

2. Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die für das Thema dieser Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen gemäß dem heutigen Kenntnisstand kurz vorgestellt.

2.1 Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität

Piezoelektrizität

Voraussetzung für das Auftreten von Piezoelektrizität ist das Kristallisieren eines Stoffes in einer Kristallklasse ohne Symmetriezentrum. Von den 32 bestehenden Kristallklassen sind 11 zentrosymmetrisch, d.h. sie besitzen ein Inversionszentrum. In solchen Strukturen sind polare Eigenschaften nicht möglich, da jeder polare Vektor durch eine entsprechende Symmetrieoperation invertiert werden kann. 21 Kristallklassen besitzen kein Symmetriezentrum, 20 von ihnen zeigen den piezoelektrischen Effekt. Eine Ausnahme aufgrund ihrer hochsymmetrischen, kubischen Struktur bildet die Oktaederklasse 432 [Kle90]. Die restlichen 20 Kristallklassen besitzen eine oder mehrere polare Achsen. Entlang dieser Achsen führt eine mechanische Deformation zu einer Trennung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte in jeder Elementarzelle und damit zur Polarisierung des Kristalls. Nach den Randbedingungen der Maxwellgleichungen ist diese Polarisierung mit der spontanen Ausbildung von Oberflächenladungen auf der Außenfläche des Kristalls verknüpft. Die gebildete Ladungsmenge ist dabei proportional zu der angelegten mechanischen Deformation (direkter piezoelektrischer Effekt). Umgekehrt kann durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes eine mechanische Deformation des Kristalls erzeugt werden (inverser piezoelektrischer Effekt).

Kristalle mit mehreren polaren Achsen (10 Klassen) zeigen ebenfalls diesen piezoelektrischen Effekt, aber im Gegensatz zu denen mit nur einer polaren Achse keine Pyro- bzw. Ferroelektrizität. Hydrostatischer Druck oder homogenes Erhitzen wirkt sich bei ihnen auf jede der polaren Achsen gleich aus und führt so zu einer Kompensation der Dipolmomente. Ein typisches Beispiel ist z.B. Quarz in der Kristallklasse 32 mit den polaren a_1 -, a_2 - und a_3 -Achsen, die in einer Ebene in 120° zueinander stehen [Jaf71].

Pyroelektrizität

Zusätzlich pyroelektrische Eigenschaften besitzen die 10 Kristallklassen, in denen nur eine einzige polare Achse auftritt. Parallel zu dieser Achse kann ein permanentes elektrisches Dipolmoment auftreten, das durch Oberflächenladungen auf den Kristallflächen kompensiert wird. Temperaturänderungen führen bei diesen Kristallklassen zu einer Dilatation oder Kontraktion des Kristalls entlang der polaren Achse und damit zu einer Veränderung des elektrischen Dipolmomentes. Die hieraus resultierenden Änderungen der Oberflächenladungsdichte werden als pyroelektrischer Effekt bezeichnet.

Ferroelektrizität

Ferroelektrika stellen eine Unterklasse der Pyroelektrika dar. Im Gegensatz zu reinen Pyroelektrika kann aber bei den Ferroelektrika die spontane Polarisierung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes umgekehrt werden, so daß dieser Effekt als dielektrisches Analogon zum Ferromagnetismus

verstanden werden kann. Bisher ist die Ferroelektrizität empirisch bei einigen der 10 pyroelektrischen Kristallklassen festgestellt worden [Jaf71].

2.2 Perowskitstruktur und verwandte ABX_3 -Strukturen

Gemeinsames Merkmal der wichtigsten ferroelektrischen Oxidkeramiken, wie z.B. Bariumtitanat ($BaTiO_3$), Bleizirkonat-Titanat ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$) und Kaliumniobat ($KNbO_3$) ist die Perowskitstruktur, deren Name sich von dem in der Natur auftretenden Mineral Perowskit (Calciumtitanat, $CaTiO_3$) herleitet. In der Idealform dieser kubischen Struktur mit der allgemeinen Formel ABO_3 besetzen die A-Ionen die Ecken des Elementarwürfels, die kleineren B-Ionen sein Zentrum und die O-Ionen seine Flächenmitten. Analog kann die Struktur auch als kubisch dichteste Kugelpackung aus A- und O-Ionen beschrieben werden, in der $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken durch B-Ionen besetzt wird. Dabei werden die A-Ionen von jeweils zwölf O-Ionen in Form eines Kubooktaeders koordiniert; die O-Ionen von jeweils vier A-Ionen und zwei B-Ionen. Hieraus ergibt sich die kristallchemische Formel $A^{[12]}B^{[6]}O_3^{[4+2]}$. Aus der Koordinationsgeometrie folgt damit für die Radiensummen die Beziehung $R_A + R_O = \sqrt{2(R_B + R_O)}$. Nach Goldschmidt [Gol26] und Galasso [Gal69] sind dabei jedoch Toleranzen zugelassen, innerhalb derer die Perowskitstruktur noch auftreten kann, wenn die Bedingung $R_A + R_O = t\sqrt{2(R_B + R_O)}$ mit einem Toleranzfaktor $t = 0,95 \dots 1,1$ erfüllt ist.

In den meisten Fällen ist die oben beschriebene, idealisierte Struktur nur der Prototyp für eine ganze Gruppe von nicht kubischen Strukturen mit niedrigerer Symmetrie, in denen die ursprüngliche Form deformiert ist. Charakteristischerweise zeigen viele Verbindungen in dieser Strukturfamilie Phasenübergänge zwischen einzelnen Strukturtypen. Mit diesem Phasenübergang geht eine Verzerrung der Elementarzelle einher, wobei das Zentralatom (B-Ion) beim Unterschreiten der sogenannten Curie-Temperatur T_c aus seiner elektrostatischen Gleichgewichtslage verschoben wird und eine spontane Polarisation P_{spont} erfolgt (siehe Abbildung 2.2-1a+b).

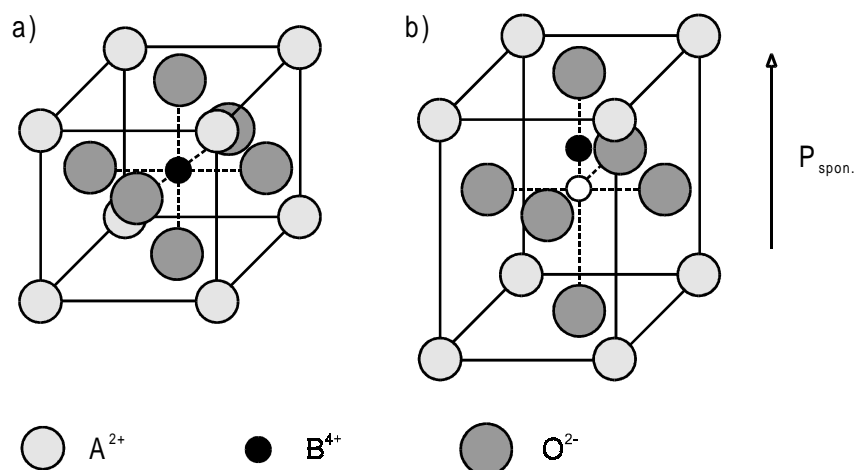


Abbildung 2.2-1a und b: Ideale Perowskitstruktur a) kubisch, b) tetragonal verzerrt.

Ein weiteres typisches Merkmal bei Vertretern der Perowskitstrukturfamilie ist, daß die Wertigkeiten der Ionen beinahe beliebig supplementiert werden können. So gibt es Perowskite mit $A^{2+}B^{4+}O_3$ ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O_3$ ($LaMnO_3$, $LaCrO_3$, $YAlO_3$) und $A^{1+}B^{5+}O_3$ ($NaNbO_3$, $KNbO_3$) Ionenpaaren. Die Perowskitstruktur kann auch auftreten, wenn ein Teil der A-Plätze unbesetzt ist. So kristallisieren Natrium-Wolfram-Bronzen (Na_xWO_3) im Bereich zwischen

$1 > x > 0,3$ in der Perowskitstruktur [Wel50]. In diesen Verbindungen ist ein Teil der Na^+ -Plätze nicht mit Na^+ -Ionen besetzt. Aus Gründen der Elektroneutralität des Gitters muß für jede Ionenleerstelle auf dem A-Platz die Oxidationsstufe eines Wolframions von W^{5+} auf W^{6+} zunehmen [Wes92]. Auch Verbindungen mit geringen Konzentrationen von Anionenleerstellen sind in der Literatur beschrieben. Unbekannt sind dagegen Oxide mit Perowskitstruktur, in denen Leerstellen auf der B-Position auftreten [Xu91].

2.3 Polarisation und Domänenkonfiguration

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, beruht die Polarisierbarkeit auf der Ausbildung eines Dipolmomentes in jeder Elementarzelle. Diese Dipole beeinflussen sich gegenseitig; es bilden sich spontane Bereiche - sogenannte Weissche Bezirke oder Domänen - mit einheitlicher Dipolausrichtung aus. Domänenwände stellen dabei Verwachsungsebenen von Zwillingen mit jeweils unterschiedlich orientierten Vektoren der spontanen Polarisation dar. Beispielsweise entstehen 90° -Domänen in ferroelektrischen Materialien durch Scherung entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf $\{110\}$ -Ebenen. Für die Ausbildung solcher Domänen werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten herangezogen [Xu91]. Mikroskopisch betrachtet kann zum einen die durch die spontane Polarisation verursachte Änderung der elektrostatischen Kräfte auf der Kristalloberfläche und zum anderen die Wechselwirkung eben dieser Polarisation mit internen mechanischen Spannungen im Kristall für die Entstehung von Domänen verantwortlich sein. Aus phänomenologischer Betrachtungsweise kann die Ausbildung von Domänen als Versuch des Systems verstanden werden, einen Zustand mit möglichst minimaler freier Energie zu realisieren.

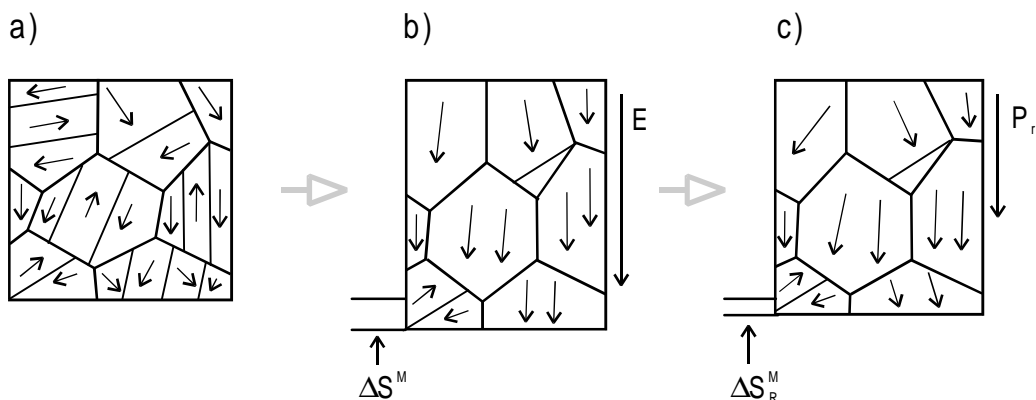


Abbildung 2.3-1a bis c: Schematische Darstellung einer polykristallinen Keramik mit Domänen. a) spontane Polarisation; Gesamtpolarisation = Null; b) Ausrichtung der Domänen in einem elektrischen Feld und daraus resultierende makroskopische Dehnung ΔS^M ; c) polykristalline Keramik mit remanenter Polarisation und hieraus resultierender remanenter Dehnung ΔS_R^M nach Abschalten des Feldes (Zeichnung nach [Cro93 und Xu91]).

Aufgrund der statistischen Orientierung von Domänen im Kristallit und von Kristalliten in einer polykristallinen Keramik hängt die Gesamtpolarisation davon ab, inwieweit sich die Domänen in ihrer Gesamtheit kompensieren. So ist z.B. die Gesamtpolarisation einer Keramik nach der Präparation im allgemeinen Null. Durch Anlegen eines genügend großen elektrischen Feldes können die Domänen jedoch in Richtung des Feldes ausgerichtet werden. Hieraus resultiert eine auch nach dem Abschalten des Feldes verbleibende, remanente Polarisation (P_r) der Probe (Abbildung 2.3-1).

Bei der Ausrichtung von Domänen kann es sowohl zu Verschiebungen von Domänenwänden als auch zur Neubildung von Domänen kommen. Im Gegensatz zu Ferromagneten, bei denen sich in den Blochwänden zwischen verschiedenen Weiss-Bereichen während der Magnetisierung die Feldrichtung der Elektronenspins nur langsam von einer Domänenrichtung in eine andere dreht, sind die Domänenwände in Ferroelektrika sehr dünn. Dies führt zu einer Minimierung der elastischen Energie beim Zusammentreffen verschiedener ferroelektrischer Domänen. Die Umorientierung von Domänen beruht dabei auf einem Prinzip von Nukleation und Wachstum. Zur Ausbildung von Domänen ist zunächst eine Nukleation von Keimen notwendig, die sich, sobald die kritische Größe überschritten ist, parallel zur Feldrichtung ausdehnen. Erst nach diesem Nukleationsschritt kommt es zum seitlichen Wachstum der Domänen. Die Geschwindigkeit des Wachstums wird durch diesen zweiten Schritt bestimmt, der von der Streßverteilung z.B. durch mechanische Klemmung der Körner im Gefüge, Leerstellen und Defekten im Kristall abhängig ist [Lee96 und Tan98].

Bei der Erstpolarisation einer Keramik besteht bei kleinen Feldstärken zuerst ein linearer Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem angelegten Feld, da dieses noch nicht groß genug ist, um Domänen in Feldrichtung auszurichten (Strecke 0-A in Abbildung 2.3-2). Durch Erhöhen der elektrischen Feldstärke orientieren sich zunehmend Domänen in Feldrichtung (Segment A-B), bis bei genügend großem Feld die Sättigungspolarisation der Probe P_s erreicht wird, d.h. alle Domänen sind in Feldrichtung orientiert. Nach Abschalten des elektrischen Feldes bleiben die Dipole nicht vollständig in Richtung des ehemaligen Feldes stehen, da sie an bestimmte Vorzugsrichtungen in den statistisch orientierten Kristalliten gebunden sind. Die verbleibende Polarisation wird als remanente Polarisation P_r bezeichnet und liegt im Normalfall in der Größenordnung von etwa $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Aufgrund der Verteilung der Polarisationsrichtungen der Domänen und der Behinderung der Beweglichkeit der Domänen erreicht die remanente Polarisation im polykristallinen Gefüge höchstens 90 % der maximalen Polarisation. Durch Anlegen eines Gegenfeldes, Abschalten und erneutes Anlegen des ursprünglichen Feldes kann die gesamte in Abbildung 2.3-2 dargestellte Hysteresekurve durchfahren werden.

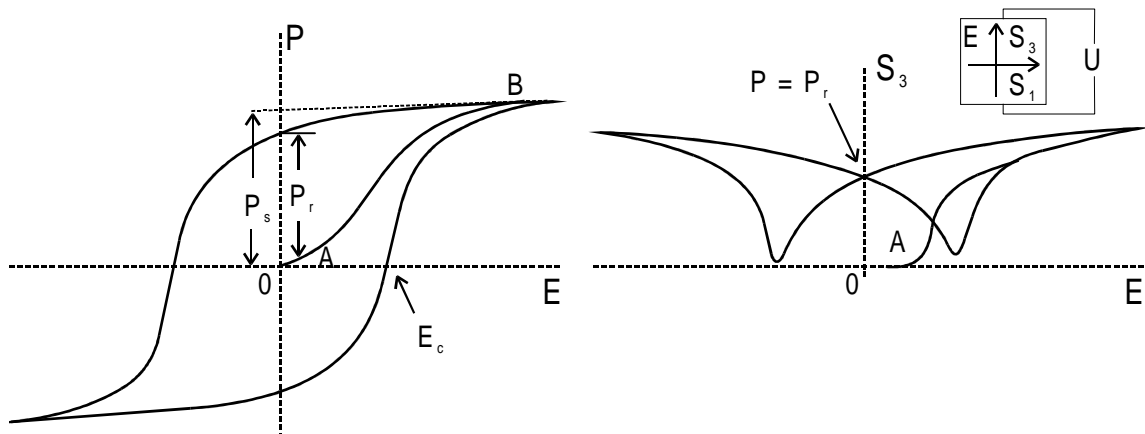


Abbildung 2.3-2: Charakteristische Hysteresekurve (linkes Bild) eines ferroelektrischen Materials und mechanische Längsdehnung (rechtes Bild) der Probe in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke.

2.4 Dielektrische und elektromechanische Klein- und Großsignaleigenschaften

Bei der Charakterisierung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften von piezoelektrischen Keramiken kann prinzipiell zwischen Kleinsignal- und Großsignalverhalten unterschieden werden. Als Kleinsignaleigenschaften bezeichnet man all diejenigen Meßparameter, bei denen ein linearer Zusammenhang zwischen verursachender und gemessener Größe besteht. Unter Großsignaleigenschaften werden dagegen all diejenigen Messungen zusammengefaßt, bei denen ein aufgrund von Domänenwandbewegungen nichtlineares Verhalten zwischen Meßgröße und Anregungsgröße zu beobachten ist.

Elektromechanische Kleinsignaleigenschaften: piezoelektrische Eigenschaften

Wie bereits beschrieben, müssen polykristalline Keramiken polarisiert werden, bevor die piezoelektrischen Eigenschaften ermittelt, bzw. genutzt werden können. Hierzu wird ein elektrisches Feld, mit üblicherweise doppelter Koerzitivfeldstärke bei erhöhter Temperatur ($T = \text{ca. } 2/3 T_c$) angelegt. An den so gepolten Keramiken kann durch eine mechanische Deformation eine dielektrische Verschiebung D erzeugt werden, die für kleine Kräfte proportional zur angelegten mechanischen Spannung T^M ist (direkter piezoelektrischer Effekt):

$$D = dT^M$$

Dieser Effekt kann beobachtet werden, indem man z.B. bei kurzgeschlossenen Elektroden an einer piezoelektrischen Probe einen Strom infolge von mechanischer Belastung (Zug oder Druck) mißt. Bei bekannter mechanischer Spannung kann dann der piezoelektrische Koeffizient d ermittelt werden.

Umgekehrt verursacht ein angelegtes elektrisches Feld eine relative Längenänderung $S = \Delta l/l$ der Probe, die direkt proportional zum elektrischen Feld ist (inverser piezoelektrischer Effekt).

$$S = dE$$

Aufgrund dieses Zusammenhanges ist eine Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten d durch Messungen von S , z.B. durch induktive Wegaufnehmer oder optische Methoden, bei definiertem angelegtem elektrischen Feld möglich. Thermodynamische Betrachtungen zeigen, daß die Proportionalitätsfaktoren des direkten und des indirekten Piezoeffektes zahlenmäßig identisch sind [Lin77].

Indizes zeigen die Richtung der Messung in Bezug auf die Polungsrichtung der Keramik an. So verknüpft z.B. d_{31} ein elektrisches Feld in Richtung der polaren z -Achse mit einer Längenänderung senkrecht hierzu, wohingegen d_{33} der Piezokonstanten bei einem Feld und einer Längenänderung entlang der Polungsachse entspricht.

Ein zusätzlicher Effekt, der bei der Messung des piezoelektrischen Koeffizienten auftritt, ist die Elektrostriktion, die in allen kristallinen und amorphen Materialien auftritt. Verursacht wird sie, ebenso wie der piezoelektrische Effekt, durch die Polarisation aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes. Im Gegensatz zum piezoelektrischen Effekt ist sie aber unabhängig von der Richtung des Feldes.

$$S = qD^2$$

In der Regel ist die Elektrostriktionskonstante q sehr klein, so daß für Piezoelektrika das elektrostriktive Verhalten zu vernachlässigen ist und somit von einem linearen Zusammenhang zwischen S und E ausgegangen werden kann [Böt94]. Eine Ausnahme bilden ferroelektrische Materialien mit einer hohen Dielektrizitätskonstante. Bei diesen Materialien kann oberhalb der Curie-Temperatur eine für technische Anwendungen genügend hohe Elektrostriktion gemessen werden [Jaf71].

Eine weitere Möglichkeit, die piezoelektrischen Eigenschaften eines Materials zu bestimmen, ist die Messung des elektromechanischen Kopplungsfaktors k an bereits gepolten Proben. Dieser Kopplungsfaktor ist ein Maß für die Umwandlung von elektrischer Energie in mechanische und umgekehrt. Bezieht sich der Kopplungsfaktor ganz allgemein auf ein piezoelektrisches Element mit beliebigen Abmessungen, so wird er als effektiver Kopplungsfaktor k_{eff} bezeichnet. Er berücksichtigt dann die in allen Richtungen auftretenden Energien. Treten dagegen in einer Probe die elektrischen und mechanischen Größen nur in bestimmten Richtungen auf, wird der Kopplungsfaktor mit den entsprechenden Richtungsindizes bezeichnet. Einen besonderen Fall stellt der Dickenkopplungsfaktor k_t dar. Er beschreibt die Kopplung zwischen einem elektrischen Feld parallel zur Scheibenachse und der mechanischen Wirkung in der gleichen Richtung (Abbildung 2.4-1). Senkrecht zur Scheibenachse findet praktisch keine Beeinflussung der Probe statt.

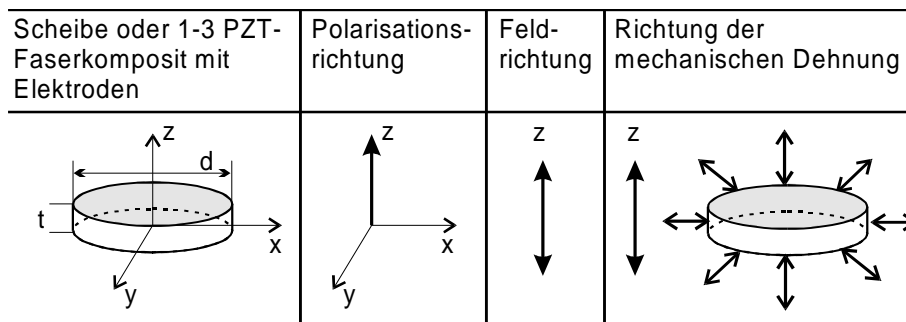


Abbildung 2.4-1: Elektromechanische Eigenschaften piezokeramischer Materialien: Dickenkopplungsfaktor k_t .

Dielektrisches Kleinsignalverhalten

Für die Anwendung von ferroelektrischen Werkstoffen sind die Dielektrizitätskonstante ϵ sowie der dielektrische Verlustwinkel ($\tan \delta$) wichtige Charakterisierungsgrößen. Beide Größen können im Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 150 MHz frequenzabhängig mit Hilfe konventioneller LCR-Meter simultan ermittelt werden. Insbesondere die Dielektrizitätskonstante gibt bei Ferroelektrika Aufschluß über die Qualität der Proben. So können z.B. anhand von Messungen der Dielektrizitätskonstanten Aussagen über das Gefüge der Proben wie z.B. die Porosität und über die Güte der Probenpräparation und der verwendeten Elektroden gemacht werden.

Dielektrisches und elektromechanisches Großsignalverhalten

Ab einer materialabhängigen Feldstärke, bzw. mechanischen Spannung ist der Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der dielektrischen Verschiebung, der elektrischen Feldstärke und der Deformation sowie der mechanischen Spannung und der Deformation nicht mehr linear. So ist z.B. die Aufweitung der Hysteresekurve bei Erhöhung der angelegten Feldstärken ein typisches nichtlineares Großsignalverhalten. Charakteristische, aus Hysteresekurven zu ermittelnde

Parameter für das Großsignalverhalten sind die Koerzitivfeldstärke E_c , die remanente Polarisation P_r und die maximale Polarisation P_{max} . Beim Durchfahren der ferroelektrischen Hysteresekurve (siehe Kapitel 2.3) entsteht durch die mechanische Längsdehnung der Probe die in Abbildung 2.3-2 dargestellte „Schmetterlingskurve“. Die wesentlichen Meßparameter sind hier die maximale Dehnung S_{max} sowie die Koerzitivfeldstärke E_c . Da das Volumen der Probe in erster Näherung konstant bleibt, führt die mechanische Dehnung in Feldrichtung zu einer relativen Verkürzung der Probe senkrecht hierzu.

Die Ursache des nichtlinearen Verhaltens liegt in der Domänenreorientierung in der gepolten Keramik [Ber59 und Uch67]. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, findet während der Polung der Keramik eine Orientierung von Domänen in Richtung des angelegten Feldes statt, so daß nach dem Abschalten des äußeren Feldes eine remanente Polarisation erhalten bleibt, die von einer remanenten Dehnung begleitet wird. Allerdings findet bei der Verringerung bzw. beim Abschalten des Feldes eine partielle Reorientierung von Domänen aufgrund der in der Keramik auftretenden mechanischen Spannungen statt.

Die Großsignaleigenschaften hängen von der Frequenz, der angelegten Feldstärke sowie von der Temperatur der Probe ab: Infolge der Trägheit von Domänenbewegungen sind die Großsignaleigenschaften bei schnellen Änderungen des Feldes geringer als bei langsamen Änderungen. Bei sehr hohen Wechselfeldern kann auch eine Depolarisation der Probe aufgrund von erhöhten dielektrischen und mechanischen Verlusten und der damit verbundenen Erwärmung des Materials eintreten [Hel76].

2.5 Das System Bleizirkonat-Bleititanat PZT

Aufgrund ihrer guten piezoelektrischen Eigenschaften sind Keramiken im System Bleizirkonat-Bleititanat (PZT) in elektrotechnischen Anwendungen weit verbreitet. Das System PZT besitzt die für ABO_3 -Verbindungen typische Perowskitstruktur, mit Pb^{2+} auf den A-Plätzen sowie Zr^{4+} oder Ti^{4+} auf den B-Plätzen.

In Abbildung 2.5-1 ist das binäre Phasendiagramm mit der lückenlosen Mischkristallreihe der beiden Endglieder $PbZrO_3$ und $PbTiO_3$ dargestellt [Shi52a]. Oberhalb der Curie-Temperatur T_c liegt eine paraelektrische kubische Modifikation ($m\bar{3}m$) P_C vor. Unterhalb T_c ist die Gitterstruktur je nach Zr/Ti-Verhältnis entweder tetragonal ($4mm$) F_T oder rhomboedrisch ($R\bar{3}m$) F_R verzerrt und aufgrund der Ausbildung einer spontanen Polarisation ferroelektrisch (siehe Abbildung 2.2-1). Im Bereich von 0 bis ca. 7 Mol-% $PbTiO_3$ tritt zusätzlich zu einer orthorhombischen Phase A_0 nahe dem Curie-Punkt eine tetragonale, antiferroelektrische Phase A_T auf, die ebenso wie die orthorhombische Phase A_0 antiferroelektrische Eigenschaften aufweist [Shi52b].

Die technisch interessantesten Zusammensetzungen liegen im Bereich der morphotropen Phasengrenze, da in diesem Bereich viele physikalische Parameter, wie z.B. Kopplungsfaktor und Dielektrizitätskonstante, ein Maximum durchlaufen [Jaf54 und Jaf55]. Erklärt wird dies mit Hilfe einer elektrischen und elastischen Energieminimierung durch Domänenbildung und den Ausrichtungszuständen der Dipole in den koexistierenden rhomboedrischen und tetragonalen Phasen. Die 14 möglichen Ausrichtungszustände ergeben sich aus 6 [100]-Richtungen der tetragonalen $PbTiO_3$ -reichen Phase sowie aus 8 [111]-Richtungen der rhomboedrischen $PbZrO_3$ -reichen Phase. Nach Cao und Cross 1993 [Cao93] können diese als nicht äquivalent angesehen werden und müssen somit entsprechend der Molfraktionen berücksichtigt werden.

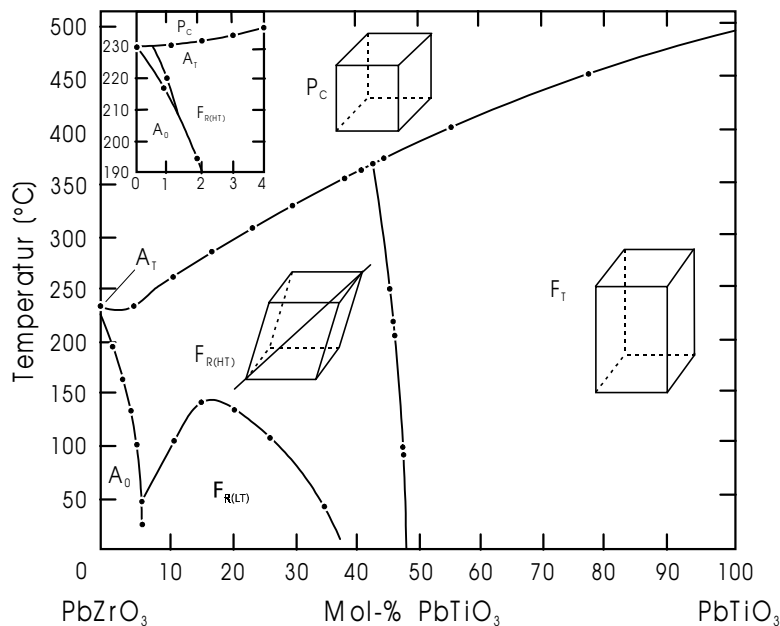


Abbildung 2.5-1: Binäres Phasendiagramm PbZrO₃-PbTiO₃ mit einer schematischen Darstellung der entsprechenden Gitterformen. Das Symbol P_C bezeichnet die paraelektrische kubische Phase, F_T die ferroelektrische tetragonale Phase, F_R die ferroelektrische rhomboedrische Phase und A_T die antiferroelektrische tetragonale Phase. Zusätzlich tritt noch eine orthorhombische, antiferroelektrische Phase A₀ auf [Jaf71].

Dieser Koexistenzbereich, der nicht als abrupte Grenze zu verstehen ist, trennt die Stabilitätsfelder von rhomboedrischer (<47 Mol-% PbTiO₃ bei Raumtemperatur) und tetragonaler (>47 Mol-% PbTiO₃ bei Raumtemperatur) Phase. Innerhalb dieses Bereiches gehen die Gitterkonstanten der beiden Phasen ineinander über. Die exakte Breite des Koexistenzbereiches ist dabei in der Praxis von mehreren Faktoren abhängig. Unter anderem besitzen z.B. das Herstellungsverfahren, die chemische Reinheit der Edukte sowie die Sinterbedingungen einen großen Einfluß [Ari74, Isu70 und Wes63]. Des weiteren zeigen auch PZT-Keramiken mit sehr kleinen Korngrößen < 1 µm eine Verschiebung der morphotropen Phasengrenze auf die Zirkonium-reiche Seite des PZT-Phasendiagramms. In der Literatur werden als mögliche Ursache für diese Effekte Fluktuationen in der chemischen Zusammensetzung [Kak77] sowie innere Spannungen von mechanischen und/oder elektrischen Feldern [Kak82] diskutiert.

Außer den bereits erwähnten Perowskitphasen können im System PZT auch metastabile Phasen auftreten. Diese in Anlehnung an das Mineral (Ca,Na)₂(Nb,Ta,Ti)₂O₆(O,OH,F) als Pyrochlor bezeichneten Nebenphasen [Ale62] kristallisieren in Form einer kubischen Fluoritzelle mit Sauerstoffleerstellen im Gitter [Kwo93]. Aufgrund des Symmetriezentrums in ihrer Elementarzelle sind sie nicht ferroelektrisch.

2.6 Einfluß des Gefüges auf die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften

Neben der Kristallstruktur beeinflusst vor allem das in der PZT-Keramik vorliegende Gefüge die Domänenkonfiguration und damit die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften. Allerdings ergeben die in der Literatur vorgestellten Untersuchungen kein in sich konsistentes Bild [Ran98]. Schwierigkeiten für einen Abgleich der unterschiedlichen Ergebnisse ergeben sich unter anderem

aus den unterschiedlichen Präparationsverfahren und durch das in den meisten Fällen unterschiedlich reine und zudem zusätzlich dotierte bzw. substituierte Probenmaterial.

Durch Wechselwirkung von mechanischen Klemmspannungen einzelner Körner im Gefüge mit unterschiedlichen Domänenwandenergien in Abhängigkeit von Korngrößen, Poren oder Korngrenzfilmen kann sich eine bestimmte thermodynamisch stabile Domänenkonfiguration einstellen. Diese liefert dann je nach Art der Ausbildung unterschiedliche Beiträge zu den piezo- und dielektrischen Eigenschaften [Arl87, Arl80 und Ran98]. So führt z.B. ein feinkörniges Gefüge zu einer Einschränkung der theoretisch zugelassenen Orientierungsmöglichkeiten der Domänen [Ran98], woraus eine Abnahme der Sättigungspolarisation und remanenten Polarisation sowie der Dielektrizitätskonstanten und des elektromechanischen Kopplungsfaktors resultieren kann. Gleichzeitig kann mit der Abnahme der Korngröße eine Zunahme der Koerzitivfeldstärke bei Hysteresemessungen beobachtet werden. Auch typische in PZT-Keramiken auftretende Alterungs- und Ermüdungserscheinungen der piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften können so erklärt werden. Neben einem „Pinning“ der Domänen an unterschiedlichsten Defektassoziaten und einer daraus resultierenden Abnahme der Domänenwandbeweglichkeit werden hier aber auch Mikrorißbildung an Korngrenzen als Versagensmechanismen angenommen.

2.7 Einfluß von Additiven auf die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften

Eine Möglichkeit, die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften von PZT-Keramiken gezielt zu beeinflussen, ist durch den Einbau von Additiven in das Perowskitgitter gegeben. Dabei kann generell zwischen Substitutionen und Dotierungen unterschieden werden.

Im Falle einer Substitution erfolgt der partielle Ersatz eines Kations (Pb^{2+} , Ti^{4+} oder Zr^{4+}) durch ein gleichwertiges Fremdion mit ähnlichem Ionenradius. Das neue Kation besetzt dabei die Position des ausgetauschten Kations in der Perowskitstruktur. Typischerweise erfolgt bei PZT-Keramiken eine Substitution des Pb^{2+} -Ions (Ionenradius 1,32 Å) durch Ionen der Erdalkalimetalle, wie z.B. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mit Ionenradien von 0,78, 1,06, 1,27 und 1,43 Å [Xu91]. Experimentelle Ergebnisse bei einer Substitution mit Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} in PZT zeigen, daß mit einem Austausch < 8 At.-% die Curietemperatur leicht erniedrigt wird, der planare Kopplungsfaktor k_p leicht und die Dielektrizitätskonstante ϵ_{33} sowie das Piezomodul d_{31} drastisch ansteigen [Kul59a]. Bei Substitutionen von Ca^{2+} > 8 At.-% und Sr^{2+} > 10 At.-% führt die Substitution zu einer Degenerierung der elektrischen Eigenschaften. Mit der Substitution ist gleichzeitig eine Verschiebung der morphotropen Phasengrenze auf die Zirkonium-reichere Seite des PZT-Phasendiagramms verknüpft [Car70 und Hae71]. So verschiebt sich z.B. bei einer Substitution von 12,5 At.-% die morphotrope Phasengrenze von einem Zr/Ti-Verhältnis von 53/47 nach 56/44. Zusätzlich zu den Veränderungen der elektrischen Eigenschaften kann bei der Substitution mit Erdalkalitionen eine Zunahme der Dichten der gesinterten PZT-Keramiken beobachtet werden. Dies kann auf die Wirkung dieser Ionen als Flußmittel zur Flüssigphasenbildung während der Sinterung zurückgeführt werden.

Auch Ti^{4+} - und Zr^{4+} -Ionen mit Ionenradien von 0,68 Å und 0,79 Å können partiell durch Fremdionen z.B. Sn^{4+} mit einem Ionenradius von 0,74 Å oder Hf^{4+} (0,72 Å) substituiert werden [Jaf55 und Jaf54]. Partiemer Ersatz von Ti^{4+} durch Sn^{4+} führt hierbei zu einer Abnahme des tetragonalen c/a-Achsenverhältnisses und der Curietemperatur mit ansteigendem Sn^{4+} -Gehalt. Bei einer homogenen Verteilung von Sn^{4+} kann so eine Stabilisierung der Dielektrizitätskonstante und

des planaren Kopplungsfaktors in der Keramik erreicht werden. Zusammensetzungen im ternären System $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbSnO}_3$ nahe des antiferroelektrischen–paraelektrischen Phasenüberganges erreichen hierbei hohe elektrostriktive Eigenschaften [Xu83].

Im Gegensatz zu einer Substitution wird bei einer Dotierung ein partieller Ersatz durch Ionen mit einer von der des originalen Ions abweichenden Valenz vorgenommen. Entweder kann dies durch Zusatz des entsprechenden Elements oder durch einen gekoppelten Austausch von Komponenten mit den allgemeinen Formeln $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$ oder $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ erreicht werden (siehe Kapitel 2.2). Grundlegend kann bei der Dotierung zwischen Ersatz mit Kationen höherer Valenz (Donatoren) und niedrigerer Valenz (Akzeptoren) sowie zwischen den A-Plätzen und B-Plätzen in der ABO_3 -Elementarzelle unterschieden werden.

Typische Donatoren sind 3- und 5-wertige Kationen, die mit den entsprechenden Ionenradien auf die A- bzw. B-Plätze eingebaut werden können (z.B. Nd^{3+} , La^{3+} und andere Seltenerdelemente, sowie Sb^{3+} , Bi^{3+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+} [Atk71, Car70, Fan89, Ger63, Ger60, Kul65, Kul59a-b und Tho66]). PZT-Keramiken, die mit Hilfe solcher Donator-Ionen dotiert sind, zeigen „weichere“ piezo- und ferroelektrische Eigenschaften, wie z.B. erhöhte Dielektrizitätskonstanten und planare Kopplungsfaktoren sowie geringere Koerzitivfeldstärken. Zusätzlich zeigen diese Materialien im allgemeinen keine so deutlichen Alterungs- und Ermüdungseffekte in ihren elektrischen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.9).

Das „weichere“ piezo- bzw. ferroelektrische Verhalten dieser Donator-dotierten PZT-Keramiken kann durch die Bildung von Pb-Leerstellen beim Einbau des Fremdions in die Perowskitstruktur erklärt werden. Der Mechanismus der Pb-Leerstellenbildung hängt in diesem Falle vom Ionenradius des Dotierungselementes ab. Dotierungselemente mit großen Ionenradien wie La^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} usw. besetzen A-Plätze anstelle von Pb^{2+} -Ionen und erzeugen somit zusätzliche positive Ladungen in der Perowskitstruktur, die durch die Bildung entsprechender Anteile an Pb-Leerstellen kompensiert werden. Eine weitere Möglichkeit, Pb-Leerstellen in einer PZT-Keramik zu erzeugen, ist durch die Dotierung mit Ionen mit kleinerem Ionenradius wie z.B. Nb^{5+} , Sb^{5+} und W^{6+} gegeben. In diesem Falle ersetzen diese Dotierungskationen Kationen auf B-Plätzen in der Perowskitstruktur. Die überschüssigen Ladungen dieser Fremdionen erzeugen in Analogie zu A-Platz-Dotierungen ebenfalls Pb-Leerstellen, um die Elektroneutralität des Gitters zu gewährleisten. Diese verursachen neben einer leichteren Diffusion von Atomen durch die Gitterstruktur eine Unterdrückung der Entstehung von Sauerstoffleerstellen und erhöhen somit die Beweglichkeit von Domänen. Somit führen schon kleinere elektrische Feldstärken zu hohen Polarisierungen. Gleichzeitig wird durch die relativ leicht auszurichtenden Dipole (Domänen) die Koerzitivfeldstärke herabgesetzt.

Eine weitere Möglichkeit, die leichtere Domänenwandbeweglichkeit zu erklären, ist durch die in Donator-dotierten PZT-Keramiken auftretende p-Typ-Leitfähigkeit gegeben [Ger63, Ger60 und Tak71]. Ausgehend von einem PbO-Verlust während der Sinterung entstehen in jeder realen PZT-Keramik Pb-Leerstellen. Diese stellen im Vergleich zu einem ungestörtem Gitter ein negatives Ladungszentrum mit einer effektiven Ladung von -2 dar und entsprechen somit einer Leitung vom „Elektronen-Loch-Typ“. Zugaben von höhervalenten Kationen führen bei diesen Keramiken zur Bildung von positiven Ladungszentren, die durch ein äußeres elektrisches Feld angeregte Elektronen binden können. Entspricht dabei die Donatorzugabe den bei der Sinterung entstandenen Pb-Leerstellenanteil, so sinkt infolge der Ladungskompensation die elektrische Leitfähigkeit und der Widerstand steigt an. Somit kann bei diesen Materialien ein höheres äußeres Feld angelegt werden, das zu einer erhöhten Polarisierbarkeit führt. Ein weiterer Vorteil dieser Art von Dotierung ist, daß

„weich“ dotierte Keramiken bei uni - oder bipolarer elektrischer Zyklisierung weniger anfällig für Ermüdungseffekte sind.

Im Gegensatz zu einer Donator-Dotierung können durch Akzeptor-Dotierungen sogenannte „harte“ PZT-Keramiken hergestellt werden. Gekennzeichnet sind diese durch eine erhöhte Sauerstoffdefektstruktur, die durch den Einbau von niedervalenten Kationen in die Perowskitstruktur verursacht werden. Typische Additive sind in diesem Falle Alkaliionen, die auf A-Plätzen, und z.B. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , und Al^{3+} die auf B-Plätzen in der Perowskitstruktur eingebaut werden [Aka70a+b, Aka69, Aka68, Coo62, Fan89, Sug62, Tho66, Uch67 und Wes69]. Da die Stabilität der Sauerstoffoktaeder durch die Leerstellenbildung reduziert wird, ist nur ein begrenzter Einbau dieser Akzeptorionen möglich. Im allgemeinen stellen diese Sauerstoffleerstellen einen sogenannten Defektdipol dar, der von den ferroelektrischen Dipolen der benachbarten Gitterzellen unterschieden werden kann. Eine Drehung eines solchen Defektdipoles erfolgt durch Platzwechsel einer Sauerstoffleerstelle, weswegen diese Defektdipole eine hohe Beweglichkeit in der Perowskitstruktur besitzen. Aufgrund dieser Beweglichkeit ist der Aufbau eines inneren Feldes möglich, das die Gleichgewichtslage der Domänen stabilisiert und damit deren Beweglichkeit einschränkt. Da dieser Effekt thermisch aktiviert ist, erfolgt der Aufbau dieses inneren Feldes um so schneller, je höher die Temperatur ist. Makroskopisch ergibt sich hieraus eine meßbare Zunahme der Koerzitivfeldstärke und eine Abnahme der dielektrischen Eigenschaften, des planaren Kopplungsfaktors und eine schnellere Ermüdung bei unipolarer oder bipolarer elektrischer Zyklisierung.

2.8 Einfluß von Additiven auf das Gefüge

Neben den direkten Auswirkungen auf das piezo- und ferroelektrische Verhalten wirken Dotierungen und/oder Substitutionen mit Fremdionen durch ihren Einfluß auf das Gefüge der PZT-Keramiken. So beobachteten Atkin und Fulrath [Atk71] durch Dotierung mit Nb^{5+} und Al^{3+} eine Abnahme der Korngröße in PZT-Keramiken mit zunehmendem Additivgehalt. Analoge Kornwachstumsinhibitoreffekte wurden für A-Platz Dotierungen mit Bi^{3+} [Hae64], Nd^{3+} [Roß85, Wen94 und Yos94], La^{3+} [Car70] und A- und B-Platz Substitution bzw. Dotierung mit Mn^{2+} / Mn^{3+} -Ionen [Kam92] sowie B-Platz Dotierungen mit Fe^{3+} [Wes69], Ta^{5+} [Kul59b] und V^{5+} [Wit81] beobachtet. Ein mögliches Modell für die Hemmung des Kornwachstums geht von der Anreicherung von Fremdionen im Bereich der Korngrenzen aus. Während des Kornwachstums müssen diese an den Korngrenzen angereicherten Ionen mitbewegt werden, wodurch die Korngrenzmobilität herabgesetzt wird [Atk71 und Lan73]. Weiterhin kann ein Einfluß von Additiven auf die Verdichtungsraten der Keramiken während der Sinterung beobachtet werden. So weisen undotierte Proben höhere Verdichtungsraten auf als dotierte/substituierte Proben mit gleicher Korngröße. Für eine Erklärung können zwei verschiedene Effekte herangezogen werden. Zum einen können die durch die Additive erzeugten Leerstellen aufgrund ihrer elektrischen Ladungen in Bezug auf das ungestörte Gitter mit den Fremdionen Defektassoziate ausbilden, so daß diese keinen Beitrag zum Massentransport und damit zur Verdichtung liefern können. Zum anderen kann eine mögliche Defektkonzentration an der Korngrenze zu einem Gradienten führen, welcher der Leerstellendiffusion von den Poren zur Korngrenze entgegenwirkt. Zusätzlich kann durch Binden von Fremdionen an die vorhandenen Leerstellen eine verminderte Volumendiffusion entlang der Korngrenzen erfolgen. Auf eine genauere Beschreibung von Modellen zur Sinterkinetik wird in Kapitel 3.1 eingegangen.

2.9 Ermüdung und Alterung von PZT-Keramiken

Eine insbesondere für die Anwendung problematische Charakteristik ferroelektrischer Keramiken ist die Änderung der Materialeigenschaften mit der Zeit. Diese Veränderung äußert sich unter anderem in einer Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Abszisse und einer Deformation der Hysteresese sowie in einer Abnahme der Klein- und Großsignalparameter. Unterschieden wird dabei einerseits zwischen der sogenannten Ermüdung, ausgelöst durch zyklisches Durchlaufen der Hysteresekurve und andererseits einer zeitlich bedingten Alterung gepolter Proben.

Für beide Effekte werden verschiedene Mechanismen verantwortlich gemacht. So können mechanische Spannungen, ausgelöst durch eine zyklische Belastung unter elektrischen Wechselfeldern oder durch ein elektrisches Feld während der Polarisation der Probe, für die Ermüdung von ferroelektrischen Keramiken verantwortlich sein. Diese Spannungen führen zu einer partiellen Umorientierung von Domänen, durch z.B. Wachstum von neuen Domänen [Bra69], Aufspaltung von Domänen [Paj58 und Sta60] und Verschiebung von Domänenwänden [Mas55]. Zusätzlich kann aber auch die Bildung von Mikrorissen in der Keramik induziert werden, die über die Ermüdung hinaus zum Versagen der Keramik beitragen [Hil96 und Whi94].

Eine Ursache für die Alterung von gepolten Proben kann die Entstehung von Maxwell'schen Raumladungen im Bereich von Grenzflächen, Korngrenzen und Sekundärphasen sein [Oka75, Oka74, Oka73, Tak81, Tak71 und Tak70]. Nach diesem Modell, dargestellt in Abbildung 2.9-1, erfolgt die Alterung in mehreren Schritten.

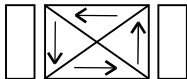
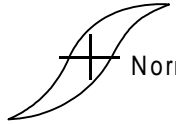
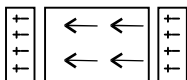
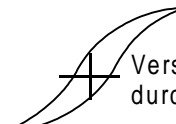
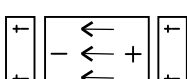
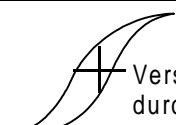
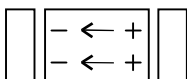
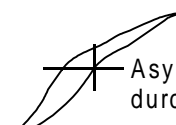
Zustand	Modell	Symbol	P_r	Hysteresekurve
a) Anfangszustand		$P_r = \varphi P_1 = 0$	$P_r = 0$	 Normal
b) Polarisation		$P_1 + P_3$	$P_r > 0$	 Verschiebung durch P_3
c) Alterung		$P_1 - P_2 + P_3$	Abnahme von P_r	 Verschiebung durch $-P_2 + P_3$
d) Endzustand		$P_1 - P_2$	$P_r = 0$	 Asymmetrie durch $-P_2$

Abbildung 2.9-1: Raumladungsmodell für die Alterung von gepolten ferroelektrischen Keramiken. P_1 ist die spontane Polarisation in der ungepolten Probe, P_2 die durch Raumladungen induzierte Polarisation innerhalb einer Domäne, P_3 die Raumladungspolarisation an der Korngrenze und P_r die Gesamtpolarisation. Kleinere Rechtecke symbolisieren Korngrenzen, größere Körner.

In einer ungepolten Keramik ist die Gesamtpolarisation P_r der Probe durch die Summe der spontanen Polarisation P_s in allen statistisch verteilten Domänen gegeben. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer Orientierung von Domänen in Feldrichtung und zu einer gleichzeitigen Entstehung von Raumladungen im Bereich von Korngrenzen und Sekundärphasen P_3 . Während der Alterung führen diese Raumladungen zu Ausbildung einer, der ursprünglichen Richtung entgegengesetzten Polarisation P_2 , im Korn. Dies führt gleichzeitig zu einer Reduktion dieser Ladungen im Bereich der Korngrenze. Im Endstadium der Alterung wird die Polarisation der Probe komplett durch die in den einzelnen Körnern akkumulierten Raumladungen kompensiert.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Modellen besitzen auch Dotierungen einen entscheidenden Einfluß auf das Alterungs- bzw. Ermüdungsverhalten von ferroelektrischen Keramiken. Die Ursache wird hierbei auf eine Verringerung der Beweglichkeit von Domänenwänden zurückgeführt. Wie bereits in Kapitel 2.7 beschrieben entsteht durch eine Akzeptor-Dotierung eine Sauerstoffleerstelle, die einen Defektdipol darstellt. In einer ungepolten, unzyklierten Keramik sind diese Defektdipole statistisch verteilt. Unter schwachen elektrischen Wechselfeldern oszillieren die Domänenwände ohne Einfluß der Defektdipole um ihre Gleichgewichtslage [Böt94]. Im Verlauf der elektrischen Zyklisierung richten sich die permanenten Defektdipole entlang der Polarisationsrichtung der Domänen aus und stabilisieren die Gleichgewichtslage der Domänenwände. Die Beweglichkeit der Domänenwände ist damit eingeschränkt und die Beiträge zu den Kleinsignalparametern verringern sich. Da dieser Prozeß thermisch aktiviert ist, erfolgt die Ermüdung um so schneller, je höher die Temperatur während der Zyklisierung ist. Die Verschiebung und Alterung der Hysteresekurve kann analog diskutiert werden. Im Verlauf der Zyklisierung richten sich die Defektdipole aus und Umschaltprozesse durch Domänenwandbewegungen werden erschwert. Zum Umpolen der Domänen beim Durchfahren der Hysteresekurve wird dann ein größeres Koerzitivfeld benötigt als zu Beginn der Zyklisierung.

Donator-dotierte Keramiken zeigen im allgemeinen diese Ermüdungs- bzw. Alterungseffekte nicht. Die überschüssigen Ladungen durch den Einbau von höherwertigen Kationen werden durch die Bildung von Kationenleerstellen kompensiert. Diese können aufgrund der viel zu geringen Beweglichkeit nicht ihre Orientierung in Richtung der Domänenpolarisation verändern und besitzen somit keinen Einfluß auf die Beweglichkeit von Domänenwänden.