein für Ferroelektrika charakteristisches Dehnungsverhalten (Schmetterlingskurve). Die induktiv ermittelte Dehnung von ca. 0,5 ‰ ist auf intrinsische Gitterverzerrung zurückzuführen.

Die röntgenographischen Untersuchungen im elektrischen Feld (Kapitel 5.3.2) zeigen, dass der Unterschied zwischen akzeptor- und donatordotiertem PZT im Wesentlichen aus dem extrinsischen Verhalten resultiert. Bei den donatordotierten Keramiken ändert sich das  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnis in Abhängigkeit vom äußeren E-Feld signifikant (Beispiel T5(49/51), Abbildung 5.32 a). Bei den akzeptordotierten Materialien bleibt das  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnis dagegen innerhalb der statistischen Schwankungen konstant (Abbildung 5.34 a). Das bedeutet, dass bei den donatordotierten PZT-Keramiken bereits bei Raumtemperatur ferroelektrische Domänenklappprozesse induziert werden, während die eisendotierten Keramiken bei dieser Temperatur noch ferroelektrisch inaktiv sind.

Quantitativ kann dieser Zusammenhang durch den Orientierungsgrad  $O_z$  der Dipole in Feldrichtung (z-Achse) beschrieben werden, der sich aus den Integralintensitäten der (002)- und (200)-Beugungsreflexe errechnet:

$$O_z = \frac{2 I_{(002)}}{2 I_{(002)} + I_{(200)}} \cdot 100 \% . \quad (6.3)$$

Im elektrischen Feld erreicht der  $O_z$ -Wert bei den drei donatordotierten PZT-Keramiken nahezu den für polykristalline Materialien theoretisch möglichen Maximalwert ( $O_{z, \max}^{\text{theo}} = 83,1$  %, [23]), während sich der Orientierungsgrad bei den

akzeptordotierten Keramiken selbst bei vergleichsweise hohem E-Feld nicht ändert und dem Wert von unpolarisierten Proben ( $O_z$  ca. 50 %) entspricht (Tabelle 6.3).

Ansatz	$O_{z,max}^*$ [%]	$S_{max}^*$ [‰]	$E_{c,extr}^+$ [V/mm]
L5(54/46)	$81,5 \pm 0,4$	$3,74 \pm 0,16$	1250
W5(49/51)	$79,9 \pm 0,5$	$2,19 \pm 0,12$	1000
T5(49/51)	$78,8 \pm 0,4$	$2,03 \pm 0,15$	1250
F4(51/49)	$50,9 \pm 1,9$	$0,29 \pm 0,12$	-----
F5(49/51)	$48,4 \pm 1,6$	$0,38 \pm 0,11$	-----
Theorie	83,1		

Tabelle 6.3: Maximaler Orientierungsgrad  $O_{z,max}$ , maximale makroskopische Dehnung  $S_{max}$  und extrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$  der donator- und akzeptordotierten tetragonalen PZT-Keramiken L5(54/46), T5(49/51), W5(49/51), F4(51/49) und F5(49/51).

\*)  $E_{max}$  bei donatordotierten PZT-Keramiken:  $\pm 2,5$  kV/mm,  
 $E_{max}$  bei akzeptordotierten PZT-Keramiken:  $\pm 4,0$  kV/mm.

Das unterschiedliche Dehnungsverhalten der tetragonalen PZT-Keramiken ist auf die dotierungsbedingte Leerstellenbildung zurückzuführen. Die bei einer Akzeptordotierung entstehenden Sauerstoffleerstellen  $V_O^{\bullet\bullet}$  bilden mit den Akzeptormetallionen  $M^{\eta+}$  sogenannte Defektdipole [126, 127, 128]. Bei PZTF führt die Dotierung mit Eisen(III)-Ionen zur Bildung von  $2Fe_{Zr/Ti}^{-1} - V_O^{\bullet\bullet}$ -Defektdipolen, die sukzessive in die Domänenwände diffundieren und deren Position fixieren (Domänenwandpinning). Als mögliche Ursache für diesen Prozess wird der Abbau von inneren Spannungen (elastische Betrachtung) diskutiert [129]. Da die Sauerstoffleerstellen im Gegensatz zu allen anderen Defekten bereits bei Raumtemperatur eine nicht zu vernachlässigende Beweglichkeit besitzen [130], richten sich die Defektdipole parallel zur spontanen Polarisierung der einzelnen Domänen aus. Daraus ergibt sich eine Stabilisierung der ursprünglichen Domänenkonfiguration [12, 118]. Aus dieser defektstabilisierten Domänenkonfiguration resultieren die höheren Koerzitivfeldstärken und die schlechtere Polarisierbarkeit von akzeptordotierten PZT-Keramiken. Bei den vorliegenden PZTF-Keramiken F4(51/49) und F5(49/51) kann daher bei Raumtemperatur bis zu einer Maximalfeldstärke von 4 kV/mm kein ferroelektrisches Domänenklappen induziert

werden. Im Gegensatz dazu fördern die bei den Donatordotierungen gebildeten Leerstellen im Kationengitter die Mobilität der Domänenwände und damit das ferroelektrische Domänenklappen.

Dass der Dotierungseinfluss bei den PZT-Keramiken mit rhomboedrischer bzw. morphotroper Kristallstruktur deutlich geringer ist, wird darauf zurückgeführt, dass hier die Gitterverzerrung signifikant kleiner ist als bei den tetragonalen PZT-Keramiken [31]. Daher ist die Ausrichtung der Dipole parallel zum E-Feld selbst bei einer gepinnten Domänenstruktur möglich.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Kombination von makroskopischen und mikroskopischen Dehnungsmessungen ist die Voraussetzung für die Aussage, auf welche Weise die Additive das makroskopische Dehnungsverhalten beeinflussen, d.h. ob sich der Additiveinfluss hauptsächlich auf die intrinsischen oder extrinsischen Dehnungsmechanismen auswirkt.

Bei Raumtemperatur wirkt sich der Einfluss von Akzeptor- bzw. Donatordotierungen primär auf die extrinsischen Dehnungsprozesse aus. Dagegen wird das intrinsische Dehnungsverhalten durch die Dotierungen nicht in diesem Maße beeinflusst. Besonders bei PZT-Keramiken mit tetragonalem Kristallgefüge kann eine Akzeptordotierung zu einem vollständigen „Einfrieren“ der ferroelektrischen Aktivität führen.

### **6.3.3 Temperaturabhängigkeit des feldinduzierten Dehnungsverhaltens**

Umgebungstemperatur und Temperaturschwankungen beeinflussen das Dehnungsverhalten von PZT-Keramiken nachhaltig. Daher wird das Dehnungsverhalten der im Rahmen dieser Arbeit präparierten PZT-Keramiken in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl mittels induktiver Dehnungsmessungen (Temperaturbereich – 50 °C bis 100 °C) als auch röntgenographisch (Temperaturbereich 20 °C bis 100 °C) untersucht.

#### **I. Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke**

Die induktiven und die röntgenographischen Untersuchungen zeigen übereinstimmend, dass die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  sowohl bei akzeptor- als auch bei donatordotierten PZT-Keramiken ein qualitativ konformes Temperaturverhalten aufweisen. Die Koerzitivfeldstärke nimmt mit steigender Temperatur ab (Abbildung 6.6, siehe auch Abbildung 5.27), d.h. bei einer höheren Proben temperatur erreicht die relative Dehnung ihren Minimalwert bereits bei kleineren Feldstärken.

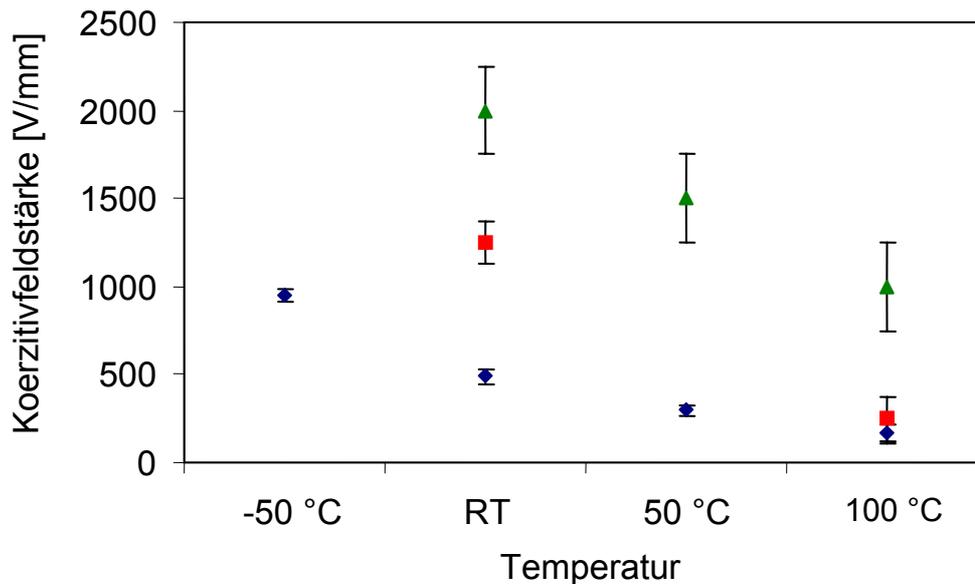


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,intr}$ , der extrinsischen Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$  und der makroskopischen Koerzitivfeldstärke  $E_c$ .

- ▲ :  $E_{c,intr}$ , gemessen an F1(57/43).
- :  $E_{c,extr}$ , gemessen an T5(49/51).
- ◆ :  $E_c$ , gemessen an L2(58/42).

Dass ein entsprechender Zusammenhang auch für die Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes gilt, konnte Hooker durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen an den kommerziell erhältlichen Keramiken PZT-5A, PZT-5H (beide donator-dotiert) und PZT-4 (akzeptordotiert) zeigen [131]. Die Polarisationshysterese wird zwischen  $-75\text{ °C}$  bzw.  $-100\text{ °C}$  und  $+150\text{ °C}$  mit zunehmender Temperatur kontinuierlich schmaler, d.h. der mit dem Minimalwert der relativen Dehnung identische Nullwert der Polarisation [132] verschiebt sich kontinuierlich zu kleineren Werten.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen im elektrischen Feld bei Temperaturen zwischen  $20\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  ermöglichen die mikroskopische Interpretation des makroskopisch beobachteten Temperaturverhaltens der Koerzitivfeldstärke.

Die extrinsische Koerzitivfeldstärke  $E_{c,extr}$  ist definiert als Feldstärke, bei welcher der Anteil von in Feldrichtung orientierten Domänen am geringsten ist. Abbildung 6.6 zeigt, dass  $E_{c,extr}$  mit zunehmender Temperatur signifikant abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Domänenwände im thermisch aktivierten Zustand beweglicher sind und dass daher Domänenreorientierungsprozesse bereits bei kleineren Feldstärken induziert werden können.

Für die intrinsische Gitterverzerrung ergibt sich eine analoge Abhängigkeit zwischen Temperatur und Koerzitivfeldstärke: Die Feldstärke  $E_{c,intr}$ , bei der die intrinsische Gitterverzerrung ihren Minimalwert erreicht, nimmt ebenfalls mit zunehmender Temperatur ab (Abbildung 6.6); dies kann wie im Fall der ferroelektrischen Domänenprozesse durch eine thermisch bedingte Zunahme der Gitterschwingungen erklärt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke ist besonders von Bedeutung, wenn man eine ferroelektrische Keramik nicht nur unipolar ansteuern, sondern zur Erreichung größerer Dehnungswerte semibipolar zwischen  $-\frac{1}{3} E_c$  und  $+ E_{max}$  zyklisieren will. In diesem Fall hat die aus einer Erwärmung der Probe resultierende Verschiebung der Koerzitivfeldstärke eine signifikante Änderung des Dehnungsverhaltens zur Folge.

### II. Temperaturabhängigkeit der maximalen Dehnung

Während sich die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene konform gestaltet, sind bei den maximalen Dehnungswerten konträre Funktionsverläufe zu beobachten. Makroskopisch ist für die maximale Dehnung der untersuchten donatordotierten PZT-Keramik zwischen  $-50\text{ °C}$  und  $+100\text{ °C}$  ein Maximumverlauf zu beobachten;  $S_{max,makros}$  durchläuft bei  $0\text{ °C}$  ein Maximum, eine weitere Erhöhung der Temperatur bedingt eine signifikante Abnahme der makroskopischen Dehnungswerte. Dagegen nimmt die röntgenographisch ermittelte Verzerrung der Netzebenenabstände zwischen Raumtemperatur und  $100\text{ °C}$  mit steigender Temperatur zu (Abbildung 6.7).

Wird angenommen, dass das makroskopisch zu beobachtende elektromechanische Verhalten im wesentlichen auf intrinsischen und extrinsischen Prozessen beruht, kann direkt aus den experimentell ermittelten Dehnungswerten  $S_{max,makros}$  und  $S_{max,intr}$  die maximale extrinsische Dehnung  $S_{max,extr}$  berechnet werden:

$$S_{max,extr} = S_{max,makros} - S_{max,intr}$$

Für die Temperaturabhängigkeit von  $S_{max,extr}$  ergibt sich damit für donatordotiertes PZT der in Abbildung 6.7 dargestellte Funktionsverlauf: Oberhalb von  $0\text{ °C}$  führt die Zunahme der Temperatur zu einer deutlichen Abnahme der maximalen extrinsischen Dehnung. Experimentell wird dieses Postulat durch die an PZTT durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen bestätigt: Bei der Maximalfeldstärke von

2500 V/mm und bei Raumtemperatur erreicht das  $I_{(002)}/I_{(200)}$ -Verhältnis einen Wert von 1,86, während der entsprechende Wert bei 100 °C nur noch 1,58 beträgt, gleichbedeutend mit einer temperaturbedingten Abnahme des Orientierungsgrades der Dipole in Feldrichtung.

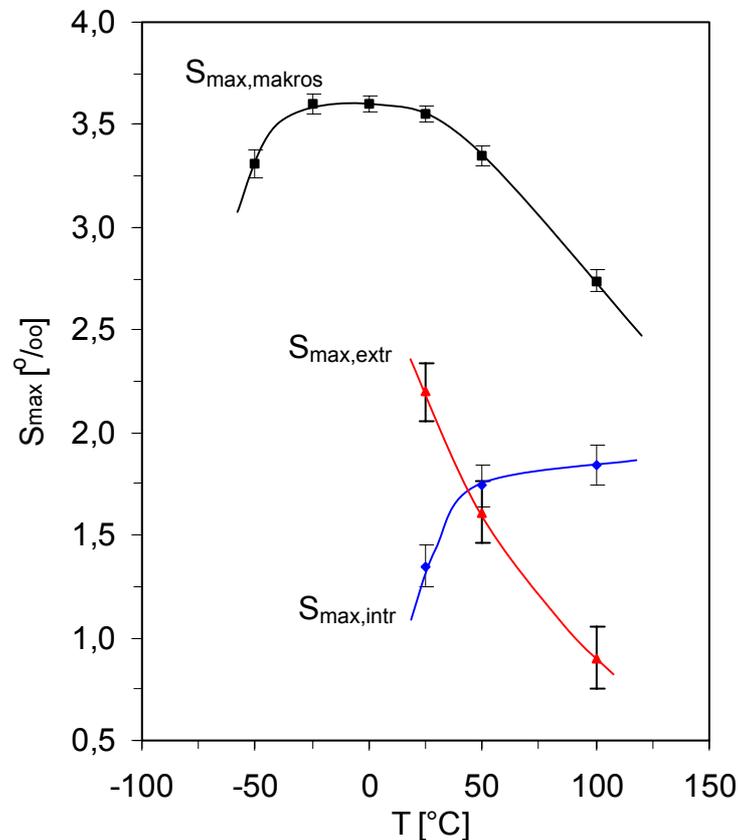


Abbildung 6.7: Maximale Dehnung  $S_{\max}$  von donatordotiertem PZT als Funktion der Temperatur.

Die gegenläufige Temperaturabhängigkeit von intrinsischer und extrinsischer Dehnung lässt sich gittertheoretisch erklären: Im thermischen Gleichgewicht schwingen die Atome bzw. Ionen im kristallinen Festkörper um ihre kristallographische Schwerpunktlage; die Zufuhr thermischer Energie intensiviert die Gitterschwingungen [133]. Die größere Beweglichkeit der Gitterbausteine im thermisch aktivierten Zustand führt beim Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer verstärkten Verzerrung der Netzebenenabstände, erkennbar an der Zunahme der intrinsischen Dehnung.

Gleichzeitig wirkt eine thermische Aktivierung der Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld entgegen. Besonders deutlich zeigt sich dies im Zustand der Remanenz. Bei der tantaldotierten Keramik T5(49/51) bewirkt die größere Beweglichkeit der Dipole im thermisch aktivierten Zustand, dass nach dem Abschalten des Feldes bei

100 °C nur noch ca. 50 % der bei Raumtemperatur in Feldrichtung orientierten Domänen parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind (Abbildung 5.32).

Die Temperaturabhängigkeit des extrinsischen Dehnungsverhaltens von donator- bzw. akzeptordotierten Keramiken differiert erheblich. Während im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 100 °C bei den donatordotierten Keramiken der Orientierungsgrad in Feldrichtung mit zunehmender Temperatur nur geringfügig abnimmt, ist bei den untersuchten PZTF-Keramiken eine deutliche Zunahme des Orientierungsgrades zu beobachten (Abbildung 6.8). Dieser Unterschied ist auf das bereits beschriebene dotierungsbedingte Domänenwandpinning zurückzuführen. Bei akzeptordotiertem PZT wirkt die thermische Aktivierung der Orientierungshemmung gepinnter Domänenwände entgegen und führt bei höheren Temperaturen zu einer besseren Ausrichtung der Dipole parallel zum äußeren E-Feld.

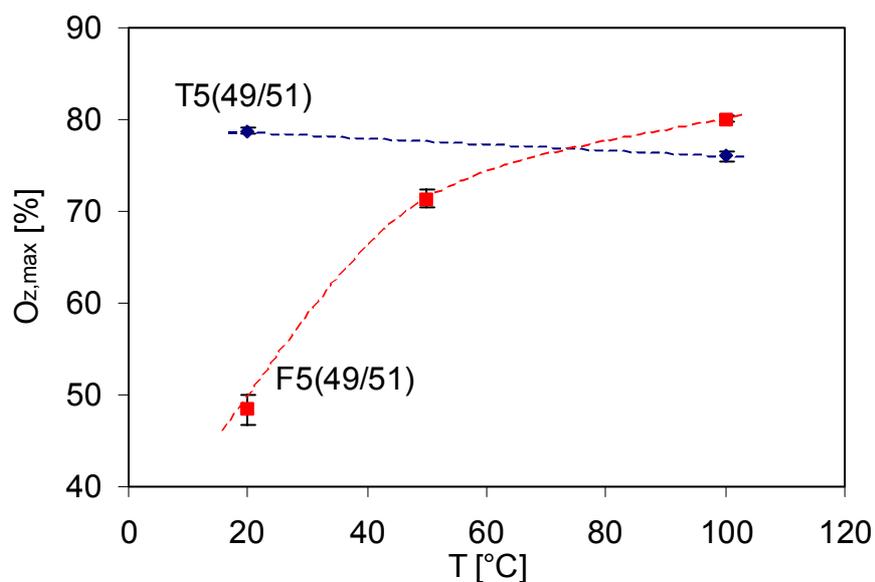


Abbildung 6.8: Maximaler Orientierungsgrad in Feldrichtung von donatordotiertem T5(49/51) und akzeptordotiertem F5(49/51) als Funktion der Temperatur.

### 6.3.4 Dehnungsverhalten von donatordotierten PZT-Keramiken bei uni- und semibipolarer Zyklisierung

Die Zyklenstabilität einer ferroelektrischen Keramik, d.h. die Abhängigkeit des Dehnungsverhaltens von der Zyklenzahl, ist für ihren technischen Einsatz von besonderer Bedeutung. Die dazu im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten induktiven Dehnungsmessungen an PLZT- und PZTT-Keramiken (Kapitel 5.3.1.4) zeigen einen signifikanten Zusammenhang zwischen Zyklenstabilität und Kristallstruktur.

Bei den tetragonalen PLZT- und PZTT-Ansätzen bleibt die maximale Dehnung  $S$  bei steigender Zyklenzahl sowohl unter unipolarer als auch semibipolarer Ansteuerung konstant, während  $S$  bei den rhomboedrischen und morphotropen Keramiken signifikant zunimmt. Exemplarisch ist die Dehnung  $S$  für rhomboedrisches L1(59/41) und tetragonal dominiertes L5(54/46) als Funktion der Zyklenzahl  $n_{\text{Zyklus}}$  in Abbildung 6.9 dargestellt.

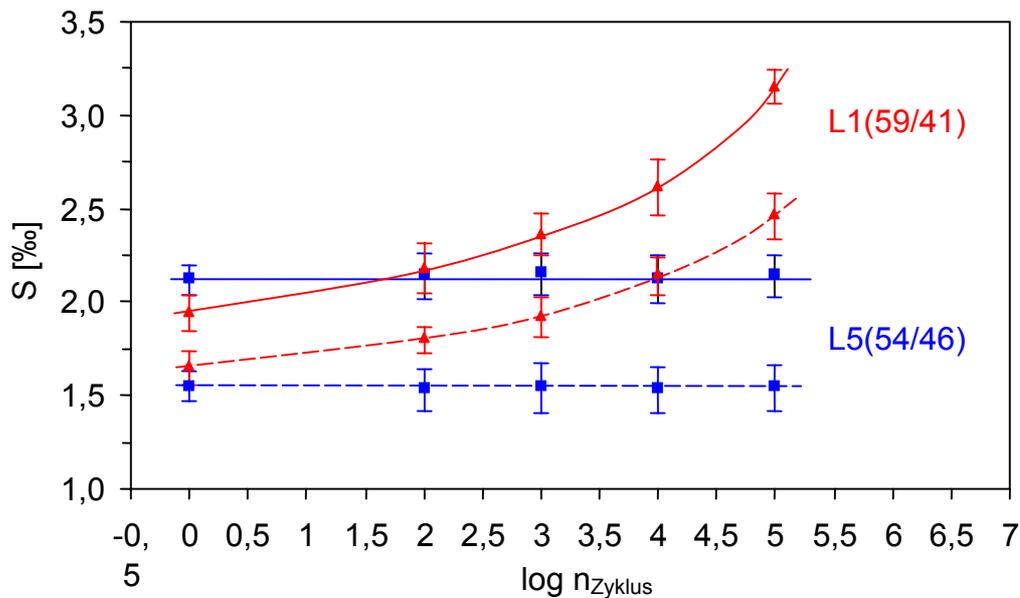


Abbildung 6.9: Dehnung  $S$  von rhomboedrischem L1(59/41) und überwiegend tetragonalem L5(54/46) als Funktion der Zyklenzahl  $n_{\text{Zyklus}}$ .

- Messreihe A:  $0 \leq E \leq 2 \text{ kV/mm}$ , unipolar;
- Messreihe B:  $-\frac{1}{3} E_c \leq E \leq 2 \text{ kV/mm}$ , semibipolar.

Die bei den rhomboedrischen und morphotropen Ferroelektrika gemessene Dehnungszunahme lässt sich dadurch erklären, dass sich während der Zyklisierung sukzessive immer mehr Dipole in Feldrichtung orientieren. Die 24 Stunden nach Abschluss der Zyklisierung durchgeführten Kontrollmessungen zeigen keinen Rückgang der Dehnungswerte, d.h. die durch die Zyklisierung induzierte Domänenwandbeweglichkeit bleibt erhalten, eine altersbedingte Relaxation tritt in diesem Zeitraum nicht ein. Dagegen, wird bei den tetragonalen Keramiken unter den gewählten Bedingungen (Maximalfeldstärke 2 kV/mm) offensichtlich noch kein Domänenwachstum induziert.

Die Phasenabhängigkeit der Zyklensstabilität kann durch die Unterschiede der Koerzitivfeldstärken  $E_c$  erklärt werden: Die  $E_c$ -Werte der rein rhomboedrischen und morphotropen Keramiken sind deutlich niedriger als bei Keramiken mit tetragonaler

Kristallstruktur (Abbildung 5.25), d.h. bei tetragonalen PZT-Keramiken erfordert die Ausrichtung der Dipole in Feldrichtung eine größere elektrische Energie.

Anzumerken ist, dass bei allen Proben bis zu einer Zyklenzahl von  $10^5$  keine Abnahme der Dehnung beobachtet wird; offensichtlich findet unter den gegebenen Bedingungen keine das Dehnungsverhalten beeinflussende Schädigung des keramischen Gefüges statt.

An einer tetragonalen Probe T5(49/51) wird ein zusätzlicher Langzeitversuch mit  $10^8$  Zyklisierungsperioden durchgeführt (Abbildung 5.30). Bis zu einer Zyklenzahl von  $10^5$  zeigt die Probe das für PLZT-Keramiken mit tetragonalem Gefüge beschriebene Verhalten (Abbildung 6.9). Nach  $10^8$  Perioden ergibt die Dehnungsmessung jedoch nur noch einen Wert von 0,57 ‰, gleichbedeutend mit einer alterungsbedingten Abnahme von ca. 40 % (Abbildung 6.10).

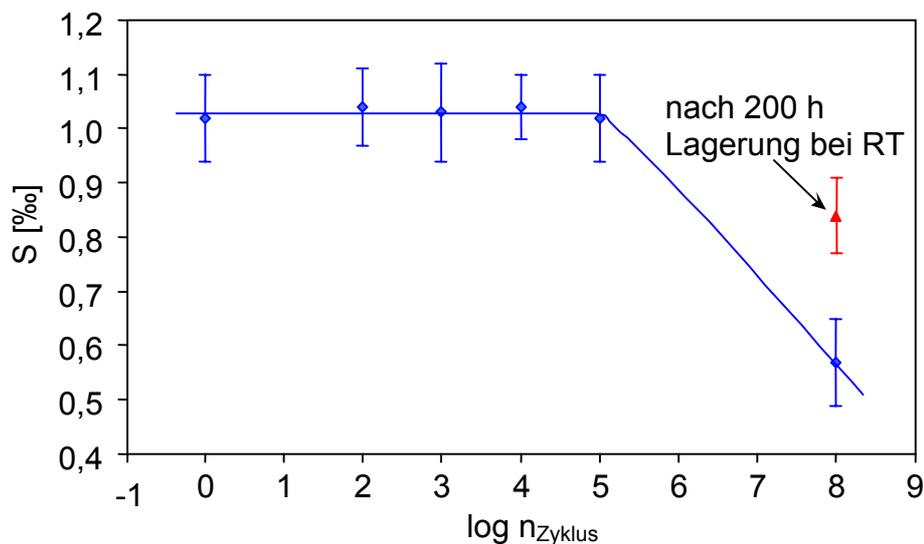


Abbildung 6.10: Dehnung  $S$  von T5(49/51) als Funktion der Zyklenzahl  $n_{\text{Zyklus}}$ .

Eine erneute Dehnungsmessung nach der Lagerung der Probe von ca. 200 Stunden bei Raumtemperatur ergibt einen Wert von 0,84 ‰ (Abbildung 6.10), d.h. bei der zunächst beobachteten alterungsbedingten Dehnungsabnahme handelt es sich nur partiell um eine irreversible Schädigung des Keramikgefüges, wie zum Beispiel aus intergranularen Spannungen resultierende Mikrorisse [134, 135]. Der reversible Anteil ist möglicherweise auf die Entstehung von sogenannten elektrischen Raumladungszonen [136] zurückzuführen, die sich durch Verunreinigungen in der Probe ausbilden, das Klappen der Domänen behindern und während der Auslagerung der Probe teilweise wieder abgebaut werden.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Bo Su, "Novel Fabrication Processing of Improved Lead Zirconate Titanate (PZT) Ferroelectric Ceramic Materials"; PhD Thesis, University of Birmingham
- [2] Curie, J., Curie, P., "Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémicédrés à faces inclinées", C.R. Acad. Sci., 91,383 – 387, 1880.
- [3] Curie, J., Curie, P., "Contractions et dilations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémicédrés à faces inclinées", C.R. Acad. Sci., 93, 1137 – 1140, 1881.
- [4] Langevin, P., "Procédé et appareils d'émission et de réception des ondes élastiques sous-marines à l'aide des propriétés piézo-électriques du quartz", French Patent 505, 703, 17.September 1918.
- [5] Cady, W.G. "Piezoelectricity", McGraw-Hill, New York (1946), Rev. Ed. By Dover Publications, New York, 1964.
- [6] Newnham, R.E., Ruschau, G.R., " Smart Electroceramics", J. Am. Ceram. Soc., 74 (3), 463 – 480, 1991.
- [7] Keeling, M.R., "Ink Jet Printing" in C.Z. Rozen (Hrsg.), "Key Papers in Physics: Piezoelectricity", Am. Inst. Phys., New York, 339, 1992.
- [8] Uchino, K., "Electrostrictive Actuators, Materials and Applications", Ceram. Bul., 65, 647 – 652, 1986.
- [9] Wersing, W., "Ferroelectric Devices", Setter, N. und Colla, E.L. (Hrsg.), "Ferroelectric Ceramics", Birkhäuser Verlag, Basel, 299 – 347, 1993.
- [10] Whittaker, E.J.W., "Crystallography. An Introduction for Earth Science (and Other Solid State) Students, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [11] Tichý, J., Gautschi, G., „Piezoelektrische Meßtechnik“, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [12] Damjanovic, D., „Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics“, Rep. Prog. Phys., 61, 1267 – 1324, 1998.
- [13] Xu, Y., „Ferroelectric Materials and Their Applications“, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, Netherlands, 1991.
- [14] Lines, M.E., Glass, A.M., "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", Clarendon, Oxford,1979.
- [15] Sonin, A.S., Strukow, B.A., "Einführung in die Ferroelektrizität", Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1974
- [16] Martin, H.-J., "Die Ferroelektrika", Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Potig KG, Leipzig, 1964.
- [17] Mitsui, T., Tatsuzaki, I., Nakamura, E., An Introduction to the Physics of Ferroelectrics", Gordon und Breach, London, 1976.
- [18] Essig, O., "Herstellung und Charakterisierung von Blei-Zirkonat-Titanat-Stannat(PZST)-Keramik", Dissertation, Stuttgart, 2001.
- [19] Ghandi, K. "Shape Memory Ceramic Actuation of Adaptive Structures", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [20] Jaffe, B., Cock, W.R., Jaffe, H., „Piezoelectric Ceramics“, Academic Press, London und New York, 1971.
- [21] Arlt, G., "Review: Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramics: Stress Relief", J. Mater. Sci., 25, 2655 - 2666, 1990.

- [22] Helke, G., "Piezoelektrische Keramiken: Physikalische Eigenschaften, Zusammensetzung, Herstellungsprozess, Kenngrößen und praktische Anwendungen", *Keram. Zeitschrift*, 51 (12), 1048 – 1052, 1999.
- [23] Bärwald, H.G., "Thermodynamic Theory of Ferroelectric Ceramics", *Phys. Rev.*, 105, 480 - 486, 1957.
- [24] International Electrotechnical Commission, "Guide to Dynamic Measurements of Piezoelectric Ceramics with a High Electromechanical Coupling", 1st Ed., Publication 483, Genève, 1976.
- [25] Raithel, H., "Herstellung und Charakterisierung von Aktormaterialien auf PZT-Basis", Diplomarbeit, Bayreuth, 1998.
- [26] Haussühl, S., "Kristallstrukturbestimmung", Physik Verlag, Weinheim, 1979.
- [27] Hammer, M., Endriss, A., Lupascu, D.C., Hoffmann, M.J., „Influence of Microstructure on Microscopic and Macroscopic Strain Behavior of Soft PZT Ceramics”, in Galassi, C. et al (eds.), "Piezoelectric Materials: Advances in Science, Technology and Applications, Kluwer Acad. Pub., 137 – 147, 2000.
- [28] Endriss, A., Hammer, M., Hoffmann, M.J., Kolleck, A., Schneider, G.A., „Microscopic and Macroscopic Ferroelectric-Ferroelastic and Piezoelectric Behavior of PZT Ceramics“, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19, 1229 – 1231, 1999.
- [29] Li, S., Bhalla, A., Newnham, R., Cross, L., Huang, C.Y., „90° Domain Reversal in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics“, *J. Mat. Sci.*, 29, 1290 – 1294, 1994.
- [30] Friedel, G., „Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen“, *C. R. Acad. Sci.*, 157, 1533 – 1536, 1913.
- [31] Endriss, A., „Reorientierungsverhalten von Domänen und mikroskopische Gitterdeformation in piezoelektrischen PZT-Keramiken, Dissertation, Tübingen, 1996.
- [32] Glazer, A., Mabud, S., Clarke, R., „Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at Several Temperatures. I.  $\text{PbZr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ “, *Acta Cryst. B34*, 1060 – 1065, 1978.
- [33] Dai, X., Wang, Y., „Study on the Order of the  $F_{R(LT)} - F_{R(HT)}$  Phase Transition of PZT Ceramics“, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 124, 435 – 440, 1991.
- [34] Barnett, H., „Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric Lead Zirconate – Lead Titanate System“, *J. All. Phys.*, 33, 1606, 1962.
- [35] Roleder, K., "Properties and Phase Transitions in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT)", *Key Engineering Mat.*, 155/156, 123 – 158, 1998.
- [36] Sawaguchi, H.M.E., Hoshino, S., *Phys. Rev.*, 83, 1078, 1951.
- [37] Jona, F., Shirane, G., Mazzi, F., Pepinsky, R., *Phys. Rev.*, 105, 849 – 856, 1957.
- [38] Shirane, T., Takeda, A., *J. Phys. Soc. Jap.*, 7, 5 – 11, 1952.
- [39] Groth, P. v., „Über Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen“, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 3, 449 – 457, 1870.
- [40] Härdtl, K.H., *Science of Ceramics*, 6, [7], 1 – 15, 1973.
- [41] Fukuhara, M., Bhalla, A., Newnham, R., „Morphotropic Phase Boundary in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -System“, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 122, 677 – 682, 1990.
- [42] Kakegawa, K., Mohri J., Shirasaki, S., Takahashi, K., „Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Prepared by Application of Electric Field“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, [10], 515 – 519, 1982.
- [43] Singh, A.P., Mishra, S.K., Lal, R., Pandey, D., „Coexistence of Tetragonal and Rhombohedral Phases at the Morphotropic Phase Boundary in PZT Powders, I, X-Ray Diffraction Studies“, *Ferroelectrics*, 163, 103 – 113, 1995.

- [44] Lal, R., Krishnan, R., Ramkrishnan, P., B. Ceram. Trans. J., 87, 99, 1988.
- [45] Ari-Gur, P., Benguigui, L., „Direct Determination of the Coexistence Region in the Solid Solutions  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ “, J. Phys. D: Appl. Phys., 8, 1856 – 1862, 1975.
- [46] Ari-Gur, P., Benguigui, L., „X-Ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition“, Sol. State Commun., 15, 1077 – 1079, 1974.
- [47] Isupov, V.A., „Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Piezoelectric Ceramics and Nature of Their Orientational Dielectric Polarization“, Soviet. Physics – Solid State, 10, [4], 989 – 991, 1968.
- [48] Hanh, L., Uchino, K., Nomura, S., „On the Phenomenon of Morphotropic Tetragonal – Rhombohedral Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramics“, Jap. J. of Appl. Phys, 17, [4], 637 – 641, 1978.
- [49] Eckstein, G., „Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von PZT-Keramiken an der Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal, hergestellt aus sprühgetrockneten Salzen“, Dissertation, Erlangen, 1983.
- [50] Mabud, S.A., „The morphotropic Phase Boundary in PZT Solid Solutions“, J. Appl. Cryst., 211 – 1216, 1980.
- [51] Kakegawa, K., Mohri, J., „Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Through the Use of Cupferon“, J. Am. Ceram. Soc., 68, C2 – C3, 1985.
- [52] Kagegawa, K., Mohri, J., Takahashi, T., Yamamura, H., Shirasaki, S., „A Compositional Fluctuation and Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ “, Solid State Commun., 24, 769 – 772, 1977.
- [53] Mishra, S.K., Pandey, D., Singh, A.P., „Effect of Phase Coexistence at Morphotropic Phase Boundary on the Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics“, Appl. Phys. Lett., 69, [12], 1707 – 1709, 1996.
- [54] Wersing, W., Roßner, W., Eckstein, G., Tomandl, G., „The Morphotropic Phase Boundary in PZT Ceramics Prepared by Spray Drying of Salt Solution and Mixed-Oxide Method“, Silicates Industriels, 3, 41 – 46, 1985. Identisch mit [6].
- [55] Jaffe, B., Roth R.S., Marzullo, S., „Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate Solid-Solution Ceramics“, J. Appl. Phys., 25 (6), 809 – 810, 1954.
- [56] Jaffe, B., Roth R.S., Marzullo, S., „Properties of Piezoelectric Ceramics in Solid Solution Series  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbO-SnO}$  and  $\text{PbTiO}_3\text{-PbHfO}_3$ “, J. Res. Nat. Bur. Stds., 55, 239 – 254, 1955.
- [57] Newnham, R.E., „Molecular Mechanisms in Smart Materials“, MRS Bull., 22 (5), 20 – 23, 1997.
- [58] Isupov, V.A., „Some Aspects of the Physics of Piezoelectric Ceramics“, Ferroelectrics, 46, 217 – 225, 1983.
- [59] Lal, R., Sharma, S.C., Dayal, R., „Phase Transition and Piezoelectric Properties of  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Ceramics Prepared from Spray-Dried Powders“, Ferroelectrics, 141, 165 – 175, 1993.
- [60] Bauer, A., Bühling, D., Gesemann, H.-J., Helke, G., Schreckenbach, W., „Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika“, Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig, 1976.
- [61] Hammer, M., „Herstellung und Gefüge-Eigenschaftskorrelationen von PZT-Keramiken“, Dissertation, Karlsruhe, 1996.
- [62] Carl, K., Härdtl, K.H., „Strukturelle und elektromechanische Eigenschaften Laddotierter  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ -Keramiken“, Ber. Dt. Keram. Ges., 47, 687 – 691, 1970.
- [63] Haertling, G.H., Land, C.E. „Hot-Pressed  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications“, J. Am. Ceram. Soc., 54, [1], 1 – 11, 1971

- [64] Pferner, R.A., Thurn, G., Aldinger, F., "Mechanical Properties of PZT Ceramics with Tailored Microstructure", *Mat. Chem. Phys.*, 61, 24 – 30, 1999.
- [65] Roßner, W., „Sinterverhalten und elektrische Eigenschaften von Neodym dotierter Bleizirkonat-Titanat-Keramik, hergestellt nach dem Mixed-Oxide-Verfahren“, Dissertation, Erlangen, 1985.
- [66] Pferner, R.A., Mechanische Eigenschaften von PZT-Keramiken mit definiertem Gefüge“, Dissertation, Stuttgart, 1997.
- [67] Goldschmidt, T.B.V.M., "Geochemical Distribution Law of the Elements, VII The Laws of Crystal Chemistry", *Skr. Norske Vidensk. Akad., I. Mat.-Naturv. Kl. I*, 5-117, 1926.
- [68] Hahn, J.-P., „Influence of Grain Growth Inhibiting Dopants on the Electrophysical Properties of Rhombohedral Pyroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics“, Dissertation, Zürich, 1990.
- [69] Swartz, S.L., „Topics in Electronic Ceramics“, *IEEE Transaction on Electric Insulation*, 25, [5], 1990.
- [69] Shannon, R.D., *Acta Crystallogr.*, A32, 751, 1976
- [70] Warren, W.L., Pike, G.E., Vanheusden, K., Dimos, D., Tuttle, B.A., Robertson, J., *J. Appl. Phys.*, 79, 9250, 1996.
- [71] Jeong, C.-S., Park, H.-B., Hong, Y.-S., Kim, S.-J., „Effects of A-Site and B-Site Vacancies on Structural and Dielectric Properties of PLZT Ceramics“, *Korean J. of Ceram.*, 2, [2], 76 – 82, 1996.
- [72] Pan, W.Y., Zhang, Q.M., Jiang, Q.Y., Cross, L.E., "Electric Field Induced Strain on (Pb,La)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics Near the Tetragonal-Rhombohedral Morphotropic Phase Boundary", *Ferroelectrics*, 88, 1 – 15, 1988.
- [73] Gupta, S.M., Li, J.-F., Viehland, D., „Coexistence of Relaxor and Normal Ferroelectric Phases in Morphotropic Phase Boundary Composites of Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, [3], 557 – 564, 1998.
- [74] Barlingay, C.K., Dey, S.K., „Sol-Gel Processing of Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films: Dopant Compensation Mechanism and Leakage Current Characteristics, Hybrid Microelectronic Materials, 141 – 158, 1995.
- [75] Atkin, R.B., Fulrath, R.M., „Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [5], 265 – 270, 1971.
- [76] Härdtl, K.H., Hennings, D., „Distribution of A-Site and B-Site Vacancies in (Pb,La)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [5], 230 – 231, 1972.
- [77] Hennings D., Rosenstein, G., „X-Ray Structure Investigation of Lanthanum Modified Lead Titanate, with A-Site and B-Site Vacancies“, *Mat. Res. Bull.*, 7 [12], 1505 – 1513, 1972.
- [78] Eyraud, L., Eyraud, P., Gonnard, P., Troccaz, M., „Influence of the Initial Lead Content on the Properties of Doped Ceramics Prepared by Wet Dry Methods“, *Ferroelectrics*, 34, 133 – 138, 1981.
- [79] Levett, P.D., "Faktoren, welche Bleizirkonattitanatkeramiken beeinflussen", *Amer. Ceram. Soc.*, 13, 386 – 390, 1965.
- [80] Bogdanov, "Ferroelektrische Keramiken mit hoher Curietemperatur", *I.A.N. SSSR, Ser. Fiz.*, 22 (12), 1497 – 1499, 1958.
- [81] Bryant, P., "The Effect of Lead Stoichiometry on the Optimum Sintering Profile of PZT Ceramics", 371 – 376.
- [82] Fushimi, S., Ikeda, T., "Phase Equilibrium in the System PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>", *J. AM. Ceram. Soc.*, 50 (3), 129 – 132, 1967.

- [83] Kingon, A.I., Clark, J.B., „Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics“, J. Am. Ceram. Soc., 66, [4], 256 – 260, 1983.
- [84] Song, B.-M., Kim, D.-Y., „Effect of Excess PbO on the Densification of PLZT Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 72 (5), 833 – 836, 1989.
- [85] Kagegawa, K., Matsunaga, O., Kato, T., Dasaki, Y., „Compositional Change and Composition Fluctuation in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Containing Excess PbO“, J. Am. Ceram. Soc., 78 (4), 1071 – 1075, 1995.
- [86] Akbas, M.A., McCoy, M.A., Lee, W.E., „Microstructural Evolution During Pressureless Sintering of Lead Zirconate Titanate Ceramics with Excess Lead(II)Oxide“, J. Am. Ceram. Soc., 78 (9), 2417 – 2424, 1995.
- [87] Kingon, A.I., Clark, J.B., „Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control“, J. Am. Ceram. Soc., 66, [4], 253 – 256, 1983.
- [88] Nakumura, Y., Chandratreya, S.S., Fulrath, R.M., „Expansion During the Reaction Sintering of PZT“, Ceramurgia Int., 6, [2], 57 – 60, 1980.
- [89] Chiang, S.-S., Nishioka, M., Fulrath, R.M., Pask, J.A., „Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics“, Am. Ceram. Soc. Bull, 60 (4), 484 – 489, 1981.
- [90] Härdtl, K.H., „Defect Structure of PLZT Doped with Mn, Fe, and Al“, J. Am. Ceram. Soc., 64 (5), 283 – 288, 1981.
- [91] Snow, G.S., „Improvement in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 56 (9), 479, 1973.
- [92] Carl, K., „Eine Untersuchung von Polarisierung, Domänenorientierungsgrad und des Maximums der piezoelektrischen Aktivität an der morphotropen Phasengrenze von keramischen PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Mischkristallen“, Dissertation, Karlsruhe, 1972.
- [93] Okazaki, K., Ohtsubo, I., Toda, K., „Electrical, optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two-Stage Processing“, Ferroelectrics, 10, 195 – 197, 1976.
- [94] Huck, C., „Herstellung und Charakterisierung von antiferroelektrisch-ferroelektrisch schaltenden Werkstoffen“, Diplomarbeit, FH Nürnberg, 1996.
- [94] Webster, A.H., MacDonald, R.C., Bowman, W.S., „The System PbO-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> at 1100 °C“, J. Can. Ceram. Soc., 34, 97 – 102, 1965.
- [95] Weston, T.B., Webster, A.H., McNamara, V.M., „Lead Zirconate – Lead Titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions“, J. Am. Ceram. Soc., 52, [5], 253 – 257, 1969.
- [96] Bendel, M., „Synthese und Charakterisierung von Lanthan modifiziertem PZT“, Diplomarbeit, NTA Prof. Dr. Grübler, Isny, 1996.
- [97] Hammer, M., Monty, C., Endriss, A., Hoffmann, M.J., „Correlation Between, Surface Texture and Chemical Composition in Undoped, Hard, and Soft Piezoelectric PZT Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 81 [3], 721 – 724, 1998.
- [98] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., „Adsorption of Gase in Multimolecular Layers“, J. Am. Ceram. Soc., 60, 309 – 319, 1938.
- [99] Salmang, H., Scholze, H., „Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [100] Naumann, R., Ullrich, B., „Differenz-Thermoanalyse (DTA), Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC), sowie Thermogravimetrie (TG) und ihre Anwendung in der Keramik“, Beilage zur Keramischen Zeitschrift 43, 6, 1 – 5, 1991.
- [101] DIN 51056: Bestimmung der Wasseraufnahme und der offenen Porosität, 1985.
- [102] DIN EN 623 „Prüfverfahren für Hochleistungskeramik, Allgemeine und strukturelle Eigenschaften, Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität.

- [103] Ermrich, M., „Röntgendiffraktometrie“, Seminarbericht TA Wuppertal, Sem.Nr. 510345036, 1996.
- [104] Oberacker, R., „Untersuchung des Sinterverhaltens keramischer Pulverpresslinge im Dilatometerversuch“, Praktikum Technische Keramik, WS 1987/88, Universität Karlsruhe
- [105] Ruschmeyer, K., „Piezokeramik: Grundlagen, Werkstoffe, Applikationen“, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1995.
- [106] International Electrochemical Commission, „Guide to Dynamic Measurements of Piezoelectric Ceramics with a High Electromechanical Coupling“, First Edition, Publication 483, Geneve, 1976.
- [107] Beyer, M., Böck, W., Möller, K., Zängl, W., „Hochspannungstechnik“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1986.
- [108] Härdtl, K.H., Rau, H., „PbO Vapour Pressure in the  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  System“, Sol. State Communication, 7, 41 – 45, 1969.
- [109] Hansen, M., „Constitution of Binary Alloys“, McGraw – Hill Book Company, New York, 1958.
- [110] Chen, S.-Y., Cheng, S.-Y., Wang, C.-M., „Polymorphic Phase Transformation of Lead Monoxide and Its Influence on Lead Zirconate Titanate Formation“, J. Am. Ceram. Soc., 73, 232 – 236, 1990.
- [111] Weston, J. Can. Ceram. Soc., 36, 15, 1967.
- [112] Randall, C.A., Kim, N., Kucera, J.-P., Cao, W., Shrout, T.R., „Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 81, [3], 677 – 688, 1998.
- [113] Reszat, J.-T., Glazounov, A.E., Hoffmann, M.J., „Analysis of Intrinsic Lattice Deformation in PZT-Ceramics of Different Compositions“, J. Europ. Ceram. Soc., 21, 1349 – 1352, 2001.
- [114] Helke, G., „Eigenschaften ferroelektrisch, piezoelektrischer Werkstoffe. Aufbau und Betriebsbedingungen von monolithischen Vielschichtaktoren“, Konferenzbericht Langzeitverhalten von Funktionskeramiken, 3 – 17, 22. – 23.05.1997.
- [115] Carl, K., „Ferroelectric Properties and Fatiguing Effects of Modified  $\text{PbTiO}_3$  Ceramics“, Ferroelectrics, 9, 23 – 32, 1975.
- [116] Heywang, W., Schäfer, R., „Aufbau ferroelektrischer Phasensysteme in Perowskiten“, Zeitschrift für angewandte Physik, 20, 10 – 15, 1965.
- [117] Miller, D.W., Glower, D.D., „The Properties of Oxygen Deleted Ceramic  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3 + 1 \text{ wt}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$  Surface Layers“, Ferroelectrics, 3, 295 – 303, 1972.
- [118] Härdtl, K.H., „Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics“, Ceramics International, 8, [4], 121 – 127, 1982
- [119] Shaoping, L., Wenwu, C., Newnham, R.E., Cross, L.E., „Electromechanical Nonlinearity of Ferroelectric Ceramics and Related Non-180° Domain Wall Motions“, Ferroelectrics, 139, 25 – 49, 1993.
- [120] Kuxmann, U., Fischer, P., „Beitrag zur Kenntnis der Zustandsdiagramme  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO-CaO}$  und  $\text{PbO-SiO}_2$ “, Erzmetall, 27, [11], 533 – 537, 1974.
- [121] Okazaki, K., Takahashi, K., Suzuki, H., Toda, K., „Thermal Diffusion in Injected Impurities into Ceramic Dielectrics“, Yogyo-Kyokai-Shi, 80, [11], 465 – 471, 1972.
- [122] Kubaschewski, O., Evans, E.L., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1958.
- [123] Nesmeyanow, A.N., Firosova, L.P., Isakova, E.P., Russ. J. Chem., 34, 810, 1960.

- [124] Holman, R.L., Fulrath, R.M., „Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate – Lead Titanate System Determined by Knudsen Effusion“, J. Appl. Phys., 44, [12], 5227 – 5236, 1973.
- [125] Hollemann, A.F., Wiberg, N., „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [126] Lohkämper, R., Neumann, H., Arlt, G., „Internal Bias in Acceptor-Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics: Numerical Evaluation of Decrease and Increase“, J. Appl. Phys., 68, [8], 4220 – 4224, 1980.
- [127] Neumann, H., Arlt, G., „Dipole Orientation in Cr-Modified BaTiO<sub>3</sub> Ceramics“, Ferroelectrics, 76, 303 – 310, 1987.
- [128] Jonker, G.H., Lambeck, P.V., „On the Origin of the Electrooptical Effect in Pyroelectric Crystals“, Ferroelectrics, 28, 351 – 353, 1990.
- [129] Carl, K., Härdtl, K.H., „Electrical After Effects in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics“, Ferroelectrics, 17, 473 – 486, 1978.
- [130] Schäufele, A., „Ferroelastische Eigenschaften von Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken“, VDI Fortschrittberichte, Reihe 5, Nr. 445, VDI Verlag, Düsseldorf, 1996.
- [131] Hooker, M.W., Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between – 150 and 250 °C“, NASA/CR-1998-208708, 1988.
- [132] Li, S., Bhalla, A.S., Newnham, R.E., Cross, L.E., „90° Domain Reversal in Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics“, J. Mat. Science, 29, 1290 – 1294, 1994.
- [133] Gottstein, G., „Physikalische Grundlagen der Materialkunde“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [134] Huo, Y., Jiang, Q., „Effect of Polarisation Switch upon Stress in Thickness Vibration of a Ferroelectric Plate“, J. Am. Ceram. Soc., 79, [3], 651 – 654, 1996.
- [135] Genkov, A.A., Kramarov, S.O., „Mechanical Strength of Ferroelectric Ceramics“, Ferroelectrics, 18, 249 – 255, 1978.
- [136] Okazaki, K., Igarashi, H., Nagata, K., Hasegawa, A., „Effects of Grain Size on the Electrical Properties of PLZT Ceramic“, Ferroelectrics, 7, 153 – 155, 1974.

## Lebenslauf

Name Jürgen Wehr  
Geboren am 31.01.1967 in Isny/Allgäu  
Nationalität deutsch  
Familienstand ledig

### Schulausbildung

1973 - 1977 Grundschule in Unterjoch/Hindelang  
1977 - 1986 Math.-nat. Gymnasium in Sonthofen  
1986 Schulabschluss: Abitur (Note: 1,6)

### Wehrdienst

1986 - 1987 Grundwehrdienst in Ulm/Sonthofen

### Akademische Ausbildung

1987 - 1994 Studium der Chemie an der Universität Ulm  
1994 Studienabschluss als Dipl.-Chem. (Note: 1,8)

### Berufstätigkeit

1995 - 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Daimler Benz Forschungszentrum in Ulm, Abt. Strukturwerkstoffe  
1999 - 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Daimler Chrysler Forschungszentrum in Ottobrunn, Abt. Oberflächentechnik  
seit 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungszentrum der EADS in Ottobrunn, Abt. Surface Technology and Chemical Engineering