

## 5. Ergebnisse

Im Verlauf der hier vorgestellten Arbeiten soll durch Korrelation der mikroskopischen Gefüge- und Struktureigenschaften mit makroskopischen elektrischen Eigenschaften ein Gefüge-Eigenschaftsprofil ferroelektrischer PZT-Fasern entwickelt werden. Dazu wurden undotierte PZT-Fasern mit unterschiedlichen PbO-Gehalten im Spinnsol hergestellt. Neben dem PbO-Gehalt im Spinnsol wurden die bei der Sinterung zur Kontrolle des PbO-Haushaltes verwendeten Puffersysteme sowie die Sinterzeit variiert. Die anhand der Versuche an undotierten PZT-Fasern gewonnenen Erkenntnisse wurden dann zur Optimierung von substituierten PZT-Fasern auf der Basis des Systems PZT/SKN herangezogen (Kapitel 5.4).

### 5.1 PbO-Variationen an undotierten PZT-Fasern: pyrolysierte PZT-Fasern

Für die vorliegenden Untersuchungen an undotierten PZT-Fasern wurden folgende Spinnsole mit Zusammensetzungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze hergestellt:

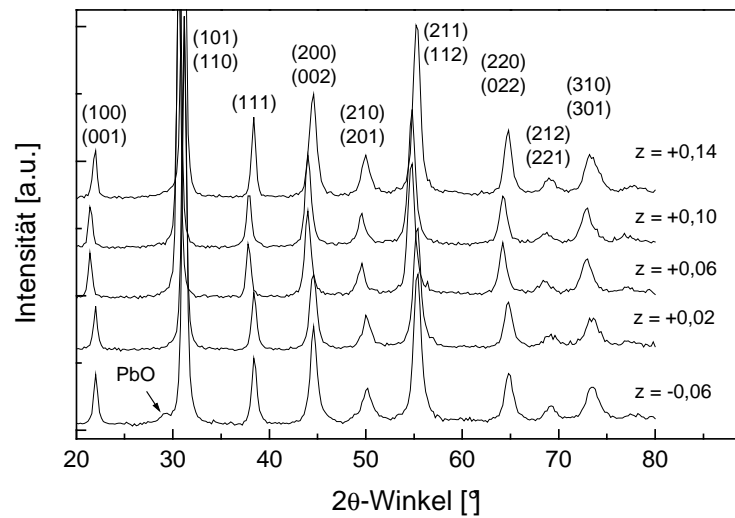
- Variationen des PbO-Gehaltes im Spinnsol undotierter PZT-Fasern  
 $(\text{PbO})_{1,00+z}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_2$  (mit  $z = -0,06 / +0,02 / +0,06 / +0,10$  und  $+0,14$ )

Die Spinnsole wurden - wie in Kapitel 4 beschrieben - zu Fasern versponnen und anschließend der zweistufigen Pyrolyse unter Stickstoffatmosphäre sowie danach unter Normalatmosphäre unterzogen. Die organikfreien Fasern besitzen Durchmesser zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$ ; eine Ausnahme bildet die Fasercharge mit einem PbO-Defizit  $z = -0,06$ , bei der die Faserdurchmesser aufgrund der sehr hohen Viskosität des Sols beim Verspinnen zwischen 50 und 120  $\mu\text{m}$  variieren. Die so dargestellten Faserchargen dienen als Basis für die durchgeführten Sinterexperimente und sollen aus diesem Grunde im folgenden kurz hinsichtlich Phasenbestand, chemischer Homogenität und Gefüge diskutiert werden.

#### 5.1.1. Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen an den undotierten PZT-Fasern mit unterschiedlichen PbO-Gehalten zeigen, daß alle Proben nach der 600 °C-Pyrolyse vollständig kristallin sind und daß neben der Perowskitphase keine pyrochlorartigen Nebenphasen auftreten (Abbildung 5.1-1). Das vorliegende Material ist dem Bereich des morphotropen Phasenübergangs, d.h. dem Koexistenzbereich von tetragonaler und rhomboedrischer Phase zuzuordnen.

Kristalline Nebenphasen, insbesondere freies PbO, wurden in PbO-Überschuß-Fasern röntgenographisch nicht nachgewiesen. Abweichend von diesen Ergebnissen zeigen PbO-Defizit-Fasern trotz des vorhandenen PbO-Defizits von  $z = -0,06$  geringe Anteile von nicht zu PZT reagiertem PbO (rhomboische Modifikation Massicot). Weitere Nebenphasen, wie z.B. nicht reagiertes  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{PbTiO}_3$ , wurden nicht beobachtet.

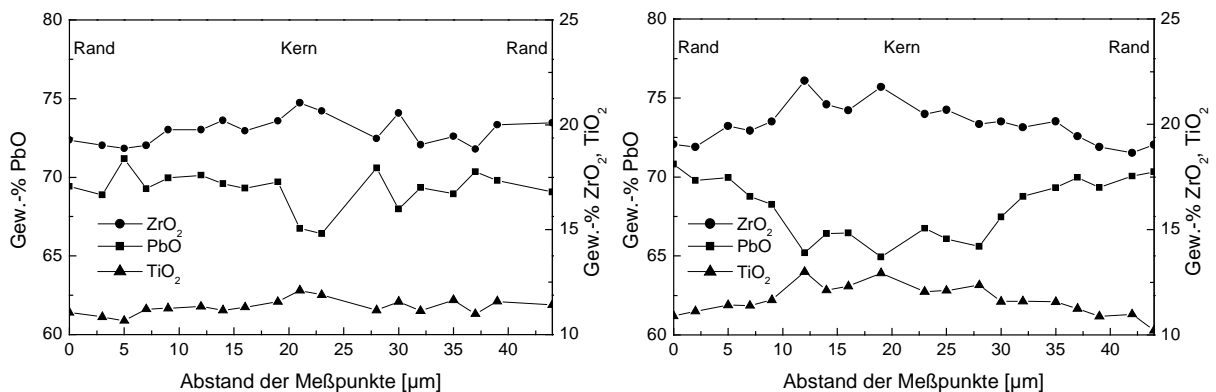


**Abbildung 5.1-1: Vergleich von Röntgendiffraktogrammen von undotierten PZT-Fasern nach dem 600 °C Pyrolyseschritt mit unterschiedlichen PbO-Gehalten.**

### 5.1.2. Chemische Zusammensetzung

Zur Kontrolle der Solstöchiometrie und um eventuelle während der thermischen Aufarbeitung auftretende Änderungen in der Stöchiometrie festzustellen, wurde sowohl von den Spinnolen als auch von den pyrolysierten PZT-Fasern die chemische Zusammensetzung mittels RFA und/oder ICP-AES analysiert. Alle Spinnole und thermisch aufgearbeiteten Fasern weisen die eingestellten PbO-Gehalte und ein Zr/Ti-Verhältnis von 53/47 auf.

Zur Ermittlung der lokalen chemischen Zusammensetzung der Fasern wurden mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde WDX-Profilmessungen über anpolierte Querschnitte von pyrolysierten PZT-Fasern durchgeführt. Typische Profilmessungen an undotierten PbO-Überschuß-Fasern zeigen relativ große Variationen des PbO-Gehaltes im Bereich von ca. 2 bis 3,5 Gew.-% und eine Variationsbreite für  $ZrO_2$  und  $TiO_2$  von maximal 2 Gew.-%. Kern/Rand-Tendenzen in der Zusammensetzung der Fasern wurden nicht beobachtet (Abbildung 5.1-2, links).



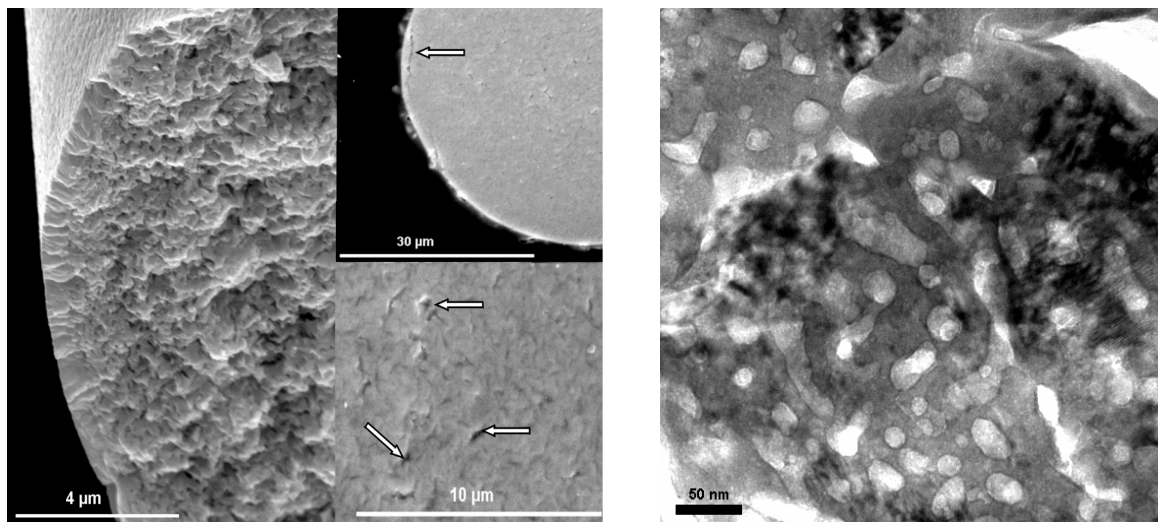
**Abbildung 5.1-2: Vergleich zweier Zonierungsprofile von undotierten PZT-Fasern mit einem PbO-Überschuß (links) und einem PbO-Defizit (rechts) im Spinnol.**

Abweichende Querschnittsprofile mit einer deutlich ausgebildeten Kern/Rand-Zonierung zeigen dagegen PbO-Defizit-Fasern. Ausgehend von ca. 71 Gew.-% PbO am Rand der Faserquerschnitte nimmt der PbO-Gehalt zur Fasermitte auf ca. 65 Gew.-% ab, um danach erneut auf Werte um 70 Gew.-% im Randbereich anzusteigen. Ein gegensätzlicher Trend kann bei den ZrO<sub>2</sub>-Gehalten beobachtet werden, die von ca. 19 Gew.-% am Rand nach 22 Gew.-% in der Fasermitte hin ansteigen. Ein Anstieg vom Rand zum Kern hin ist auch in den TiO<sub>2</sub>-Gehalten nachweisbar. Die Werte variieren zwischen 11 Gew.-% am Rand und 13 Gew.-% im Kern (Abbildung 5.1-2, rechts).

### 5.1.3. Untersuchungen des Gefüges von pyrolysierten PZT-Fasern

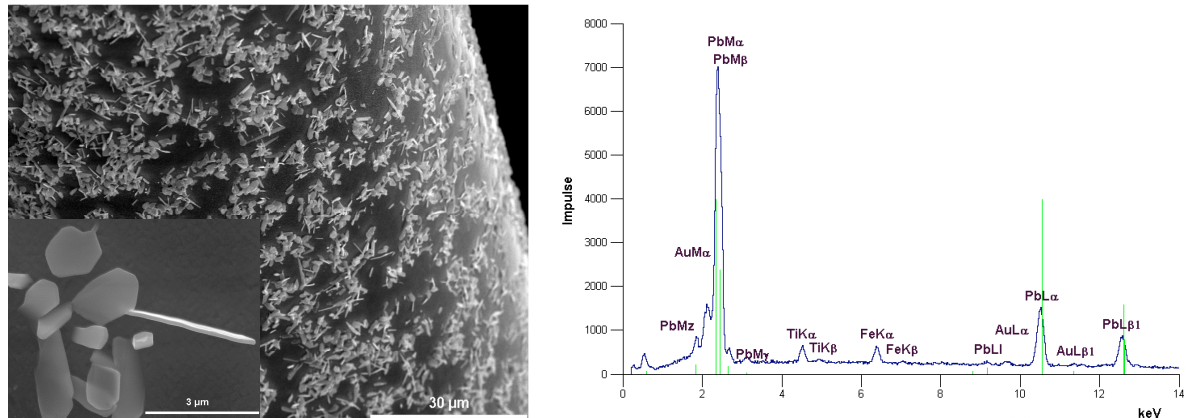
Für eine Evaluierung der Zusammenhänge zwischen den PbO-Variationen im Spinnsol und der Gefügeausbildung der pyrolysierten PZT-Fasern wurden Querschnittsflächen und Oberflächen der Fasern mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

Typisch für das Gefüge der pyrolysierten PZT-Fasern ist der dicht ausgebildete Rand mit einer Dicke von ca. 0,5 bis 1 µm und das porös ausgebildete Faserinnere. Aufgebaut wird dieses Gefüge im Randbereich und im Faserinneren aus Kristalliten mit Größen zwischen 100 bis 150 nm, die wiederum zu ca. 0,5 µm großen Agglomeraten zusammengelagert sind (Abbildung 5.1-3 Bruchfläche, linker Bildteil). Zwischen diesen Aggregaten treten im Faserinneren längliche Poren mit einer Größe von ca. 200 bis 300 nm auf. Besonders deutlich ist diese Mikroporosität an keramographischen Anschliffen zu beobachten (Abbildung 5.1-3 Anschliff, Pfeile unterer Bildteil). Zusätzlich kann an diesen Präparaten ein Ablösen des dichten Faserrandes von dem porösen Faserinneren beobachtet werden (Abbildung 5.1-3 Anschliff, Pfeile oberer Bildteil). TEM-Untersuchungen an diesen Fasern erbrachten, daß neben der Mikroporosität eine Nanoporosität auftritt. Die Nanoporen mit einer Größe von 20 bis 30 nm zeigen z.T. deutlich facettierte Ränder (Abbildung 5.1-3 rechtes Bild).



**Abbildung 5.1-3: Charakteristische REM- und TEM-Aufnahmen des Mikrogefüges in pyrolysierten PZT-Fasern. Vergleich der Mikroporosität – linkes Bild mit Bruchfläche und poliertem Faserquerschnitt – und der an TEM-Präparaten beobachteten Nanoporosität (rechtes Bild).**

REM-Untersuchungen der Faseroberfläche zeigen dagegen Unterschiede zwischen PbO-Überschuß-Fasern und PbO-Defizit-Fasern. Während bei PbO-Überschuß-Fasern glatte Faseroberflächen zu beobachten sind, zeigen PbO-Defizit-Fasern eine stark mit Aggregaten aus langtafeligen und nadeligen Kristallen bewachsene Faseroberfläche (Abbildung 5.1-4). Fasern mit größerem Durchmesser weisen dabei eine wesentlich dichtere Belegung der Faseroberfläche mit diesen Kristallen auf, als Fasern mit geringeren Durchmessern. Die Kristalle sind stets mit ihren Kopfflächen auf der Faseroberfläche aufgewachsen (vergrößerter Bereich Abbildung 5.1-4). Stellenweise sind Verzwilligungen und eine Wachstumsstreifung zu erkennen.



**Abbildung 5.1-4: REM-Abbildung und EDX-Diagramm von PbO-Kristallen auf der Faseroberfläche von pyrolysierten PbO-Defizit-Fasern. (EDX-Messung: 25 kV, 300 s)**

Die chemische Zusammensetzung von mehreren dieser Kristalle wurde mittels EDX analysiert. Wie aus Abbildung 5.1-4 (rechtes Bild) ersichtlich, konnte nur Blei eindeutig nachgewiesen werden, das aufgrund der Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse als Blei(II)-oxid (rhombische Modifikation Massicot) vorliegt. Dafür spricht auch die Kristallform, nach der eine Zuordnung zu einer rhombisch-dipyramidalen Kristallklasse erfolgen kann. Schwache Spektrallinien von Titan bei 4,5 keV  $TiK_{\alpha}$  und 4,9 keV  $TiK_{\beta}$  im EDX-Diagramm können nicht eindeutig auf das Vorhandensein von Titan in den Kristallen bezogen werden. Vermutlich handelt es sich um Streustrahlung aus der z.T. mit angeregten Faseroberfläche. Als weiterer Hinweis, daß die Kristalle aus PbO bestehen, können auch die Elektronenstrahl-Mikrosondenmessungen herangezogen werden. Diese zeigen nur eine deutliche Anreicherung von Blei, aber keinen erhöhten Titan-Gehalt am Rande der Fasern.

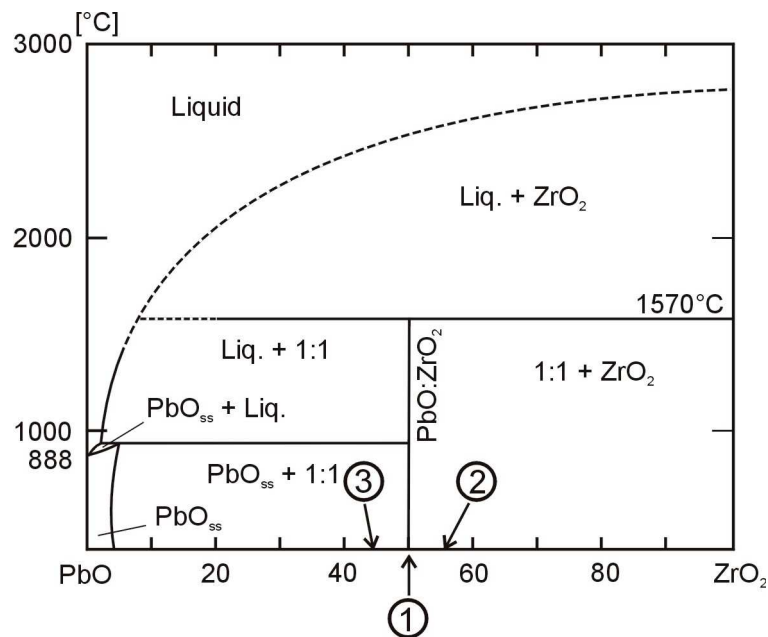
Eine mögliche Erklärung für diese PbO-Kristalle auf der Faseroberfläche von pyrolysierten PbO-Defizit-Fasern ist, daß besonders bei Fasern mit sehr großem Durchmesser das ungünstigere Volumen/Oberfläche-Verhältnis ein vollständiges Entweichen der pyrolytisch abgespaltenen Organik verhindert. Besonders während des ersten Pyrolyseschritts können so lokal stark reduzierende Bedingungen verursacht werden, die zu einer carbothermischen Reduktion führen. Das dabei zu metallischem Blei reduzierte PbO ist aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von 328 °C stark flüchtig und kann somit leichter zum Faserrand diffundieren. In dem zweiten unter Normalatmosphäre durchgeführten Pyrolyseschritt erfolgt anschließend eine Aufoxidierung des metallischen Bleis zu Blei(II)-oxid, welches dann in Form der untersuchten Kristalle auf der Faseroberfläche abgelagert werden kann.



## 5.2 Untersuchungen zu den verwendeten Puffersystemen

Wie aus der Literatur bekannt [Ham98, Kin83a+b, Nag76 und Sno73], besitzen die bei der Sinterung verwendeten Puffersysteme einen großen Einfluß auf das Gefüge und den Phasenbestand der Proben. Aus diesem Grunde wurden zuerst die bei den Sinterversuchen in den folgenden Kapiteln verwendeten Puffersysteme hinsichtlich ihres Phasenbestandes vor und nach der Sinterung sowie auf ihre thermische Stabilität während der Sinterung untersucht.

Bei den verwendeten Puffersystemen handelt es sich um aus der Literatur bekannte, häufig bei der Sinterung von Mixed-Oxide-Keramiken verwendete Systeme. So wurden Sinterungen mit  $\text{PbZrO}_3$  unter anderem von Kulcsar [Kul59b] und Snow [Sno73] an mit Neodym und Yttrium bzw. mit Lanthan dotierten PZT-Keramiken durchgeführt. Bei der Sinterung von Lanthan dotierten PZT-Keramiken wurde von Hammer und Mitarbeitern [Ham98]  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  (92/8 Gew.-%) als Puffersystem verwendet. Kingon und Mitarbeiter [Kin83a+b] sowie Nagata und Mitarbeiter [Nag76] nutzten dagegen  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  (90/10 Gew.-%) als Puffersystem bei ihren Untersuchungen. Die Lage der Zusammensetzungen der einzelnen Puffersysteme ist in das Phasendiagramm  $\text{PbO}-\text{ZrO}_2$  [Fus67] (Abbildung 5.2-1) eingetragen.



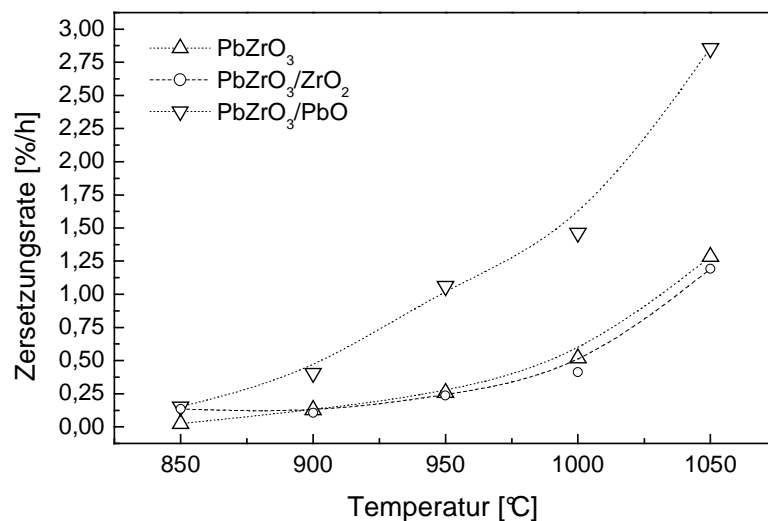
**Abbildung 5.2-1: Phasendiagramm  $\text{PbO}-\text{ZrO}_2$  nach Fushimi und Ikeda [Fus67].**  
 Eingetragen ist die Lage der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Puffersysteme 1= $\text{PbZrO}_3$ ; 2= $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$ ; 3= $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$ .

Im Gegensatz zu der Zusammensetzung der einzelnen Puffersysteme sind aus der Literatur keine Angaben zur Menge des verwendeten Puffermaterials zu entnehmen. Hauptsächlich kann dies darauf zurückgeführt werden, daß bei der Sinterung von Mixed-Oxide-Keramiken der gesamte Sinterkasten mit dem Puffermaterial ausgefüllt wird und die Proben vollkommen von dem Puffer abgedeckt werden. Da dies aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der Fasern nicht möglich war, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine konstante Menge von 5 g Puffer auf ca. 300 mg Grünfasermaterial bei einem konstanten Volumen im Sinterkasten verwendet.

### 5.2.1. Thermogravimetrische Untersuchungen

Die oben beschriebenen Puffersysteme wurden mittels Thermogravimetrie (TG) auf mögliche Zersetzungsreaktionen untersucht. Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit die Puffersysteme zum PbO-Partialdruck im Sinterkasten beitragen und einen PbO-Verlust aus der PZT-Faser verhindern bzw. kompensieren können. Hierzu wurden frische Puffersysteme mit 10 K/min auf Temperaturen zwischen 850 °C und 1050 °C aufgeheizt und die Zersetzungsrate, d.h. der Gewichtsverlust über die Zeit normiert auf die Einwaage bei gleichbleibender Temperatur, ermittelt. Da die Verdampfung von volatilen Komponenten aus den Puffergemischen stark von der spezifischen Oberfläche abhängig ist, wurde bei diesen Versuchen auf eine gleichbleibende Präparation geachtet. Die gewonnenen Ergebnisse können somit zumindest qualitativ untereinander verglichen werden. Dabei wurde ein Verhältnis von Puffermaterial zu Volumen des Probenriegels gewählt, das in etwa dem bei der Sinterung der undotierten PZT-Fasern verwendeten Verhältnis entsprach.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß im Gegensatz zu den in der Literatur für  $\text{PbZrO}_3$  angegebenen Zersetzungstemperaturen von 1150 °C im offenen System und 1570 °C im geschlossenen System (siehe Phasendiagramm  $\text{PbO-ZrO}_2$ ) [Fus67], schon bei Temperaturen von 850 °C eine meßbare, konstante Zersetzung von  $\text{PbZrO}_3$  eintritt. Wie aus Abbildung 5.2-2 ersichtlich, steigt die Zersetzungsrate mit zunehmender Temperatur an.



**Abbildung 5.2-2: Zeitabhängige Zersetzungsraten angegeben als Gewichtsverlust normiert auf die Einwaage von  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  und  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  bei Temperaturen zwischen 850 und 1050 °C. (Aufheizrate 10 K/min)**

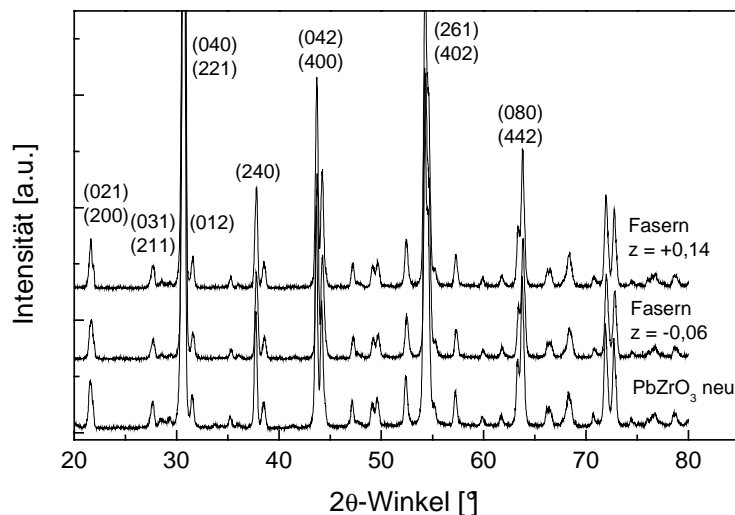
Identische Zersetzungsraten und die bereits bei Temperaturen um 850 °C auftretende Verdampfung von PbO, wurden auch bei Versuchen mit  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$ -Pulverproben beobachtet. Dies läßt darauf schließen, daß bei einer gegebenen Temperatur beide Puffersysteme einen identischen PbO-Partialdruck im geschlossenem Sinterkasten einregulieren.

Im Gegensatz zu den beiden genannten Puffersystemen ist der Kurvenverlauf der Zersetzungsraten bei dem  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  Puffersystem deutlich steiler ausgebildet. Dabei zeigt die Probe bei Temperaturen unterhalb von 900 °C, wie die Proben der anderen Puffersysteme, eine vergleichbare Zersetzungsrate. Bei Temperaturen ab 900 °C ist dagegen eine Änderung der Verdampfungsrate

feststellbar. Erklärt werden kann dieser Befund durch die Zusammensetzung des Puffers (Punkt 3 im Phasendiagramm  $\text{PbO-ZrO}_2$ , Abbildung 5.2-1). Wie aus dem Phasendiagramm ersichtlich, liegt das  $\text{PbO}$  im Puffersystem  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  oberhalb  $910^\circ\text{C}$  als flüssige Phase vor. Diese besitzt einen wesentlich höheren Dampfdruck als kristallines  $\text{PbO}$ , woraus der steilere Verlauf der Meßkurve resultiert (Abbildung 5.2-2). Durch Verdampfen dieser Flüssigphase verarmt das System an  $\text{PbO}$  und die Zusammensetzung des Puffersystems verschiebt sich in Richtung der festen Phase  $\text{PbZrO}_3$ . Ist die Zusammensetzung von  $\text{PbZrO}_3$  ( $\text{PbO}/\text{ZrO}_2 = 1/1$ ) erreicht, weist das Puffersystem eine mit den beiden anderen Puffersystemen identische Zersetzungsrate auf.

### 5.2.2. Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen an frischem  $\text{PbZrO}_3$ -Puffermaterial und an Puffermaterial, das bereits bei Sinterungen von  $\text{PbO}$ -Defizit-Fasern mit  $z = -0,06$  bzw.  $\text{PbO}$ -Überschuß-Fasern mit  $z = +0,14$  verwendet worden war, zeigen, wie aus Abbildung 5.2-3 ersichtlich, einen identischen Phasenbestand. In allen drei Fällen konnte im Probenmaterial nur phasenreines  $\text{PbZrO}_3$  nachgewiesen werden. Nebenphasen wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen.

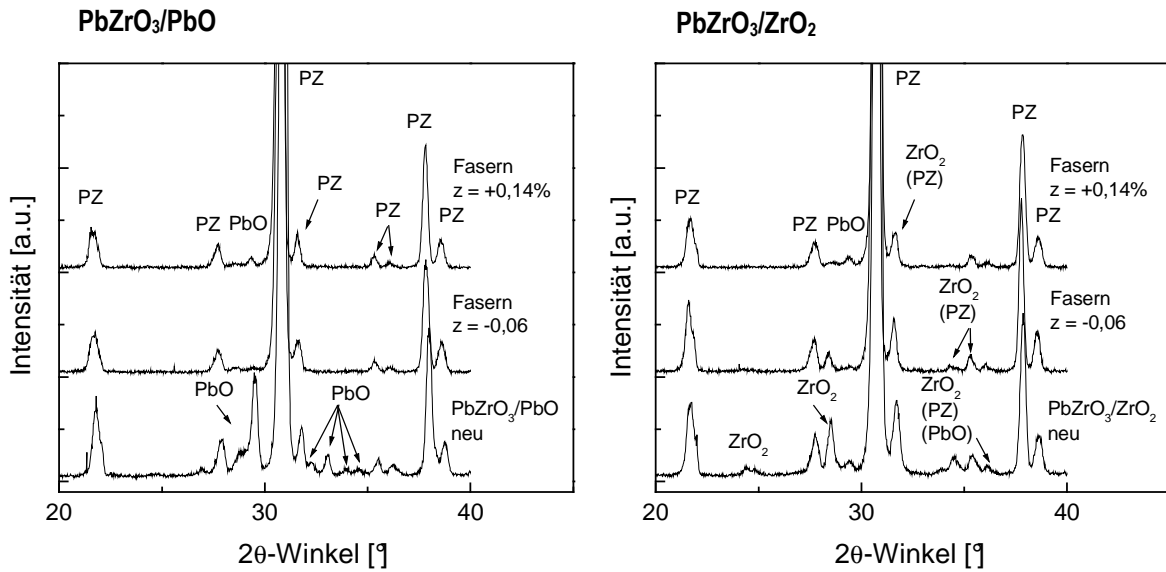


**Abbildung 5.2-3: Phasenbestand von frischem  $\text{PbZrO}_3$ -Puffermaterial im Vergleich zu  $\text{PbZrO}_3$ -Puffermaterial das bei Sinterungen von  $\text{PbO}$ -Defizit-Fasern mit  $z = -0,06$  und  $\text{PbO}$ -Überschuß-Fasern mit  $z = +0,14$  verwendet wurde.**

Analoge röntgenographische Untersuchungen von bereits verwendeten und noch frischen Puffergemischen wurden auch an den beiden anderen Puffersystemen  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  und  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  durchgeführt. Wie aus einem Vergleich der Pulverdiffraktogramme ersichtlich, führt bei diesen Puffersystemen die Sinterung mit PZT-Fasern mit  $\text{PbO}$ -Defizit und  $\text{PbO}$ -Überschuß zu einer Veränderung der Phasenzusammensetzung des Puffers.

Bei einer Sinterung von  $\text{PbO}$ -Defizit-Fasern mit  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  Puffer zeigt sich, daß während der Sinterung keine nachweisbare Abgabe von  $\text{PbO}$  aus dem Puffersystem erfolgt. Belegt wird dies durch den beinahe identischen Phasenbestand in den Proben. Dagegen führt ein  $\text{PbO}$ -Überschuß in den PZT-Fasern durch das Verdampfen des überschüssigen  $\text{PbO}$  und die anschließende Reaktion mit freiem  $\text{ZrO}_2$  aus dem Puffersystem während der Sinterung zur Bildung von zusätzlichem  $\text{PbZrO}_3$  im

Puffer. Das Puffersystem verarmt damit an freiem  $ZrO_2$ . Verdeutlicht wird dies durch die nicht mehr nachweisbare  $ZrO_2$ -Phase (rechtes Diffraktogramm Abbildung 5.2-4).



**Abbildung 5.2-4: Vergleich der Phasenbestände von frischem  $PbZrO_3/PbO$ -Puffer (links) bzw.  $PbZrO_3/ZrO_2$ -Puffer (rechts) mit Puffersystemen, die mit Grünfasern mit unter- und überstöchiometrischem  $PbO$ -Gehalt im Spinnsol gesintert wurden.**

Ein Vergleich der Diffraktogramme der Sinterexperimente mit  $PbZrO_3/PbO$  Puffer zeigt deutlich, daß in dem Puffersystem vorhandenes  $PbO$  während der Sinterung aus dem Puffersystem freigesetzt wird und der Puffer an  $PbO$  verarmt. Dieses kann dann mit dem Fasermaterial reagieren. Vorhandene  $PbO$ -Defizite in den Faserproben können theoretisch somit ausgeglichen werden. Erfolgt eine Sinterung mit  $PbO$ -Überschuß-Fasern, so verbleibt erwartungsgemäß ein Teil der freien  $PbO$ -Phase im Puffersystem (linke Abbildung 5.2-4).

**5.3  $PbO$ -Variationen an undotierten PZT-Fasern: Variationen des Puffersystems**

Zur Optimierung des Gefüges wurden die PZT-Fasern aus Kapitel 5.1 mit den entsprechenden Puffersystemen gesintert. Zum Vergleich wurden zusätzlich Proben ohne Puffersystem gesintert. Durchgeführt wurden die Sinterungen mit den Standardparametern (900 °C, 5 h Haltezeit). In Tabelle 5.3-1 sind die untersuchten Probenserien der Puffersysteme und die  $PbO$ -Gehalte in der Ausgangszusammensetzung zusammengefaßt.

Tabelle 5.3-1 Versuchsmatrix von  $PbO$ -Variationen an undotierten PZT-Fasern und verwendeten Puffersystemen

Puffersysteme	PbO-Variationen im Spinnsol $(PbO)_{1,00+z}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_2$				
	$z = -0,06$	$z = +0,02$	$z = +0,06$	$z = +0,10$	$z = +0,14$
ohne Puffer					
$PbZrO_3/ZrO_2$					
<b><math>PbZrO_3</math></b>					
$PbZrO_3/PbO$					

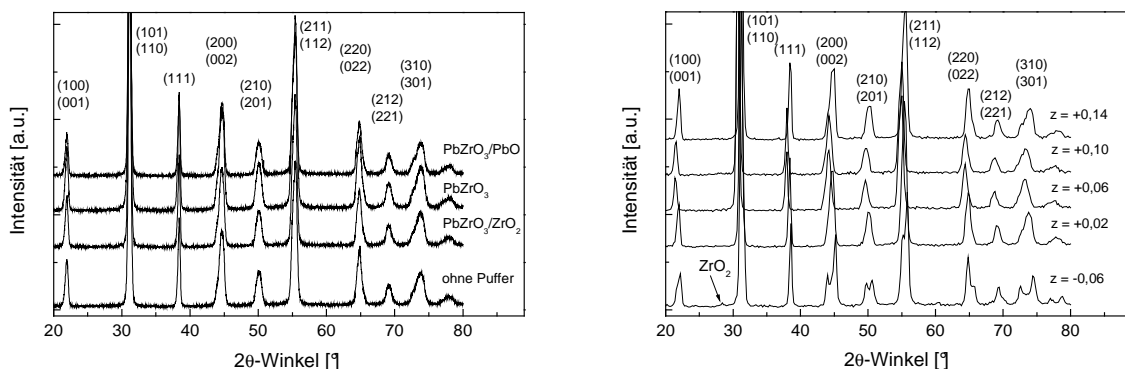
### 5.3.1. Röntgenographische Untersuchungen

#### 5.3.1.1 Phasenbestand

Unabhängig vom verwendeten Puffersystem zeigen Proben mit PbO-Überschüssen nach der Sinterung keine Nebenphasen. Wie die exemplarisch in Abbildung 5.3-1 (linke Abbildung) dargestellten Diffraktogramme von Faserproben mit  $z = +0,02$  belegen, handelt es sich bei den Proben um phasenreines PZT mit einem Zr/Ti-Verhältnis im Bereich des morphotropen Phasenüberganges. Dies zeigt, daß bereits ein geringer PbO-Überschuß von  $z = +0,02$  ausreicht, eventuelle PbO-Verluste während der Sinterung auch ohne Puffersystem zu kompensieren.

Auch bei der Sinterung von Faserchargen mit PbO-Gehalten von  $z > +0,02$  in Kombination mit dem Puffersystem  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$ , welches den höchsten PbO-Partialdruck aller Puffersysteme aufweist (siehe Kapitel 5.2) kann in keiner der Proben freies PbO nach der Sinterung festgestellt werden. Der in der Ausgangsstöchiometrie vorhandene PbO-Überschuß ist somit entweder nach der Sinterung vollständig aus der Probe verdampft, oder die Nebenphase PbO liegt unterhalb der Nachweisgrenze in der Probe vor. Durch das Auftreten der sich überlagernden (200)/(002)-, (210)/(201)- und (310)/(301)-Reflexe der rhomboedrischen und tetragonalen Phase kann zudem auf ein Zr/Ti-Verhältnis im Bereich der morphotropen Phasengrenze geschlossen werden. Eine Beeinflussung des Zr/Ti-Verhältnisses durch die erhöhten PbO-Gehalte in den pyrolysierten PZT-Fasern ist damit nicht gegeben.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Proben wurde bei PbO-Defizit-Fasern, die ohne ein Puffersystem hergestellt wurden, kein phasenreines PZT gefunden. Neben der Hauptphase PZT kann nicht reagiertes  $\text{ZrO}_2$  nachgewiesen werden. Durch das Auftreten dieser Nebenphase ist der Anteil der rhomboedrischen Phase  $\text{PbZrO}_3$  in den PZT-Mischkristallen erniedrigt. Die hiermit verbundene relative Erhöhung des  $\text{PbTiO}_3$ -Gehaltes und damit des tetragonalen Phasenanteils wird durch die deutliche Aufspaltung der (200)/(002)-, (210)/(201)- und (310)/(301)-Reflexe in Abbildung 5.3-1 belegt.



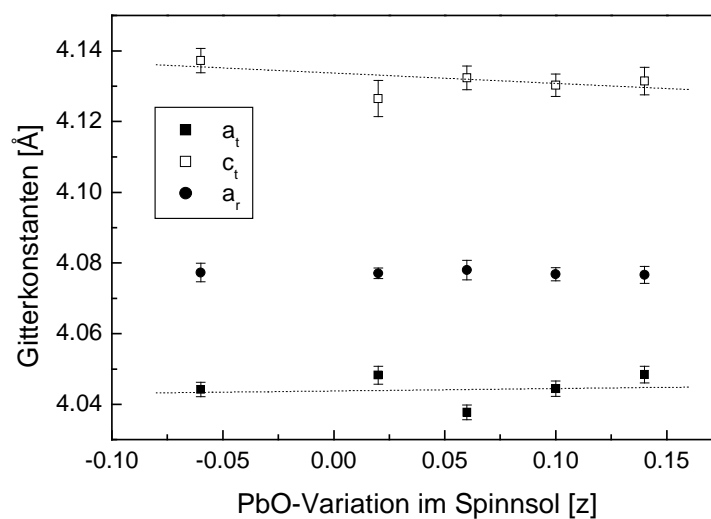
**Abbildung 5.3-1: XRD-Messungen von undotierten PZT-Fasern mit  $z = +0,02$  gesintert mit  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$ ,  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  und ohne Puffersystem (linke Abbildung) sowie PZT-Fasern mit PbO-Gehalten von  $z = -0,06$ ,  $+0,02$ ,  $+0,06$ ,  $+0,10$  und  $+0,14$  gesintert ohne ein Puffersystem (rechte Abbildung).**

Analoge Ergebnisse wurden auch bei der Sinterung von Mixed-Oxide-Keramiken mit PbO-Defizit beobachtet [Car70, Gar99, Hel76, Jaf71 und Web67]. Als Ursache für die beobachtete Verschiebung wird die bevorzugte Bildung der  $\text{PbTiO}_3$ -Phase im PZT-Mischkristall entsprechend dem in Kapitel 3.1 vorgestellten möglichen Reaktionsabfolgen angeführt. Wie aus den meisten Reaktionsabfolgen der in Kapitel 3.1 vorgestellten Arbeiten ersichtlich, entsteht zunächst ein titanreicher Mischkristall, ehe bei weiterer Haltezeit und/oder höheren Temperaturen durch Reaktion mit noch vorhandenem PbO und  $\text{ZrO}_2$  ein einheitlicher Mischkristall mit dem vorgegebenen Zr/Ti-Verhältnis gebildet wird. Bei einem PbO-Defizit kann somit nicht das gesamte  $\text{ZrO}_2$  in Form des PZT-Mischkristalles gebunden werden. Der Anteil der tetragonalen Phase erhöht sich, und  $\text{ZrO}_2$  tritt als Nebenphase auf.

### 5.3.1.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung der Gitterparameter

An PZT-Fasern mit unterschiedlichen PbO-Gehalten und mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffersystem wurde die Abhängigkeit der Gitterparameter von dem vorgelegten PbO-Gehalt ermittelt. Die verfeinerten Gitterparameter wurden als Funktion des Zr/Ti-Verhältnisses mit Literaturdaten für Bulk-Keramiken [Shi52a+b] verglichen. Hierbei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der verfeinerten Gitterparameter mit den Literaturdaten. Für alle Proben konnte die Koexistenz von rhomboedrischer (Gitterparameter  $a_r$ ) und tetragonaler Phase (Gitterparameter  $a_t$  und  $c_t$ ) nachgewiesen werden. Die Fehler liegen typischerweise in der Größenordnung von  $\pm 0,002 \text{ \AA}$  für die  $a_0$ - und  $c_0$ -Gitterparameter.

Bei einem Vergleich der Gitterparameter zeigt sich, daß bei den a- und c-Gitterparametern der tetragonalen Phase eine breitere Variation der Werte zu beobachten ist. In Analogie zu Untersuchung an PLZT-Bulk-Keramiken von Kosec und Mitarbeitern [Kos87] kann auch bei den untersuchten Proben eine Zunahme der  $a_t$ -Gitterparameter mit steigendem PbO-Gehalt in der Ausgangszusammensetzung festgestellt werden (Abbildung 5.3-2). Dazu ist, wie ebenfalls in der Literatur beschrieben, eine Abnahme der  $c_t$ -Gitterparameter zu beobachten.



**Abbildung 5.3-2: Verfeinerte experimentell bestimmte Gitterparameter von PZT-Fasern (Zr/Ti = 53/47) als Funktion des PbO-Gehaltes z in der Ausgangsstöchiometrie.**



### 5.3.2. Chemische Zusammensetzung

An den gesinterten Faserproben wurden ICP-AES-Untersuchungen der Gesamtzusammensetzung durchgeführt. Es zeigt sich, daß der in den pyrolysierten PZT-Fasern vorhandene PbO-Überschuß von  $z = +0,02$ ,  $+0,06$ ,  $+0,10$  oder  $0,14$  bis auf einen geringen Rest aus der gesinterten Faser verdampft ist. Der in der Faser verbleibende PbO-Überschuß variiert unabhängig von dem gewählten Puffersystem zwischen 2 bis 3 Mol-%. Analoge PbO-Überschüsse von 2 bis 3 Mol-% wurden auch bei PbO-Defizit-Fasern mit  $z = -0,06$  gefunden, die mit einem PbO-haltigen Puffersystem gesintert worden waren. PbO-Defizit-Fasern, die ohne Puffer gesintert worden waren, zeigen, wie erwartet, einen PbO-Gehalt von  $\text{PbO}_{0,94}$ . Messungen des  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Gehaltes erbrachten erwartungsgemäß keine Veränderungen des im Sol vorgelegten Zr/Ti-Verhältnisses von 53/47.

Mittels mikroanalytischen WDX-Untersuchungen der lokalen Zusammensetzung wurde an allen Proben unabhängig von der Ausgangsstöchiometrie und dem Puffersystem nur kleinräumige Variationen der chemischen Zusammensetzung ermittelt. Charakteristischerweise variiert der PbO-Gehalt innerhalb der Fasern um ca. 1,5 Gew.-%, der  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Gehalt um ca. 1 Gew.-%. Inhomogenitäten, die nach mehreren Autoren [Akb95, Bab89, Dra98 und Fer98] durch Anreicherung von PbO- und/oder  $\text{PbTiO}_3$ -reichen Phasen bei der Sinterung an Korngrenzen auftreten können, konnten innerhalb der Größe des Meßfleckes von ca.  $2 \mu\text{m}$  nicht aufgelöst werden, oder waren in den Proben nicht ausgebildet. Untersuchungen der Zusammensetzung von Korngrenzen wurden aus diesem Grund mittels WDX-Messungen an Proben im Transmissions-elektronenmikroskop durchgeführt.

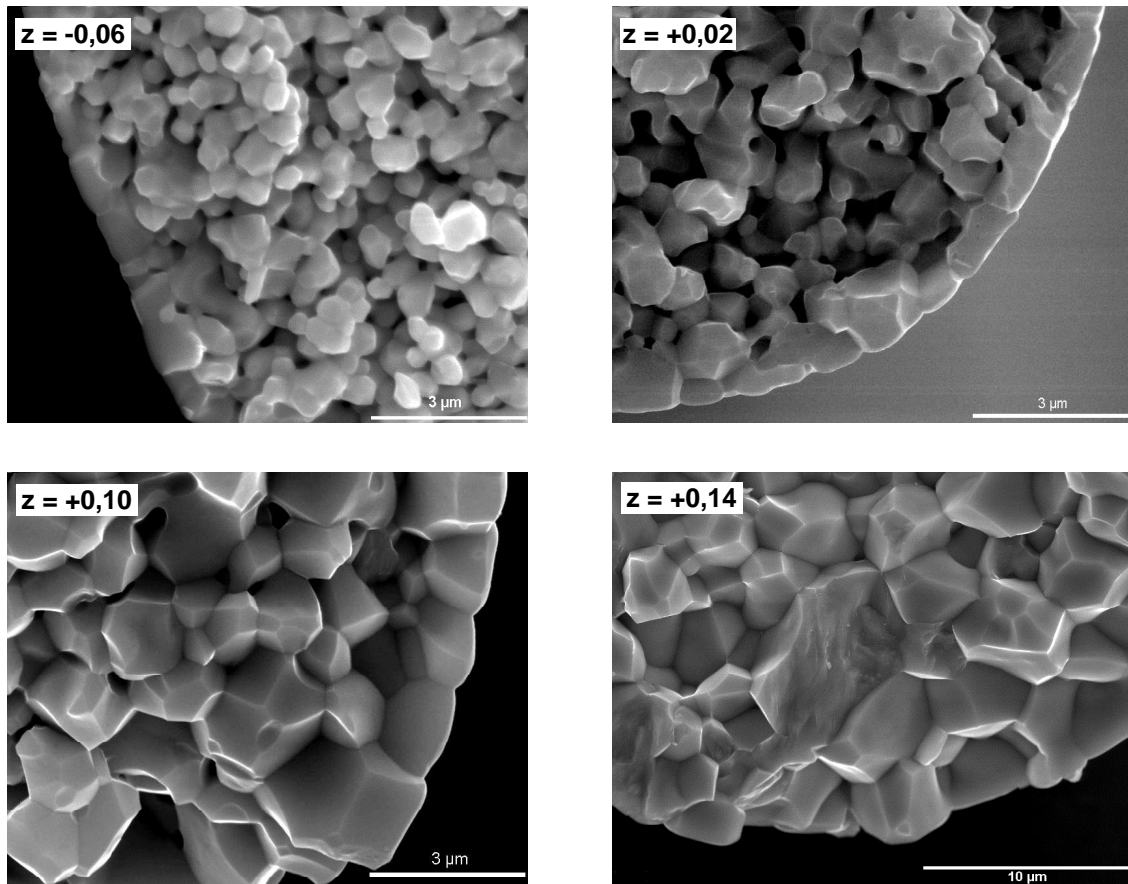
### 5.3.3. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Ermittlung der Auswirkungen der PbO-Variationen und der verschiedenen Puffer auf die Gefügeausbildung der PZT-Fasern, wurden Bruchflächen, Oberflächen und keramographische Anschliffe der gesinterten PZT-Fasern mittels RE-Mikroskopie untersucht. Typische REM-Aufnahmen von PZT-Fasern, die unter Standardbedingungen ( $\text{PbZrO}_3$  Puffer,  $900 \text{ }^\circ\text{C} / 5 \text{ h}$ ) gesintert wurden, sind in Abbildung 5.3-3 für verschiedene PbO-Gehalte dargestellt.

Wie die Bruchbilder der PZT-Fasern zeigen, kann bei der Standardsinterung eine Korrelation zwischen dem PbO-Gehalt im Spinnsol und der Gefügeausbildung nach der Sinterung erkannt werden. Während das Gefüge von PbO-Defizit-Fasern aus rundlichen Kornformen mit Korngrößen um  $1 \mu\text{m}$  besteht, können bei PbO-Überschuß-Fasern  $z = +0,02$  bereits deutlich ausgebildete Sinterhälse zwischen den z.T. facettierten, ca.  $1 \mu\text{m}$  großen Körnern beobachtet werden. Typisch allerdings für beide Proben ist der dichte Rand und das porös ausgebildete Faserinnere (Abbildung 5.3-3, obere Bilder). Wie die analytischen WDX-Untersuchungen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde belegen, kann dieser Kern/Rand-Effekt nicht mit stöchiometrischen Inhomogenitäten korreliert werden (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.3.2). Vermutlich wird dieser Effekt durch die Trocknung der Gelfasern verursacht. Eine weitere Möglichkeit stellen Grenzflächenphänomene dar, die durch Verdampfen von PbO während der Sinterung entstehen können.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Proben weisen gesinterte PbO-Überschuß-Fasern  $z = +0,06$ ,  $+0,10$  und  $+0,14$  ein dichtes Gefüge aus polyedrisch ausgebildeten Körnern auf. Die Korngrößen variieren zwischen 2 und  $3 \mu\text{m}$ . PbO-Überschuß-Fasern mit  $z = +0,14$  erreichen

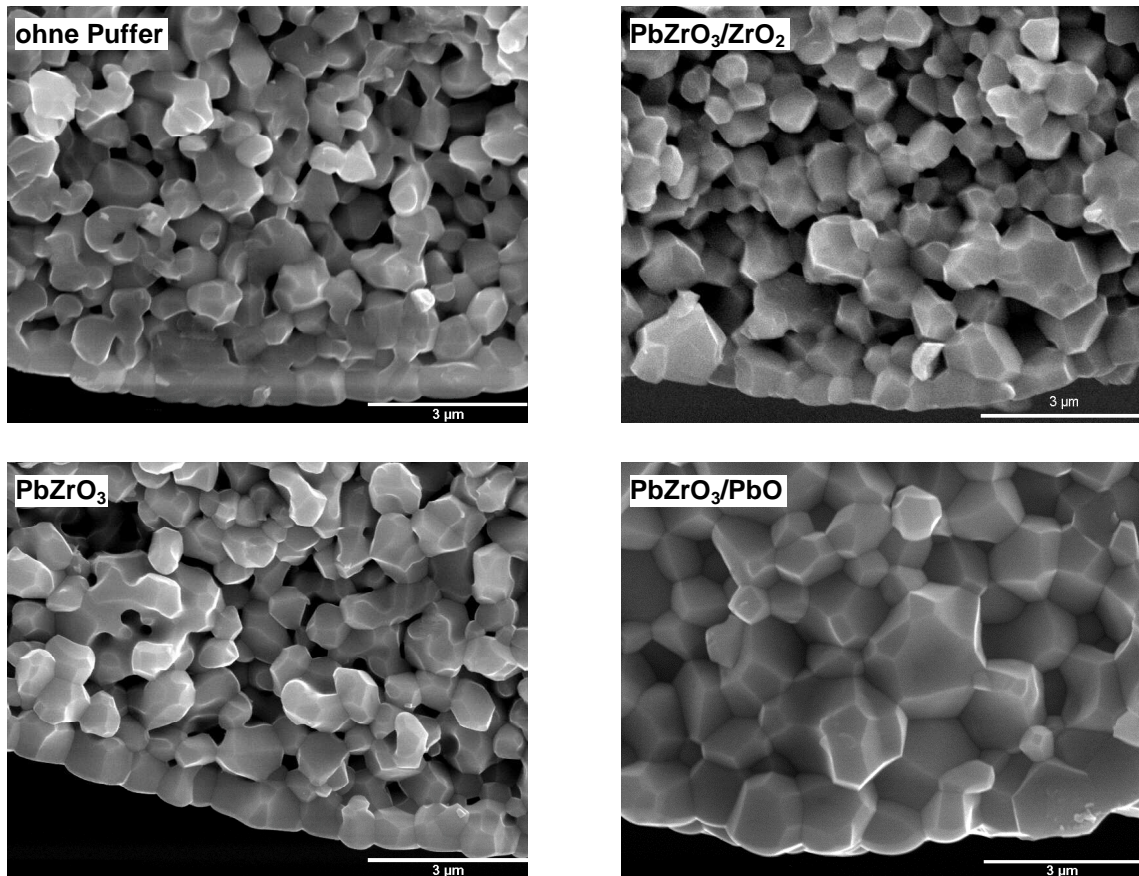
maximale Korngrößen von bis zu 4  $\mu\text{m}$ . Kern/Rand-Effekte konnten bei diesen Proben nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 5.3-3: Typische Bruchflächen von PbO-Defizit- und PbO-Überschuß-Fasern  $z = -0,06, +0,02, +0,10$  und  $+0,14$ , gesintert mit  $\text{PbZrO}_3$  Puffer bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 h.**

Auch in ihrem Bruchverhalten zeigen Fasern mit  $z = +0,06, +0,10$  und  $+0,14$  einen deutlichen Unterschied gegenüber Fasern mit  $z = -0,06$  und  $+0,02$ . Während bei Proben mit PbO-Defizit und geringem PbO-Überschuß immer nur ein interkristalliner Bruch beobachtet wird, tritt in Proben mit höherem PbO-Überschuß zusätzlich transkristallines Bruchverhalten mit Anteilen von bis zu 50 % auf. Besonders häufig konnte transkristalliner Bruch bei Körnern mit großem Korndurchmesser sowie im Randbereich von Fasern festgestellt werden. Bemerkenswert sind außerdem die besonders in Proben mit großem Faserdurchmesser auftretenden, bis zu 500 nm großen Poren, die auf Korngrenzen, aber auch intrakristallin nachgewiesen werden konnten.

Ebenso wie bei den PbO-Variationen kann auch bei den unterschiedlichen Puffersystemen eine Korrelation mit dem Gefüge der gesinterten PZT-Fasern festgestellt werden. Allerdings wird diese Korrelation besonders bei Fasern mit hohen PbO-Gehalten überlagert. Proben mit hohem PbO-Überschuß weisen unabhängig vom verwendeten Puffersystem ein dichtes Gefüge und relativ große Körner auf. Den deutlichsten Einfluß des Puffersystems auf die Gefügeausbildung zeigen PbO-Defizit-Fasern mit  $z = -0,06$  und PbO-Überschuß-Fasern mit  $z = +0,02$ . Typische Bruchbilder von Fasern mit  $z = +0,02$ , die mit den verschiedenen Puffern gesintert worden waren sind in Abbildung 5.3-4 einander gegenübergestellt.



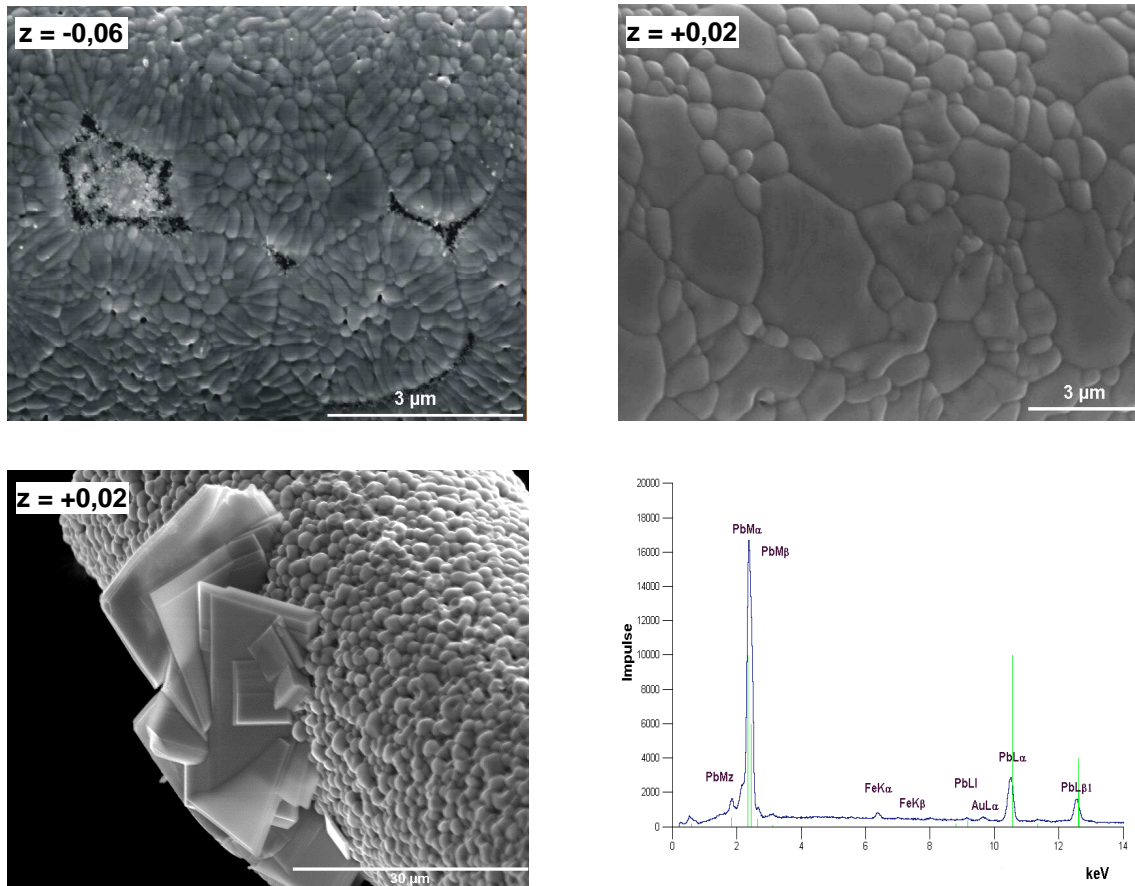
**Abbildung 5.3-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Faser mit  $z = +0,02$ , die ohne Puffer, oder mit  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbZrO}_3$  sowie  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  als Puffersystem gesintert wurden.**

Untereinander vergleichbare Gefügeausbildungen können bei PZT-Fasern mit  $z = -0,06$  und  $+0,02$  beobachtet werden, bei denen kein Puffer,  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  oder  $\text{PbZrO}_3$  als Puffersystem verwendet wurde. Die ca.  $1 \mu\text{m}$  großen polyedrisch ausgebildeten Körner sind durch z.T. stark ausgebildete Sinterhalse miteinander verbunden. Der bei den unter Standardbedingungen gesinterten Proben beschriebene Kern/Rand-Effekt ist in diesen Proben ebenfalls deutlich ausgebildet. Auch dieser Kern/Rand-Effekt ist nicht mit einer Veränderung in der Zusammensetzung korrelierbar.

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Gefügeausbildungen zeigen PZT-Fasern mit  $z = -0,06$  und  $+0,02$ , die mit  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  Puffer gesintert wurden, ein wesentlich dichteres Gefüge (rechtes unteres REM-Bild Abbildung 5.3-4). Zusätzlich kann eine deutlicher ausgebildete polyedrische Kornform und eine höhere mittlere Korngröße von ca.  $2 \mu\text{m}$  beobachtet werden. Trotz dieses dichten Gefüges und der höheren Korngrößen ist auch in diesen Proben nur intergranulares Bruchverhalten zu beobachten.

Charakteristisch für die mit unterschiedlichen Puffersystemen gesinterten Fasern mit  $z = -0,06$  und  $+0,02$  sind die unterschiedlich ausgebildeten Oberflächenstrukturen auf dem Fasermantel. So können bei  $\text{PbO}$ -Defizit-Fasern, die ohne Puffer gesintert worden waren, auf der Oberfläche häufig rosettenartige Strukturen auftreten. Während die Faseroberfläche im Inneren dieser ringförmigen Strukturen durch rundliche, ca.  $0,5 \mu\text{m}$  große Körner mit vereinzelt Poren in Kornzwickeln gebildet wird, erfolgt die radialstrahlige Umrandung durch längliche, ca.  $1 \mu\text{m}$  große Körner.

Abgegrenzt werden die Rosetten voneinander durch tiefe Einkerbungen in der Faseroberfläche, die z.T. in bis zu 2  $\mu\text{m}$  große Poren übergehen (Abbildung 5.3-5, linkes oberes Bild).



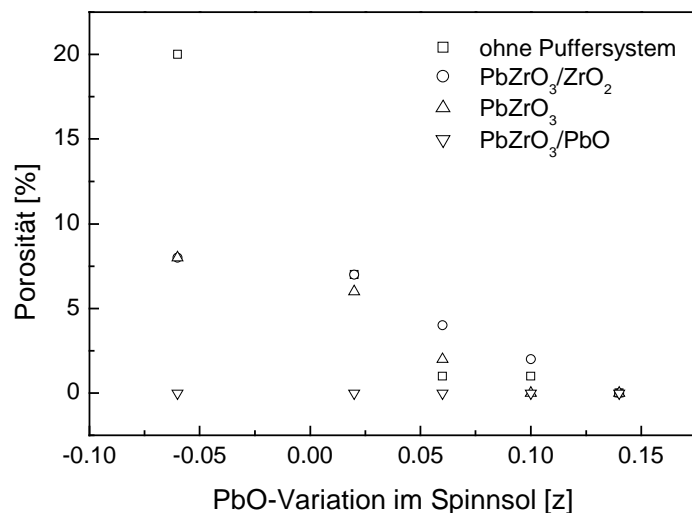
**Abbildung 5.3-5: Vergleich von typischen Oberflächen von Fasern mit  $z = -0,06$  gesintert ohne Puffer und  $z = +0,02$  gesintert mit  $\text{PbZrO}_3$ . Bei der Sinterung von  $\text{PbO}$ -Überschuß-Fasern mit  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  als Puffer können zusätzlich  $\text{PbO}$ -Kristalle auf der Faseroberfläche festgestellt werden. (EDX-Messung: 25 kV, 300 s)**

Im Gegensatz dazu zeigen REM-Aufnahmen der Faseroberfläche von Fasern mit  $z = +0,06$ ,  $+0,10$  und  $+0,14$ , die ohne Puffer, mit  $\text{PbZrO}_3$  oder mit  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  gesintert worden waren, eine bimodale Korngrößenverteilung mit Maxima zwischen 1 und 5  $\mu\text{m}$ . Die rundlichen Kornformen begünstigen eine „kissenartige“ Oberflächenstruktur mit häufig auftretenden Dihedralwinkeln von  $120^\circ$ . Vereinzelt sind intragranulare Poren sichtbar, intergranulare Defekte, wie z.B. Risse oder Poren, sind auf der Faseroberfläche jedoch nicht erkennbar (Abbildung 5.3-5, rechtes oberes Bild).

Wie typische Sekundärelektronenbilder des Fasermantels zeigen, weisen  $\text{PbO}$ -Überschuß-Fasern, die mit  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  Puffer gesintert wurden, rundliche Kornformen auf der Faseroberfläche auf, die zu einer stärkeren Einkerbung der Korngrenzen führen. Zusätzlich kann die Ausbildung von Kristallen auf der Faseroberfläche beobachtet werden. Mittels EDX-Untersuchungen im REM konnte in ihnen als einziges Element Blei nachgewiesen werden (EDX-Spektrum Abbildung 5.3-5). Die zusätzlichen Spektrallinien von Eisen und Gold sind präparationsbedingte Beiträge. Eine röntgenographische Identifikation der vorliegenden  $\text{PbO}$ -Phase konnte aufgrund des geringen Volumenanteils der Kristalle nicht vorgenommen werden. Aufgrund der oxidierenden Atmosphäre während der Sinterung kann aber davon ausgegangen werden, daß es sich um Blei(II)-oxid handelt

[Whi64]. Das Auftreten dieser Kristalle kann wahrscheinlich direkt mit dem bereits erwähnten Zusammensintern der Einzelfasern in Verbindung gebracht werden. Vermutlich führt der hohe PbO-Partialdruck des Puffersystems (Kapitel 5.2) zur Ausbildung dieser Kristalle und an den Berührungspunkten zweier Fasern zu einem Versintern.

Für eine genaue Evaluierung des Einflusses des PbO-Gehaltes und der Puffersysteme auf das Gefüge wurde mittels quantitativer Bildanalyse an keramographischen Anschliffen der Porenanteil analysiert (Abbildung 5.3-6).



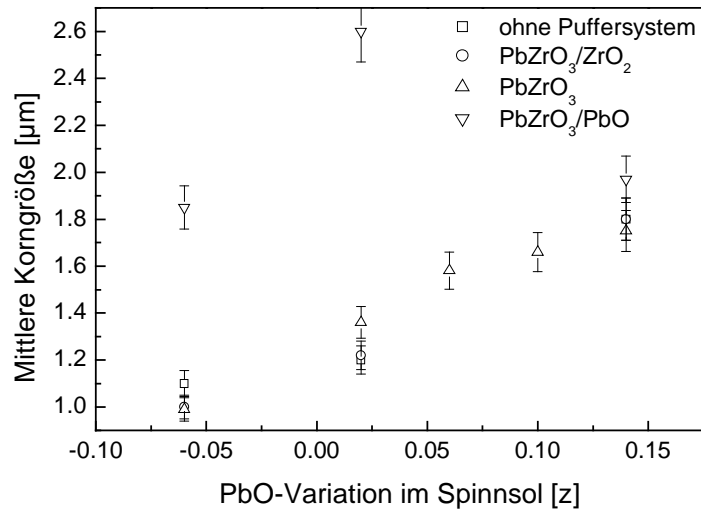
**Abbildung 5.3-6: Abhängigkeit Porosität vom PbO-Gehalt und den bei der Sinterung verwendeten Puffersystemen in den einzelnen PZT-Faserchargen.**

Wie aus Abbildung 5.3-6 ersichtlich, kann mit steigendem PbO-Gehalt eine Abnahme der Porosität in den Proben festgestellt werden. Die stärkste Veränderung der Porosität kann bei PZT-Fasern beobachtet werden, die ohne Puffer gesintert wurden. Der Volumenanteil der Porosität variiert in diesen Proben zwischen 20 % bei Fasern mit  $z = -0,06$ , über 7 % bei Fasern mit  $z = +0,02$  bis hin zu einem Anteil von  $< 1$  % bei Fasern mit  $z = +0,14$ . Bei PbO-Überschuß-Fasern mit  $z = +0,06$  und  $+0,10$  werden Porositäten von ca. 1 % Volumenanteil erreicht. Ähnliche Tendenzen können auch bei der Verwendung von  $\text{PbZrO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$  als Puffersystem beobachtet werden.

Erwartungsgemäß kann eine Korrelation zwischen der Porosität und dem verwendeten Puffersystem festgestellt werden. Dabei zeigen Proben unabhängig von ihrem PbO-Gehalt, bei einer Sinterung ohne Puffer den höchsten Volumenanteil an Porosität. Bei der Verwendung von  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  wird dagegen in allen Proben eine Porosität  $< 1$  % Volumenanteil beobachtet.

Bei der Untersuchung der Korngrößen als Funktion des PbO-Gehaltes und der Puffer wurde beobachtet, daß erwartungsgemäß ein höherer PbO-Gehalt bei identischem Puffer zu einer höheren mittleren Korngröße führt. So besitzt z.B. eine Keramik mit  $z = -0,06$ , die mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffer gesintert wurde, eine mittlere Korngröße von  $1 \mu\text{m}$ . Keramiken mit  $z = +0,02$ ,  $+0,06$ ,  $+0,10$  und  $+0,14$ , bei denen der gleiche Puffer verwendet wurde, weisen dagegen eine leicht bimodale Korngrößenverteilung mit mittleren Korngrößen zwischen  $1,4$  und  $1,8 \mu\text{m}$  auf.



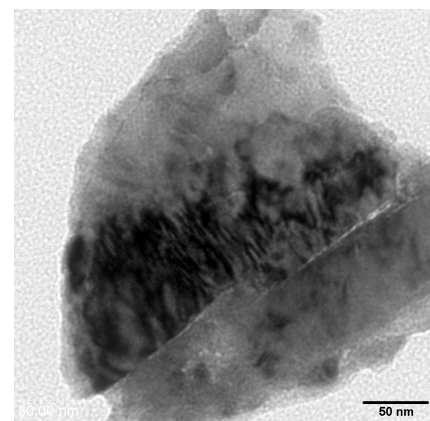
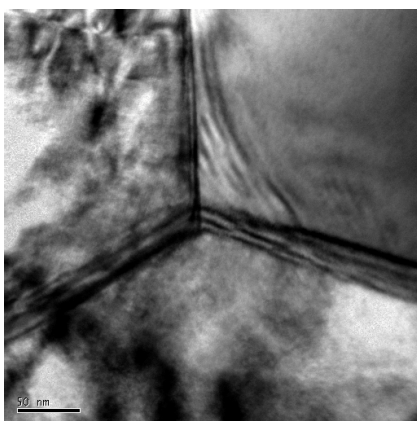


**Abbildung 5.3-7: Vergleich der mittleren Korngröße von PZT-Fasern mit unterschiedlichem PbO-Gehalt, die mit den entsprechenden Puffern gesintert wurden.**

#### 5.3.4. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

##### 5.3.4.1 PbO-Defizit-Fasern

Bei der Untersuchungen von PbO-Defizit-Fasern konnten nur kristallin ausgebildete Perowskitphase beobachtet werden. Monoklines Zirkondioxid, das aufgrund der röntgenographischen Messungen als Nebenphase zu erwarten gewesen wäre, wurde nicht festgestellt. Außerdem zeigten die Untersuchungen (linken Seite in Abbildung 5.3-8), daß im Bereich von Korntripelpunkten keine amorphen oder teilkristallinen Nebenphasen oder Anreicherungen von Verunreinigungen wie bei PbO-Überschuß-Fasern gefunden werden konnten. Alle drei in dieser Abbildung zu erkennenden Körner sind einkristallin und porenfrei.



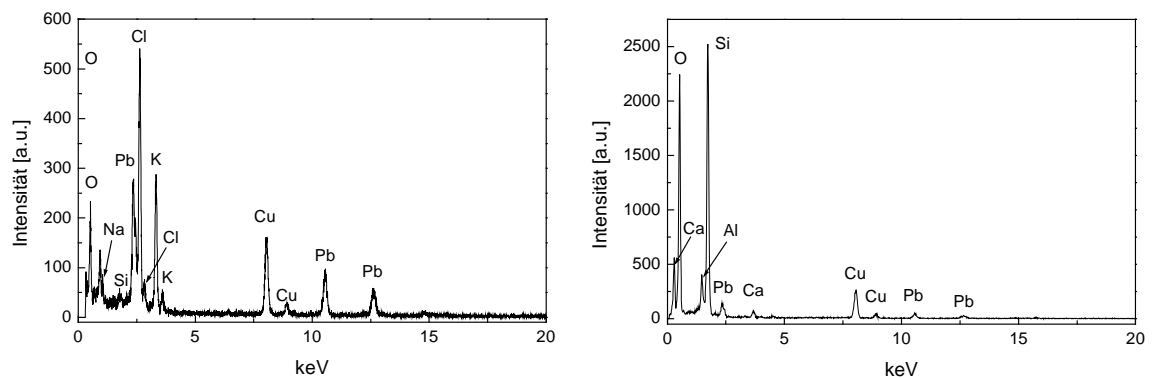
**Abbildung 5.3-8: Typischer, sekundärphasenfreier Tripelkornkontakt (linke Abbildung) und sekundärphasenfreie Korngrenze (rechte Abbildung) in PZT-Fasern mit  $z = -0,06$ , gesintert mit PbZrO<sub>3</sub> als Puffer. TEM-Hellfeld, 300 kV**



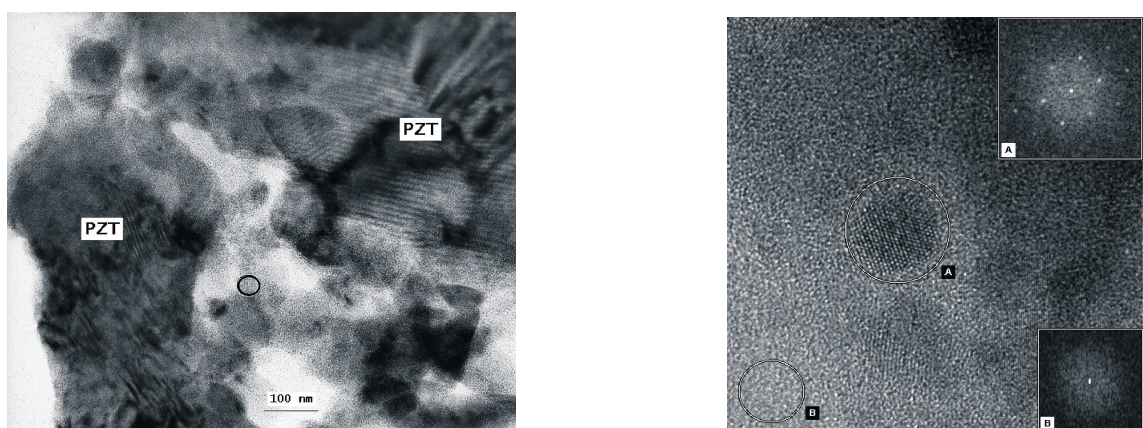
### 5.3.4.2 *PbO-Überschuß-Fasern*

Bei den TEM-Untersuchungen an PbO-Überschuß-Fasern wurde neben PZT unabhängig vom verwendeten Puffer eine amorphe Sekundärphase beobachtet. Diese tritt im Bereich von Korntripelpunkten oder von Korngrenzen auf. Der Anteil dieser amorphen Sekundärphasen gegenüber den kristallinen PZT-Phasen ist dabei stark vom PbO-Überschuß abhängig. Während Fasern mit  $z = +0,02$  nur geringe Anteile dieser Sekundärphase aufweisen, nimmt der Anteil mit steigendem PbO-Überschuß deutlich zu. Dagegen besitzt der durch ein Puffersystem im Sinterkasten eingestellte PbO-Partialdruck nur einen untergeordneten Einfluß auf den Anteil der Sekundärphase.

Im Gegensatz zur perowskitischen Matrixphase zeigte die Sekundärphase eine inhomogene Zusammensetzung. Neben dem Hauptelement Silizium treten in wechselnden Anteilen Blei, Aluminium und Kalzium auf. Vereinzelt wurden auch geringe Anteile von Chlor und Kalium nachgewiesen (Abbildung 5.3-9).



**Abbildung 5.3-9: EDX-Spektren aus zwei Bereichen einer typischen amorphen Sekundärphase, die zwischen kristallinen PZT-Körnern in PbO-Überschuß-Fasern auftritt.**

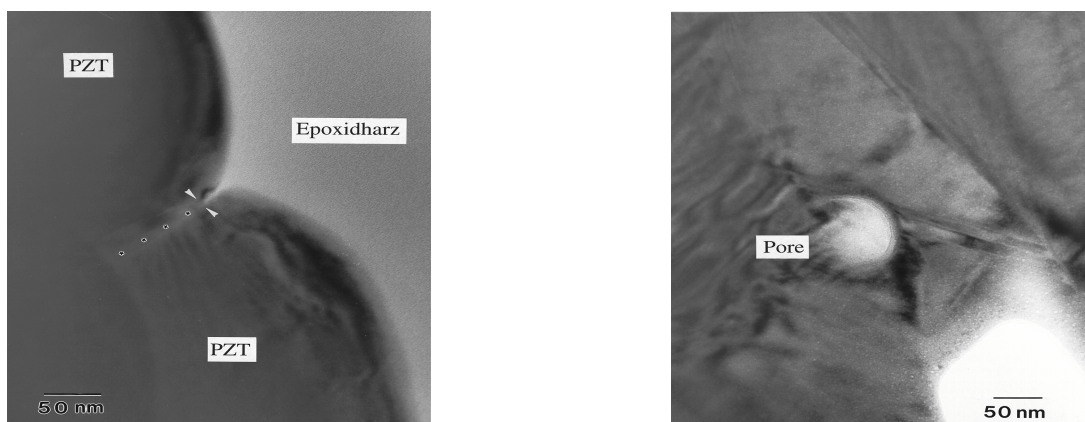


**Abbildung 5.3-10: TEM-Hellfeldaufnahme (linke Abbildung) von zwei Kristalliten aus PZT, die mit einer amorphen Sekundärphase in Kontakt stehen. Die Sondenposition für die hochauflösende TEM-Aufnahme (rechte Aufnahme) und die Beugungsbilder ist durch den Kreis in der linken Aufnahme gekennzeichnet.**

Hochauflösende TEM-Untersuchungen in den amorphen Bereichen (Sondenposition gekennzeichnet durch den Kreis in Abbildung 5.3-10, linke Aufnahme) zeigen außerdem, daß in der an sich amorphen Sekundärphase (Beugungsbild B) stellenweise kristalline Bereiche (Beugungsbild A) auftreten. Diese konnten anhand der Beugungsbilder kombiniert mit den oben erwähnten EDX-Untersuchungen als kristallines PbO identifiziert werden.

Das Vorkommen der amorphen Sekundärphasen führte zu der Notwendigkeit, die Herkunft der in diesen Phasen auftretenden Elemente zu ermitteln. Da die verwendeten Edukte Zirkonium-n-propylat und Titanethylat nur eine technische Reinheit besitzen, wurden diese quantitativ analysiert. Dabei wurden in Zirkonium-n-propylat neben Zirkonium (gerechnet als  $ZrO_2$ ) auch 2,22 Gew.-%  $HfO_2$ , 0,3 Gew.-%  $Al_2O_3$  und 0,1 Gew.-%  $Fe_2O_3$  nachgewiesen. Analysen von Titanethylat erbrachten Werte von 0,6 Gew.-%  $SiO_2$  und 0,1 Gew.-%  $Fe_2O_3$ . Die mittels EDX-Untersuchungen in den Sekundärphasen ermittelten Elemente Chlor, Kalium und Kalzium lagen in allen drei Fällen unterhalb der Nachweisgrenze.

Weiterhin konnten bei TEM-Untersuchungen an PbO-Überschuß-Fasern eine von PbO-Defizit-Fasern abweichende Gefüge- und Phasenausbildung festgestellt werden. Untersuchungen im Randbereich von Fasern zeigen in der Durchstrahlung Mikrorisse an Korngrenzen von oberflächennahen Körnern (Abbildung 5.3-11 links). Das Gefüge wird in diesen Proben in den meisten Fällen aus einem homogen ausgebildeten Korngrenznetzwerk aufgebaut, in dem nur vereinzelt Poren im Bereich von Korngrenzen mit Größen von 50 nm auftreten (Abbildung 5.3-11 rechts).

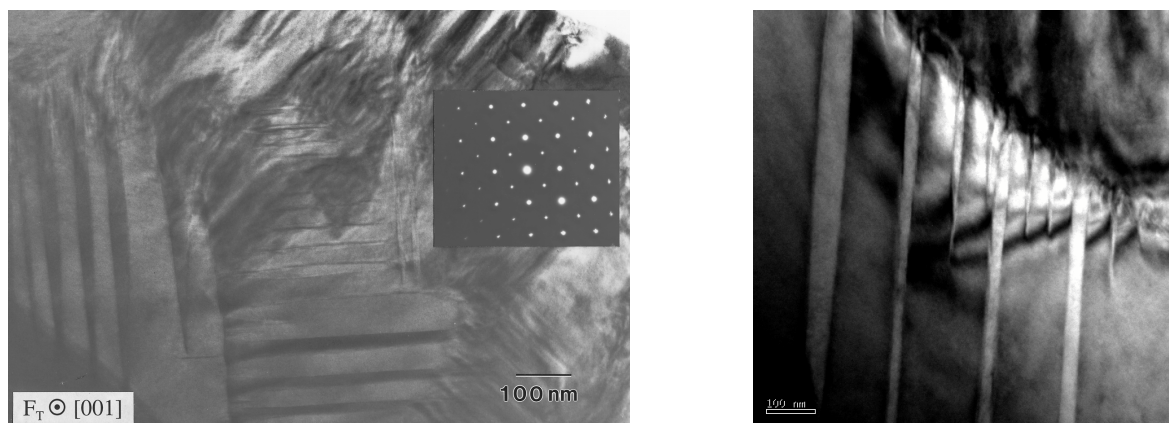


**Abbildung 5.3-11: Oberflächenaher Mikroriß (linke Abbildung) und ca. 50 nm große Pore im Bereich einer Korngrenze (rechte Abbildung).**

Durch Kippung der Faserpräparate in die jeweils geeignete kristallographische Orientierung wurden  $90^\circ$ -Domänen in der ferroelektrischen  $F_T$ -Phase nachgewiesen. Die  $90^\circ$ -Domänen entstehen aufgrund einer Deformationsverzwillingung auf  $\{110\}$ -Ebenen. Die  $90^\circ$ -Domänen enden an der Korngrenze zu benachbarten Körnern und weisen eine Dicke zwischen 50 und 100 nm auf. Dies entspricht den aus der Literatur bekannten Angaben [Ran98]. Auch die aus der Literatur bekannte Näherungsformel zwischen Korngröße und Domänengröße ist hiermit in erster Näherung erfüllt.

Domänen können nur dann eindeutig im Durchstrahlungsmikroskop kristallographisch charakterisiert werden, wenn die Domänenwände wie bei den in Abb. 4.2-16 vorgestellten  $90^\circ$  Domänen exakt parallel zum einfallenden Elektronenstrahl orientiert werden. Leider reflektieren die

realen Domänenstrukturen nicht einfach die überschaubare Gesamtheit der theoretischen Orientierungsmöglichkeiten des Polarisationsvektors im tetragonalen (6 symmetrieäquivalente Möglichkeiten parallel  $\langle 100 \rangle$ ) bzw. rhomboedrischen (8 symmetrieäquivalente Möglichkeiten parallel  $\langle 111 \rangle$ ) Fall. In komplexer Weise hängen sie auch von der Defektstruktur des betreffenden Kristalls und seiner sterischen Hemmung (Klemmung) durch die Nachbarkörner ab, die eine ungehinderte Dehnung der ferroelektrischen Phase und damit die Mobilität der Domänenwände einschränken können. Hinzu kommt die ausgeprägte Empfindlichkeit von PZT-Körner gegenüber Elektronenbeschuß, die häufig zu einer zeitabhängigen Veränderung der Domänenstruktur im TEM führt. Aus diesem Grund war eine Zuordnung dieser Domänenstrukturen zu der rhomboedrischen Phase, die aufgrund der Zusammensetzung im Bereich des morphotropen Phasenüberganges zu erwarten gewesen wäre, bei den in dieser Arbeit untersuchten PZT-Fasern nicht möglich.



**Abbildung 5.3-12: Ferroelektrische  $90^\circ$ -Domänen in der  $F_T$ -Phase von undotierten PZT-Fasern mit PbO-Überschuß im Spinnisol (linke Abbildung). Die Domänen enden in der rechten Abbildung an der Korngrenze. (TEM-Hellfeld, 300 kV)**

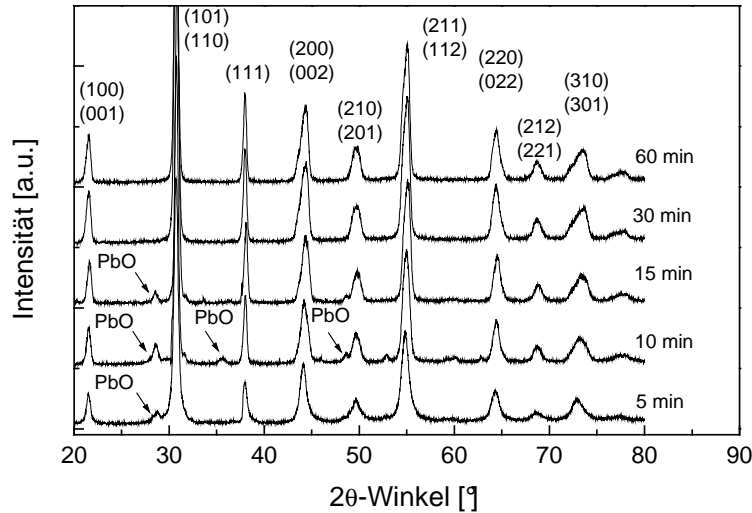
### 5.3.5. PbO-Variationen an undotierten PZT-Fasern: Variationen der Sinterzeit

Für die Evaluierung der zeitlichen Entwicklung des Phasenbestandes und des Gefüges in Abhängigkeit vom PbO-Überschuß, wurden Variationen der Sinterzeit an PZT-Fasern mit  $z = +0,02$  und  $+0,14$  durchgeführt. Als Puffersystem wurde  $PbZrO_3$  ausgewählt.

Erste Untersuchungen wurden an Proben mit  $z = +0,02$  und  $+0,14$  mit Haltezeiten von 15, 30, 60 und 120 min bei  $900^\circ\text{C}$  Sintertemperatur und einer Aufheizrate von  $1,25\text{ K/min}$  vorgenommen. Wie Voruntersuchungen an diesen Proben zeigten, weisen die Proben eine Gefügebildung auf, die mit der vergleichbar ist, die bereits bei Fasern mit einer Sinterzeit von 5 h beobachtet wurde (5.3.3). Aus diesem Grunde wurden für weitere Versuche mit unterschiedlichen Sinterzeiten die Proben direkt in den auf  $900^\circ\text{C}$  Sintertemperatur aufgeheizten Ofen eingebracht. Das Abkühlen der Proben erfolgte nach Ablauf der Sinterzeit durch Entnahme aus dem Ofen. Eine Mindesthaltezeit von 5 min konnte bei dieser Art der Prozeßführung nicht unterschritten werden. Realisiert wurden Variationen der Sinterzeit mit 5, 10, 15, 30 und 60 min.

Wie aus einem Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme ersichtlich, kann bei Fasern mit  $z = +0,14$  mit zunehmender Haltezeit eine Veränderung des Phasenbestandes beobachtet werden (Abbildung 5.3-13). Während Proben mit Haltezeiten von 5, 10 und 15 min neben der Hauptphase PZT noch überschüssiges PbO aufweisen, konnte diese Nebenphase bei Proben mit einer Sinterzeit

> 30 min nicht mehr nachgewiesen werden. Offensichtlich ist der vorgelegte PbO-Überschuß innerhalb der ersten Minuten der Sinterung bzw. während der Aufheizzeit aus der Probe verdampft. Vergleichbare Untersuchungen an Fasern mit  $z = +0,02$  zeigten dagegen auch bei einer Sinterzeit von 5 min nur phasenreines PZT (die entsprechenden Diffraktogramme sind hier nicht dargestellt).



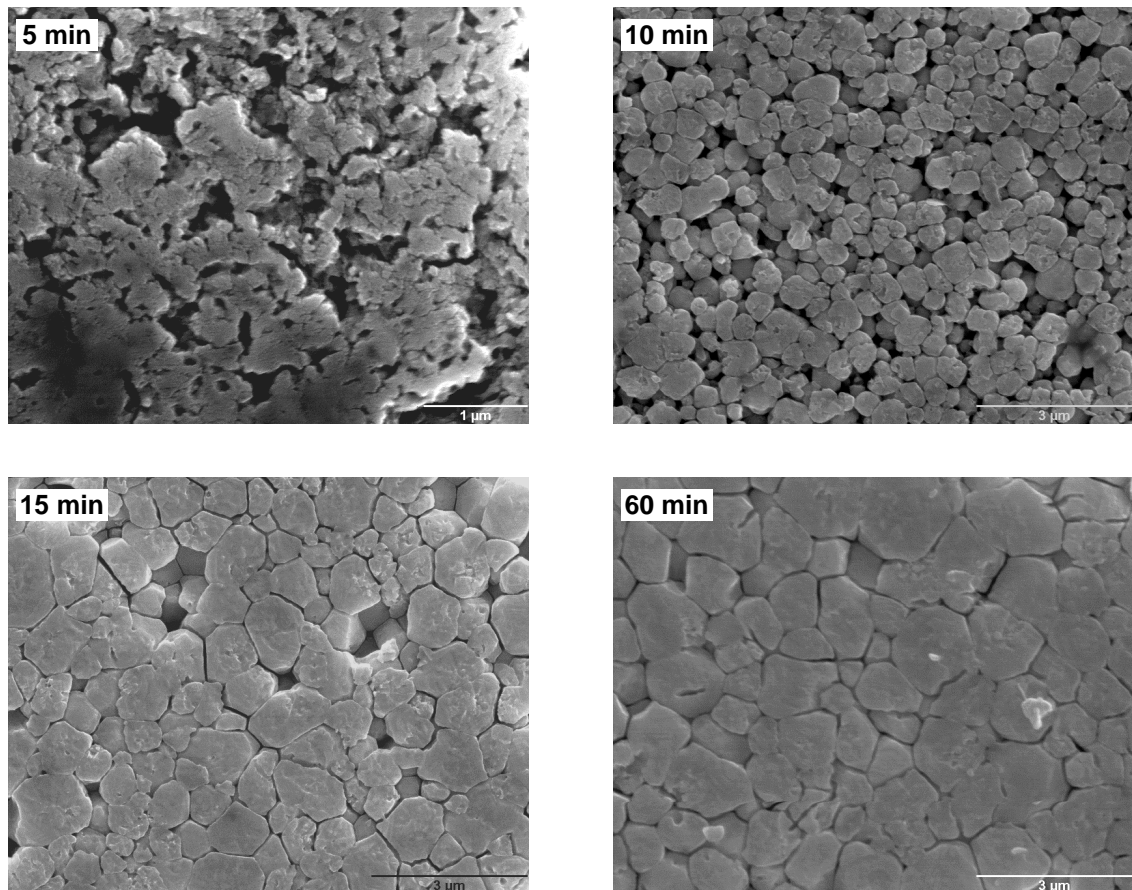
**Abbildung 5.3-13: Vergleich von Röntgendiffraktogrammen von PZT-Fasern mit  $z = +0,14$ , die mit unterschiedlichen Haltezeiten in der Gegenwart von  $\text{PbZrO}_3$  als Puffersystem gesintert wurden.**

Für beide PbO-Gehalte ist bei einer Sinterzeit von 5 min ein Gefüge charakteristisch, das dem von pyrolysierten Fasern ähnelt. Kennzeichnend sind Agglomerate aus teilweise zusammengesinterten Kristalliten, die von einem Netzwerk aus offenen Poren umgeben werden (Abbildung 5.3-14, linkes oberes Bild). Einzelne Körner können durch Anätzen in diesen Proben nicht herauspräpariert werden.

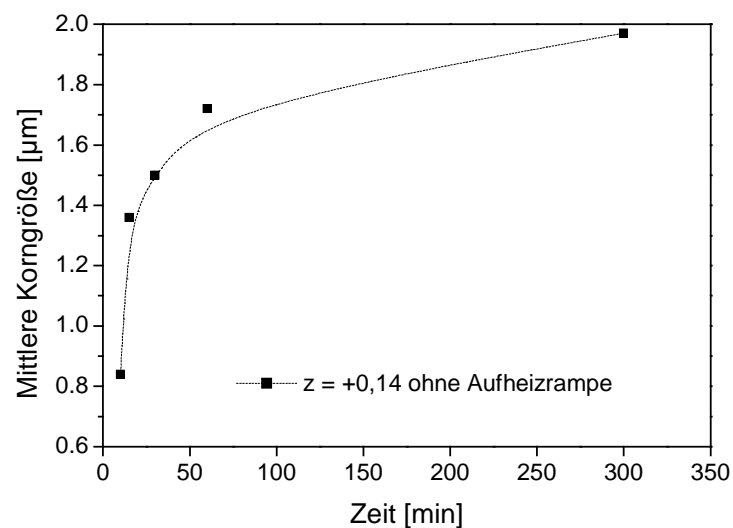
Gefüge von PZT-Fasern mit  $z = +0,14$  zeigen nach einer Haltezeit von 10 min bereits deutliche Anzeichen von Kornwachstum (Abbildung 5.3-14, rechtes oberes Bild). Die Korngrößen liegen zwischen 0,5 und 1  $\mu\text{m}$ , die Kornform ist rundlich. Nur an einigen vereinzelt Korntripelpunkten können polyedrische Kornformen mit Dihedralwinkeln im Bereich von  $120^\circ$  beobachtet werden. Trotzdem ist in diesen Proben die Porosität noch deutlich ausgebildet und kann teilweise bis zu 10 Volumen-% betragen.

Nach 15 min ist bei Fasern mit  $z = +0,14$  die Verdichtung komplett, die Porosität liegt bei Volumenanteilen  $< 1\%$ . Das Gefüge wird aus polyedrisch geformten Körnern mit Korngrößen im Bereich von 1,4  $\mu\text{m}$  aufgebaut (Abbildung 5.3-14 linke untere Aufnahme). Einzelne Poren liegen im Bereich von Korntripelpunkten, die Korngrenzwinkel von  $120^\circ$  bilden. Ein analoges Gefüge zeigen Proben mit der gleichen Ausgangszusammensetzung nach einer Haltezeit von 30 min. Ein weitere Zunahme der mittleren Korngröße auf Werte um 1,8  $\mu\text{m}$  kann erst bei einer längeren Haltezeit von 60 min festgestellt werden (Abbildung 5.3-14 rechte untere Aufnahme).

Im Gegensatz zu Fasern mit  $z = +0,14$  ist bei Proben mit  $z = +0,02$  und einer Sinterzeit von 10, 15 und 30 min keine Veränderung des Gefüges zu erkennen. Sie ähneln somit den Proben nach einer Sinterzeit von 5 min und zeigen keine Hinweise auf die Ausbildung einzelner Körner. Erste Anzeichen von Kornwachstum mit Korngrößen im Bereich von 0,5  $\mu\text{m}$  sind nach einer Sinterzeit von 60 min in den Fasern mit  $z = +0,02$  zu beobachten. Die Porosität liegt bei ca. 15 Volumen-%.



**Abbildung 5.3-14:** REM-Aufnahmen von naßchemisch angeätzten Oberflächen von Fasern mit  $z = +0,14$ . Die linke obere und rechte obere Aufnahme zeigen Gefüge, wie sie charakteristisch sind für Proben, die 5 bzw. 10 min ohne Aufheizrampe gesintert wurden. Das linke untere und rechte untere Bild zeigen die gleichen Proben nach einer Sinterzeit von 15 bzw. 60 min.



**Abbildung 5.3-15:** Mittlere Korngröße in Abhängigkeit der Sinterzeit von PZT-Fasern mit  $z = +0,14$ , gesintert mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffer.



In Abbildung 5.3-15 sind die mittleren Korngrößen in Fasern mit  $z = +0,14$  in Abhängigkeit von der Sinterzeit gegenübergestellt. Wie ersichtlich, folgt das Kornwachstum einem parabolisch verlaufenden Zeitgesetz. Dies kann als Hinweis auf ein heterogenes Kornwachstum gedeutet werden.

### 5.3.6. Mechanische und makroskopische Eigenschaften

Die von PZT-Keramiken bekannte Sprödigkeit wird bei Faserdurchmessern von ca. 30 bis 50  $\mu\text{m}$  zu einem technologischen Problem, da für die Integration der Fasern in komplexe Bauteile sowie für die Lebensdauer der integrierten Fasern eine ausreichende mechanische Stabilität gewährleistet sein muß. Deswegen wurde im folgenden versucht, die mechanischen Eigenschaften der Fasern zu ermitteln.

#### 5.3.6.1 Makroskopische Beschreibung

Die Faserdurchmesser der pyrolysierten Fasern variieren zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$ . Eine Ausnahme bilden PbO-Defizit-Fasern mit Durchmessern im Bereich von 50 bis 120  $\mu\text{m}$ . Differenzmessungen der Durchmesser von pyrolysierten und gesinterten PZT-Fasern zeigen, daß die radiale Schwindung bei einer Standardsinterung bei ca. 2 % liegt. Eine Abschätzung der linearen Schwindung ergab Werte im Bereich von ca. 5 %. Durch die Schwindung kann es zu Haftreibungen zwischen sich berührenden PZT-Fasern kommen, wodurch mechanische Spannungen und letztlich stark gewellte und gekrümmte PZT-Fasern entstehen können. Bei den Sinterexperimenten konnte eine Zunahme der Krümmung der Fasern mit steigendem PbO-Überschuß beobachtet werden. Dies kann zum einen auf den wesentlich kleineren Durchmesser dieser Fasern zurückgeführt werden; zum anderen kann aber auch der höhere PbO-Gehalt dafür verantwortlich sein, der bei der Schwindung eine duktile Verformung der Faser zuläßt. Eine Ausnahme bilden PbO-Überschuß-Fasern mit  $z = +0,14$  die eine Streckung aufweisen, die mit der von PbO-Defizit-Fasern vergleichbar ist.

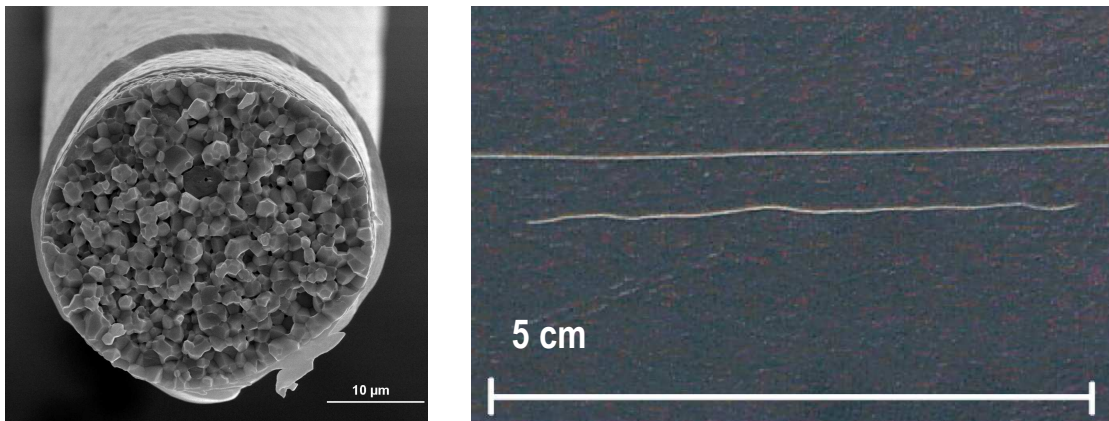
Unabhängig davon wurde bei allen Fasern, die mit  $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$  als Puffersystem gesintert worden waren, ein Zusammensintern beobachtet. Dies ist auf den hohen PbO-Partialdruck dieses Puffersystems zurückzuführen. Die für die weitere Verarbeitung der Fasern benötigte Vereinzelbarkeit z.B. für Faserkomposite war somit nicht mehr gegeben.

#### 5.3.6.2 Messung der Zugfestigkeiten

An mit einer 7 %igen PVA-Lösung beschichteten Fasern mit  $z = +0,02$ , die mit einem  $\text{PbZrO}_3$  Puffer gesintert worden waren, wurden Zugfestigkeitsmessungen vorgenommen. Zum Vergleich wurden auch unbeschichtete PZT-Fasern gemessen. Wie die Ergebnisse aus Tabelle 5.3-2 zeigen, konnte durch das Aufbringen einer Beschichtung eine deutliche Erhöhung der maximalen Zugfestigkeiten gegenüber unbeschichteten Fasern erreicht werden. Dennoch ist für beiden Faserchargen eine starke statistische Streuung der Meßwerte über den gesamten Meßbereich typisch. Dies weist auf ein Versagen der Fasern unter Scherbelastung hin. Gründe hierfür sind die z.T. stark gewellte Form der Fasern und die starke Einkerbung der Korngrenzen auf der Faseroberfläche. In Verbindung mit den stark eingekerbten Korngrenzen können auch die bei den TEM-Untersuchungen beobachteten oberflächennahen Mikrorisse (siehe Kapitel 5.3.4) zu dieser starken Streuung der Meßwerte beitragen.



Hauptursache für die gewellte Form ist, die bei der Pyrolyse und der Sinterung auftretende lineare Schwindung, da bei diesen beiden Prozessschritten mechanische Spannungen aufgrund von Haftreibung zwischen sich berührenden Einzelfasern auftreten. Aus diesem Grunde wurden PZT-Fasern vor der Pyrolyse und Sinterung vereinzelt. Es zeigt sich, daß die vereinzelt Fasern eine bessere Streckung aufweisen (Abbildung 5.3-16 rechte Aufnahme).



**Abbildung 5.3-16: Fasern mit  $z = +0,02$  beschichtet mit einer 7 %igen PVA-Lösung (linke Aufnahme) und Vergleich von Einzelfasern mit herkömmlicher und optimierter Faserstreckung (rechte Aufnahme).**

An den gestreckten Einzelfasern wurden erneut Zugfestigkeitsmessungen ohne und mit Beschichtung durchgeführt (Tabelle 5.3-2).

Tabelle 5.3-2: Vergleich der Zugfestigkeitswerte von beschichteten und unbeschichteten Einzelfasern mit herkömmlicher und optimierter Streckung.

Zugfestigkeiten [MPa]	gewellte Form		gestreckte Form	
	keine Schlichte	PVA-Schlichte	keine Schlichte	PVA-Schlichte
Mittelwert	21	30	82	125
Maximal	51	81	127	149
Minimal	8	6	18	93

Es zeigt sich, daß die in ihrer Streckung optimierten Fasern deutlich höhere Zugfestigkeitswerte von bis zu 150 MPa aufweisen, als gekrümmte Fasern (ca. 40 MPa), bzw. als PZT-Bulk-Keramiken (ca. 75 MPa) [Helke priv. Mit.]. Zusätzlich zu diesen höheren Zugfestigkeitswerten verringert sich bei beschichteten Fasern die statistische Streuung der Meßdaten. Dies deutet darauf hin, daß durch die optimierte Faserstreckung in Kombination mit einer Beschichtung eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Fasern bezüglich einer Scherbelastung erreicht werden konnte.

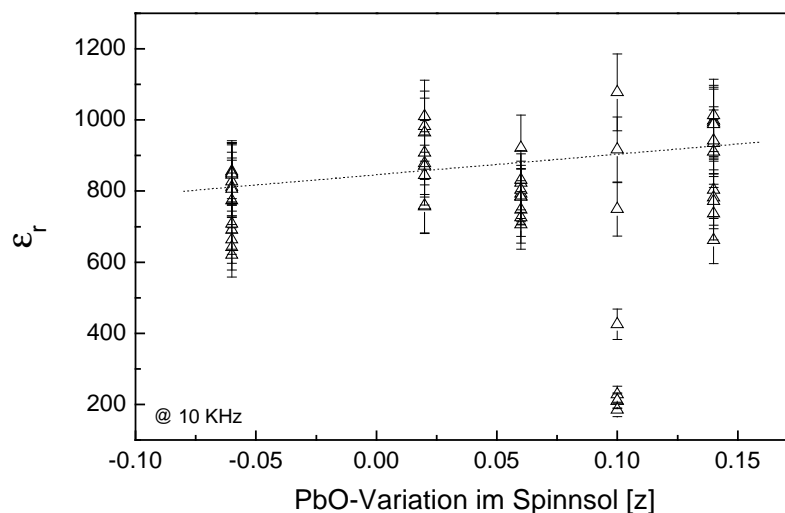
Da die mechanische Einzelfasermessung problematisch ist, wurden mehrere Möglichkeiten in Erwägung gezogen, die Ergebnisse zu festigen. So wurde beispielsweise versucht, mechanische Kenndaten von Fasern über die Verwendung von Faserbündeln bei Zugversuchen zu ermitteln. Problematisch ist hierbei, daß bei dieser Methode für alle Einzelfasern der Probe eine einheitliche Vorspannung erreicht werden muß. Dies ist selbst bei gestreckten PZT-Fasern nicht möglich.

Eine weitere etablierte Variante der Messung von Zugfestigkeiten kann an Faserbündeln durchgeführt werden, die mit Kunstharz infiltriert wurden. Nach Aushärten des Harzes können diese Strangzugproben mit Hilfe einer Kraft-Weg-Zugprüfmaschine vermessen werden. Nachteil bei dieser Methode ist, daß man die mechanischen Eigenschaften des Kunstharzes vernachlässigen muß. Dies kann allerdings nur bei großen Unterschieden in den mechanischen Eigenschaften von der zu messenden Faserprobe und dem verwendeten Polymer geschehen. Messungen von Einzelfasern mit  $z = +0,02$  erbrachten einen E-Modulwert im Bereich von 40-50 GPa. Das E-Modul der gängigen Kunstharzarten liegt je nach Aushärtetemperatur und Binder/Härter-Verhältnis zwischen 1 und 4 GPa. Aufgrund der gleichen Größenordnung der E-Module von Fasern und Polymer kann eine eventuelle Vernachlässigung des E-Moduls des Kunstharzes nicht vorgenommen werden. Messungen an damit präparierten PZT-Faserbündeln erwiesen sich deshalb als ungeeignet, um Aussagen über die mechanischen Eigenschaften der Fasern zu erhalten.

### 5.3.7. Ferroelektrische und elektromechanische Eigenschaften

Für die Messung der di- und ferroelektrischen Eigenschaften wurden 1-3 Komposite von den unterschiedlichen Fasern präpariert und untersucht. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Bestimmt wurden die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  sowie der Verlustwinkel  $\tan \delta$ . Mit Hilfe des aus Lichtmikroskop- und REM-Untersuchungen bekannten Fasergehaltes sowie der Daten des Komposit-Polymers wurden sodann die Dielektrizitätskonstante der Fasern ermittelt.



**Abbildung 5.3-17: Messungen der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  in Abhängigkeit des PbO-Gehaltes für PbO-Defizit- und PbO-Überschuß-Fasern, die mit  $\text{PbZrO}_3$ -Puffer gesintert worden waren. Jedes Symbol entspricht einer Messung an einem 1-3 Komposit.**

Anhand der Meßwerte zeigt sich, daß das  $\epsilon_r$  der undotierten PZT-Fasern im Bereich zwischen 600 und 1000 liegt. Ähnliche Werte wurden auch an undotierten Mixed-Oxide-Keramiken ermittelt [Jaf71 und Xu91]. Des weiteren kann in Abbildung 5.3-17 tendenziell nur eine leichte Zunahme von  $\epsilon_r$  mit steigendem PbO-Gehalt beobachtet werden. Inwieweit der PbO-Gehalt einen Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante besitzt, ist nach bisherigem Kenntnisstand umstritten [Ran98]. Dies ist z.T.

darauf zurückzuführen, daß es zwischen dem Gefüge und der Dielektrizitätskonstante Zusammenhänge gibt, die gegenläufige Tendenzen in ihren Auswirkungen besitzen.

Einen wesentlichen Einfluß besitzt die Porosität als Funktion des PbO-Gehaltes (siehe Gefügebeschreibung Kapitel 5.3.5), da sich der für die Fasern ermittelte Wert von  $\epsilon_r$ , aus zwei Einzelwerten zusammensetzt; dem  $\epsilon$  des PZT-Materials und dem  $\epsilon$  des Porenmaterials. Die Werte liegen bei ca. 800 für undotiertes PZT und bei ca. 1 für Luft, bzw. ca. 8 für Kunstharz.

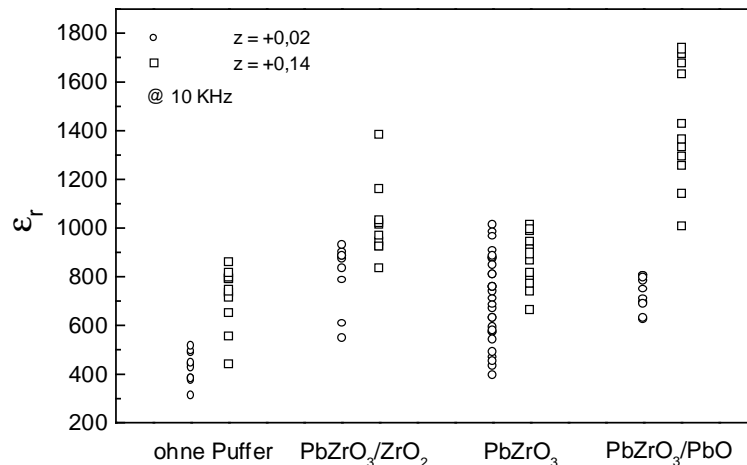
Weiterhin ist bekannt, daß ein feinkörniges Gefüge einen gegenläufiger Einfluß auf die Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante haben kann. Nach Arlt [Arl87] weisen kleinere Körner eine höhere Anzahl von Domänenwänden und damit durch den Beitrag der Domänenwände zu  $\epsilon_r$ , auch eine höhere relative Dielektrizitätskonstante auf, als große Körner. Dieser gegenläufige Effekt scheint jedoch den Einfluß der Porosität in den untersuchten Kompositen nicht kompensieren zu können.

Ein weiterer möglicher Einfluß könnte von internen elektrischen Feldern stammen, die sich insbesondere in den Grenzbereichen Pore/PZT z.B. aufgrund von verschiedenen Leitfähigkeiten aufbauen können [Oka82]. Entscheidend für die Größe dieses Einflusses sind die Form und die Größe der einzelnen Poren, aber auch deren Verteilung innerhalb der Probe. Inwieweit die besonders bei PbO-Überschuß-Fasern zu beobachtende amorphe Sekundärphase einen Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante dieser Fasern besitzen konnte im Verlauf der hier durchgeführten Arbeiten nicht ermittelt werden.

Weiterhin kann bei den Meßwerten von  $\epsilon_r$  innerhalb der einzelnen Faserchargen eine starke Streuung beobachtet werden. Anhand dieser Streuung kann eine Aussage über die Güte der Proben und die Reproduzierbarkeit der Meßwerte gemacht werden. Während PbO-Überschuß-Fasern mit  $z = +0,10$  eine sehr breite Streuung aufweisen, zeigen alle übrigen Faserproben eine geringere Variation der Meßwerte. Eine wesentliche Ursache für die beobachtete Streuung der Messwerte ist die starke Krümmung der Einzelfasern, durch die Faserbrüche im Komposit auftreten. Zudem sind in diesen Proben nur sehr geringe Fasergehalte im Komposit realisiert worden, so daß ein direkter Vergleich dieser Komposite mit denen anderer Faserchargen nicht sinnvoll erscheint.

An polarisierten Proben wurde  $\epsilon_{33}$  und der Dickenkopplungsfaktor  $k_t$  bestimmt. Es zeigte sich, daß die Werte für  $\epsilon_{33}$  bei allen Proben niedriger liegen, als bei den vergleichbaren unpolarisierten Proben. Während PbO-Defizit-Fasern Werte um 750 aufweisen, wurden die niedrigsten  $\epsilon_{33}$ -Werte - 510 und 520 - an Kompositen mit PbO-Überschuß-Fasern ( $z = +0,02$  und  $+0,06$ ) gemessen. An Kompositen mit PbO-Überschuß-Fasern ( $z = +0,14$ ) wurden Werte von 680 ermittelt. Die im Vergleich zu  $\epsilon_r$  niedrigeren  $\epsilon_{33}$ -Werte können auf den geringeren Beitrag der Domänenwände zur Dielektrizitätskonstante im gepolten Zustand zurückgeführt werden. Messungen des planaren Kopplungsfaktors ergaben Werte um ca. 40 %. Sie sind damit niedriger als Werte, die für Bulk-Keramiken in der Literatur angeführt werden [Jaf71 und Xu91]. Eine Ausnahme bilden Proben mit PbO-Überschuß-Fasern, bei denen Dickenkopplungsfaktoren um 36 % bestimmt wurden. Grund hierfür kann das in diesen Fasern vollständig verdichtete Gefüge sein, das zu einer mechanischen Klemmung der Körner und damit der Domänen führen kann.

Für zwei Faserchargen mit  $z = +0,02$  und  $+0,14$  wurde der Einfluß der Puffer auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht. Wie aus Abbildung 5.3-18 ersichtlich, zeigen Fasern mit  $z = +0,14$  für alle Puffersysteme höhere  $\epsilon_r$ -Werte als Proben mit  $z = +0,02$ . Diese Daten legen die Interpretation nahe, daß ein erhöhter PbO-Gehalt im Spinnsol durch seine Auswirkungen auf das Gefüge zu einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante führt.



**Abbildung 5.3-18: Messungen der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  in Abhängigkeit vom verwendeten Puffersystem. Verglichen werden PZT-Fasern mit  $z = +0,02$  und  $0,14$ .**

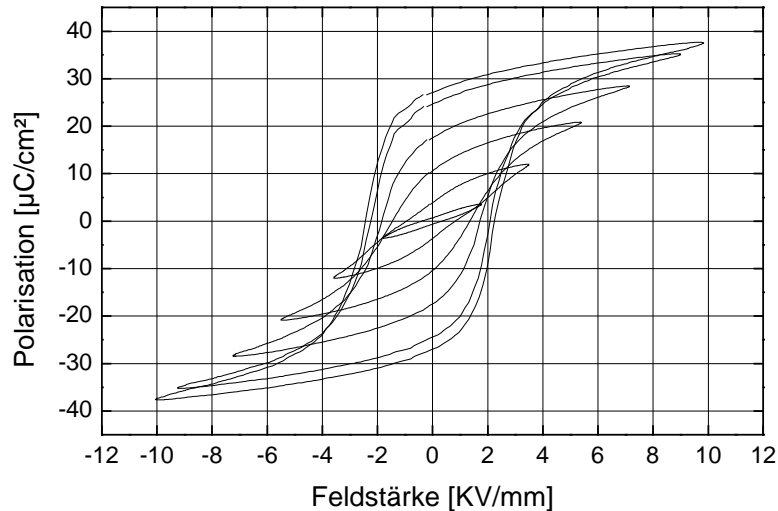
Die starke Streuung der Meßwerte bei 1-3 Kompositen mit Fasern ( $z = +0,14$ ), die ohne Puffer gesintert worden waren, ist auf die starke Krümmung der Fasern und auf bei der Präparation entstehende Faserbrüche zurückzuführen. Die starke Krümmung der Fasern mit PbZrO<sub>3</sub>/PbO-Puffer kann durch ein partielles Zusammensintern der Fasern bei zu hohem PbO-Angebot erklärt werden. Untersuchungen an diesen Kompositen ergaben, daß ca. 20 Volumen-% der Fasern gebrochen waren. Diese Faserbrüche können dazu führen, daß die zur Berechnung der Faser-Dielektrizitätskonstante angenommenen Voraussetzungen (d.h. die Geometrie eines 1-3-Komposits) nicht mehr zutreffen und somit interpretationsbedürftige Meßwerte erhalten werden.

Weiterhin können bei diesen Proben unrealistisch hohe Dielektrizitätskonstanten von bis zu 1700 beobachtet werden. Auch diese Messungen müssen als stark fehlerbehaftet angesehen werden und sollen im weiteren Verlauf nicht zur Interpretation mit herangezogen werden. Deshalb wurden weitere Arbeiten nur an Fasern durchgeführt, die mit PbZrO<sub>3</sub> gesintert worden waren.

Für eine erste Messung der Großsignalparameter  $P_r$ ,  $P_{max}$  und  $E_c$  wurden Hysteresemessungen an unpolarisierten Faserkompositen durchgeführt, an denen auch die Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante-Messungen vorgenommen worden waren. Die Proben wurden bei 50 Hz mit unterschiedlichen Spannungsamplituden und Zyklenzahlen belastet. In Abbildung 5.3-19 sind typische Hysteresekurven dargestellt, die an einem 1-3 Komposit nach 10000 Zyklen ermittelt wurden.

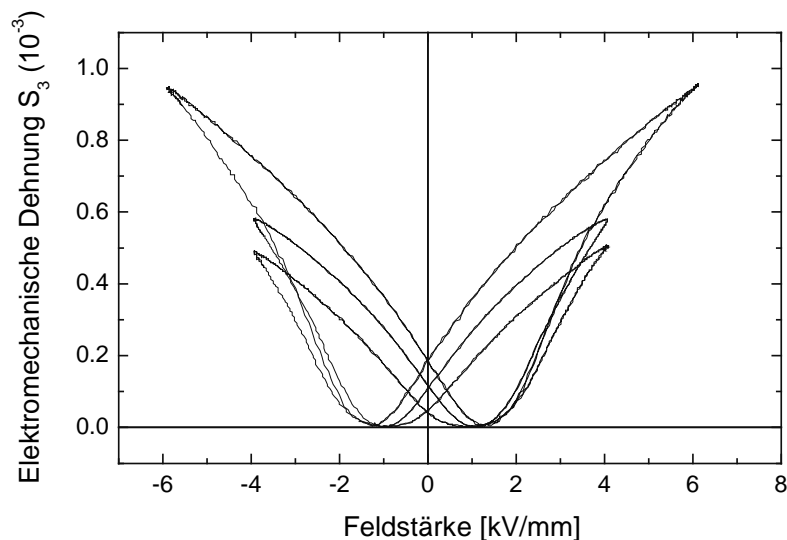
Ab Feldstärken oberhalb von 2 kV/mm konnten erste nichtlineare Anteile in den Strom-Spannungskurven der 1-3-Komposite gemessen werden. Oberhalb 4 kV/mm kann dann ein deutlich zunehmendes nichtlineares Großsignalverhalten beobachtet werden. Die Koerzitivfeldstärke, sowie

die auf den Fasergehalt bezogene maximale Polarisierung liegen mit  $2,1 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  in der Größenordnung von Mixed-Oxide-Keramiken; die remanente Polarisierung ist jedoch mit  $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  vergleichsweise klein. Die in Abbildung 5.2-19 exemplarisch vorgestellten Hysteresekurven sind typisch für alle PZT-Fasern, die mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffer gesintert worden waren.



**Abbildung 5.3-19: Hysteresekurven bei 50 Hz für verschiedene Anregungsfeldstärken nach 10000 Zyklen, gemessen an einem 1-3 Komposit mit PbO-Überschuß-Fasern ( $z = +0,06$ ), die mit  $\text{PbZrO}_3$  Puffer gesintert wurden.**

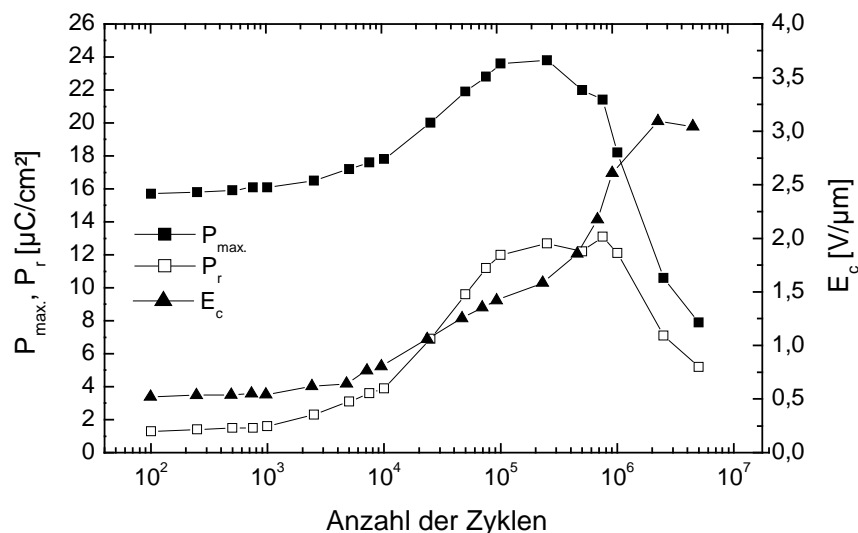
Weiterhin wurde an allen gemessenen Proben die maximale Feldstärke bis zum Durchschlag ermittelt. Während PbO-Überschuß-Fasern maximale Durchschlagfeldstärken von  $10 \text{ kV}/\text{mm}$  aufweisen, wurden bei Kompositen mit PbO-Defizit-Fasern geringere Werte von  $8 \text{ kV}/\text{mm}$  beobachtet. Die relativ geringe Durchbruchfeldstärke dieser Komposite ist signifikant und kann vermutlich auf die hohe Porosität in den Fasern zurückgeführt werden. Während des Einbettens der Fasern in das Polymer können Teilbereiche des Porenraumes nicht vollständig durch das Polymer infiltriert werden, so daß bevorzugt an den Grenzflächen zwischen den mit Luft gefüllten Poren und den PZT-Körnern Durchschläge stattfinden.



**Abbildung 5.3-20: Charakteristische elektromechanische Hysteresekurve für ein 1-3 Komposit mit PbO-Überschuß-Fasern ( $z = +0,06$ ), gesintert mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffer.**

An ausgewählten Proben wurden Messungen der elektromechanischen Hysteresen vorgenommen. Wie aus der in Abbildung 5.3-20 dargestellten typischen Spannungs-Dehnungskurve ersichtlich wird, konnten Dehnungen im Bereich von 0,1 % bei Feldstärken von 6 kV/mm gemessen werden. Die bei den Messungen beobachteten Koerzitivfeldstärken von 2 kV/mm stimmen hierbei innerhalb der Fehlergrenzen mit denen aus ferroelektrischen Messungen überein.

Bipolare Zyklisierungsexperimente wurden aufgrund der oben vorgestellten Ergebnisse nur an 1-3 Kompositen mit Fasern durchgeführt, die mit  $\text{PbZrO}_3$ -Puffer gesintert worden waren. Charakteristische Verläufe der Kenngrößen  $P_{\text{max}}$ ,  $P_r$ , und  $E_c$  als Funktion der Zyklenzahl, bei einer bipolaren Zyklisierung mit  $2 E_c$  bei 50 Hz, sind in Abbildung 5.3-21 dargestellt.

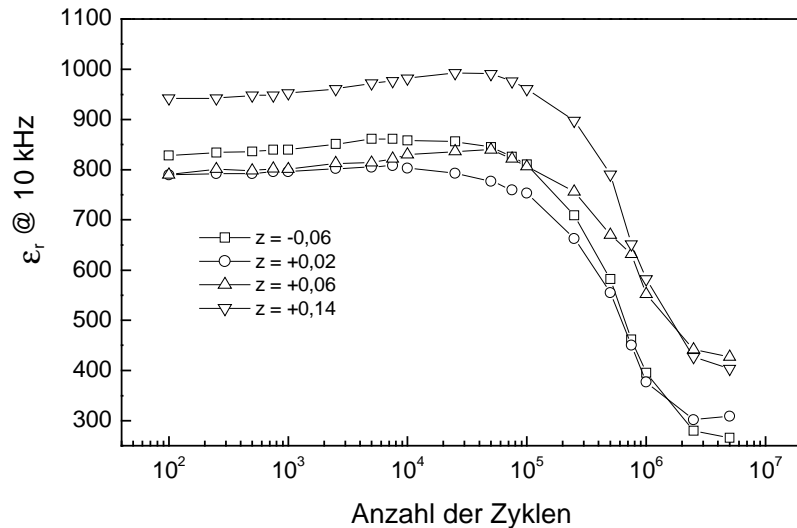


**Abbildung 5.3-21:  $P_{\text{max}}$ ,  $P_r$  und  $E_c$  als Funktion der Anzahl der Zyklen. Bipolar zyklirierte Probe mit  $5 \text{ kV}/\text{mm} = 2 \times E_c$  und einer Frequenz von 50 Hz.**

Bis ca.  $5 \times 10^4$  Zyklen steigen die remanente und die maximale Polarisation stark an. Dabei erreicht die remanente Polarisation mit bis zu  $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  das ca. 8fache des Ausgangswertes; die maximale Polarisation steigt um ca. 50 % auf  $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Auch bei der Koerzitivfeldstärke ist ein deutlicher Anstieg um ca. 100 % auf einen Wert von ca.  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu beobachten. Nach diesem starken Anstieg erreichen die Polarisationswerte ein Plateau, bis dann bei ca.  $10^6$  Zyklen ein starker Abfall der Werte festzustellen ist. Die Werte der Koerzitivfeldstärke zeichnen diesen Verlauf nach. Zwischen Zyklenzahlen von  $5 \times 10^4$  und  $10^6$  Zyklen steigt  $E_c$  nur noch langsam an, bis dann erneut ein sehr starker Anstieg gemessen werden kann, der mit der Abnahme der Polarisationswerte korreliert. Unabhängig vom PbO-Gehalt und damit dem Gefüge sind die in Abbildung 5.3-21 vorgestellten Kurvenverläufe charakteristisch für alle bipolar zyklirierte Proben.

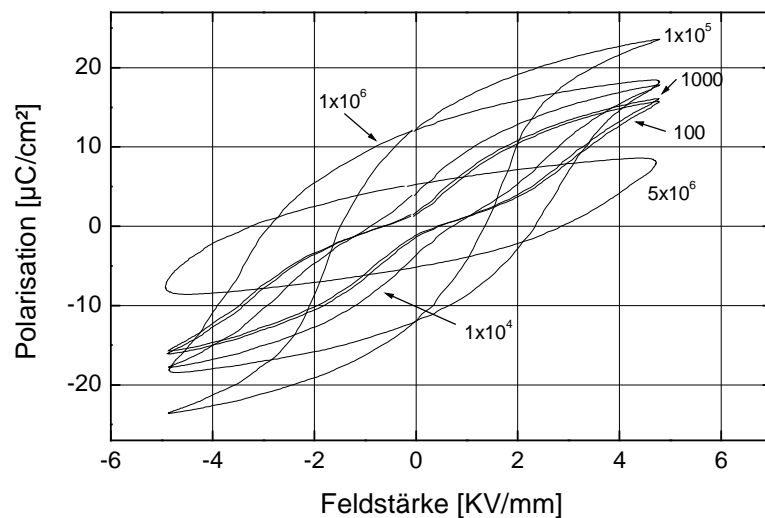
In den Kleinsignalwerten zeigt sich ein ähnliches Verhalten: In Abbildung 5.3-22 sind die Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl dargestellt; es zeigt sich, daß bei allen Proben ein ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet werden kann. Bis ca.  $10^5$  Zyklen wird zunächst ein leichter Anstieg der Dielektrizitätskonstanten gemessen. Anders als bei den Werten der remanenten und der maximalen Polarisation erfolgt jedoch bei weiterer Zyklisierung ein drastischer Abfall auf weniger als 50 % des Anfangswertes. Bei weiterer Zyklisierung verharren die  $\epsilon_r$ -Werte auf diesem niedrigen Niveau.





**Abbildung 5.3-22:  $\epsilon_r$ -Werte in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei bipolar mit  $2 \times E_c$  zyklerten PZT-Faserkompositen mit unterschiedlichen PbO-Gehalten der Fasern.**

In den Hysteresekurven zeichnen sich prinzipiell zwei unterschiedliche Bereiche ab. Zunächst kann bei geringeren Zyklenzahlen  $N$  eine „Einschnürung“ der Hysteresekurve beobachtet werden, die ab einer Zyklenzahl  $N > 10000$  verschwindet. Interpretiert werden kann diese „Einschnürung“ und ihr Verschwinden beim Zyklieren als typisches Entalterungsphänomen [Ran98]. Nach der Entalterung erreichen die remanente und maximale Polarisation bei ca.  $10^5$  Zyklen die höchsten Meßwerte. Die Koerzitivfeldstärke steigt im Bereich zwischen  $1 \times 10^5$  und  $5 \times 10^5$  Zyklen deutlich an. Ab ca.  $10^6$  Zyklen ist dann eine sehr schnelle Ermüdung der Probe zu beobachten. Gekennzeichnet ist dies durch eine erneute Aufweitung der Hysteresekurve. Die Koerzitivfeldstärke steigt stark an, die maximale Polarisation fällt ab. Bei der remanenten Polarisation ist nur eine leichte Abnahme der Werte zu beobachten. Durch weiteres bipolares Zyklieren geht die Form der Hysteresekurve durch eine sehr starke Zunahme von  $E_c$  und einen deutlichen Abfall von  $P_r$  und  $P_{max}$  in eine Ellipse über. Das Verhalten der Probe entspricht dann einem Kondensator.



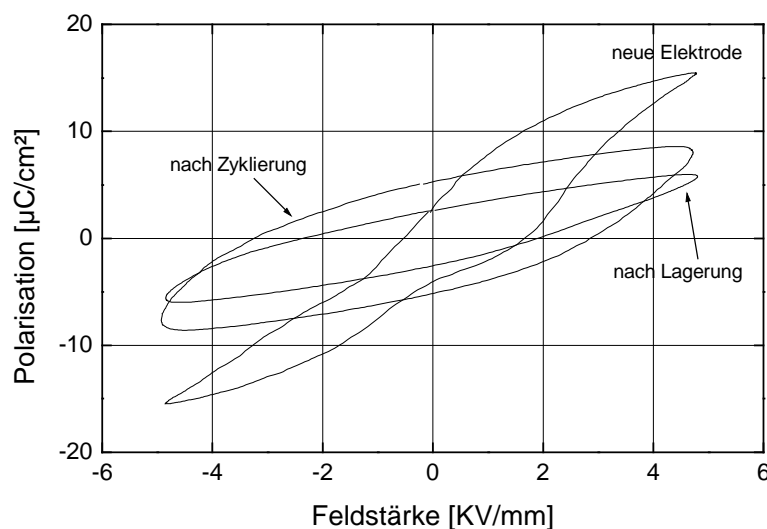
**Abbildung 5.3-23: Typisch Hysteresekurven von 1-3 Kompositen mit PbO-Überschuß-Fasern ( $z = +0,14$ ) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Bipolar elektrisch zyklert wurden die Proben mit  $5 \text{ kV/mm} = 2 \times E_c$  und einer Frequenz von  $50 \text{ Hz}$  (siehe auch Abbildung 5.3-21).**

Nach Beendigung der bipolaren Zyklisierung wurde ein Teil der Proben im REM untersucht. Dabei sollten mögliche Ursachen für die gemessene Ermüdung an den 1-3 Kompositen evaluiert werden. Wie die Untersuchungen zeigten, konnte weder ein Ablösen der Elektrode noch eine Mikrorißbildung an der Oberfläche des Faserquerschnittes beobachtet werden. TEM-Untersuchungen der Grenzflächen von zyklisierten Proben scheiterten wiederholt an präparativen Schwierigkeiten. Zum einen zersetzte sich das für die Präparation der 1-3 Komposite verwendete Polymer während der Ionendünnung, zum anderen besaßen die üblicherweise für die TEM-Präparation verwendeten Polymere keine ausreichende Durchschlagsfestigkeit für die Durchführung der elektrischen Messungen.

Ein weiterer Teil der ermüdeten 1-3 Faserkomposite wurde für 2 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Erneute Messungen der Groß- und Kleinsignaleigenschaften nach dieser Auslagerungszeit ergaben, daß die remanente und die maximale Polarisierung ebenso wie die Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante der Proben weiter abgefallen waren. Im Gegensatz zu der zuvor bei der Zyklisierung beobachteten Zunahme konnte jedoch nach der Auslagerung der Komposite eine Abnahme von  $E_c$  festgestellt werden.

Um eventuelle Einflüsse, die durch ein partielles Ablösen der Elektrode entstanden sein könnten, auszuschließen, wurden die Elektroden der zyklisierten Proben chemisch abgelöst und durch neu aufgesputterte Elektroden ersetzt. Kleinsignalmessungen an diesen neu elektrodierten Proben erbrachten Kleinsignal-Dielektrizitätskonstanten, die nur unwesentlich geringer waren, als die Anfangswerte der Dielektrizitätskonstante zu Beginn der Zyklisierung. Eine Regeneration der Großsignalwerte durch das Aufbringen einer neuen Elektrode konnte dagegen nur teilweise beobachtet werden. Alle Hysteresekurven von bereits zyklisierten und neu elektrodierten Kompositen zeigten eine stark asymmetrische Form mit einem deutlichen Anstieg der maximalen Polarisierung und einer starken Abnahme der Koerzitivfeldstärke gegenüber dem ermüdeten Zustand nach  $5 \times 10^6$  Zyklen. Einzig bei der remanenten Polarisierung konnte keine Veränderung gemessen werden.

Die Unterschiede im Großsignalverhalten vor und nach der Zyklisierung sowie nach erneuter Elektrodiierung sind exemplarisch in Abbildung 5.3-24 für Fasern mit  $z = +0,14$  dargestellt.



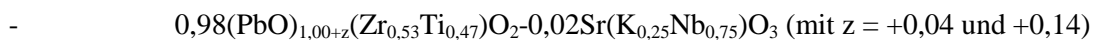
**Abbildung 5.3-24: Hysteresekurven von bipolar mit  $2 \times E_c$  zyklisierten 1-3 Kompositen: 1. nach der Zyklisierung; 2. nach einer Lagerzeit von 2 Monaten; 3. mit neuer Elektrode.**

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß die bei der bipolaren Zyklisierung beobachtete starke Ermüdung der Proben im wesentlichen auf ein Elektrodenproblem zurückzuführen ist. Die in den Abbildungen 5.3-21, 5.3-22 und 5.3-23 dargestellten Messungen spiegeln somit nicht so sehr die tatsächliche Ermüdung des PZT-Materials wieder, als vielmehr Probleme, die von den Elektroden der Proben herrühren. Deshalb wurden weiterführende Zyklisierungsexperimente z.B. an PZT/SKN-Fasern nicht vorgenommen.

### **5.4 PbO-Variationen an substituierten PZT/SKN-Fasern**

Anhand der Untersuchungen, die an undotierten PZT-Fasern mit unterschiedlichen PbO-Gehalten im Spinnsol durchgeführt wurden (Kapitel 5.3) konnte gezeigt werden, daß ein PbO-Überschuß in der Ausgangszusammensetzung einen entscheidenden Einfluß auf das Sinterverhalten der Keramik besitzt. So konnte bei Standardsinterungen mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffer ab PbO-Überschüssen von  $z = 0,06$  im Spinnsol Porositäten  $< 1$  Volumen-% erreicht werden. Über PbO-haltige Puffersysteme war zudem eine Feinjustage des PbO-Haushaltes in der Keramik möglich.

Zur Modifikation der physikalischen Eigenschaften in Richtung eines weicherferroelektrischen Verhaltens wurde eine partielle Substitution (Kapitel 2.7) des PZT-Materials vorgenommen. Verwendet wurde hierbei der von der Firma CeramTec AG entwickelte Mischkeramiktyp PZT/SKN, bei dem eine partielle Substitution von PZT durch den in Kapitel 3.2 beschriebenen  $\text{Sr}(\text{K},\text{Nb})\text{O}_3$ -Komplex erfolgt. Untersuchungen für die Mischkeramik PZT/SKN wurden an Proben mit folgenden Zusammensetzungen vorgenommen:



Im Vergleich zu Spinnolen von undotierten PZT-Fasern zeigte sich, daß die substituierten Sole schon bei niedrigeren Aufschmelztemperaturen eine wesentlich geringere Viskosität aufwiesen. Aus diesem Grund besaßen alle hier untersuchten PZT/SKN-Grünfasern geringere Faserdurchmesser von 20 und 35  $\mu\text{m}$ .

#### **5.4.1. Pyrolysierte PZT/SKN-Fasern**

Hinsichtlich des Phasenbestandes zeigen röntgenographische Untersuchungen, daß beide PZT/SKN-Faserchargen nach der Pyrolyse kristallin sind und daß keine pyrochlorartigen Nebenphasen ausgebildet sind. Das vorliegende Material ist dem Koexistenzbereich von tetragonaler und rhomboedrischer Phase zuzuordnen, wie es aufgrund der vorgegebenen Stöchiometrie zu erwarten war. Sehr geringe Anteile einer kristallinen PbO-Nebenphase (rhombische Modifikation Massicot) wurde bei PZT/SKN-Proben mit  $z = +0,04$  beobachtet. Da bei Proben mit  $z = +0,14$  nach der Pyrolyse kein freies PbO festgestellt werden konnte, handelt es sich vermutlich um einen Effekt, der vergleichbar ist mit dem, der an pyrolysierten PbO-Defizit-Fasern ( $z = -0,06$ ) beobachtet wurde (Kapitel 5.1). Im Gegensatz zu den undotierten Proben konnten mittels REM-Untersuchungen keine PbO-Kristalle auf der Faseroberfläche nachgewiesen werden.

Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung mittels ICP-AES zeigten, daß der durch die Einwaage vorgegebene PbO-Gehalt durch die Pyrolyse keine Veränderungen erfährt. Das Zr/Ti-Verhältnis liegt in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden im Bereich von 53/47.

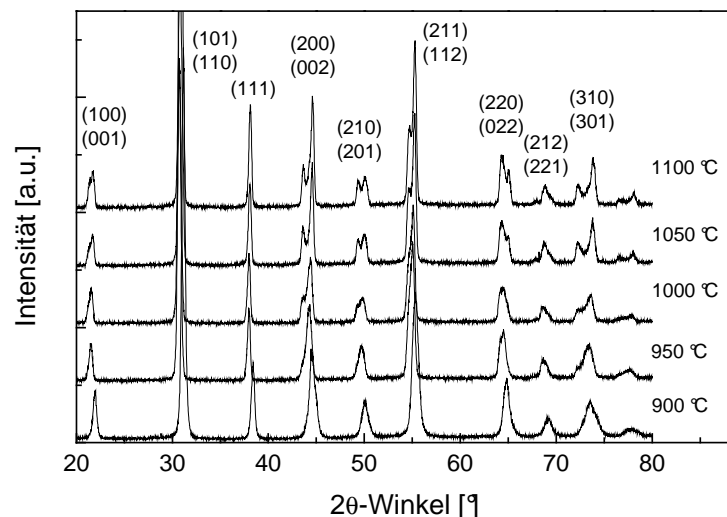
REM-Untersuchungen beider Faserchargen zeigen ein einheitlich aus Agglomeraten von Kristalliten aufgebautes Gefüge im Faserinneren mit Poren, die eine Länge von ca. 200 nm aufweisen und einen dichten Faserrand. Eine Mikroporosität wie sie in pyrolysierten PZT-Fasern beobachtet wurde, kann in diesen Proben ebenfalls festgestellt werden.

#### 5.4.2. Sinterexperimente an substituierten PZT/SKN-Fasern

Erste Sinterexperimente an PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$  und  $+0,14$  wurden mit den bei undotierten PZT-Fasern verwendeten Standardsinterbedingungen ( $900\text{ °C} / 5\text{ h}$ ) durchgeführt. Als Puffersystem wurde hierbei  $\text{PbZrO}_3$  genutzt. Wie aus diesen ersten Voruntersuchungen ersichtlich wurde, reichte die Sintertemperatur nicht aus um eine vollständig dichte PZT/SKN-Faser mit einer Restporosität  $< 1$  Volumen-% zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden zusätzlich Sinterexperimente mit Temperaturen von  $950$ ,  $1000$ ,  $1050$  und  $1100\text{ °C}$  vorgenommen. Mit diesen Versuchen sollte evaluiert werden, inwieweit durch eine Erhöhung der Sintertemperatur die Gefügeausbildung und damit die ferroelektrischen Eigenschaften der PZT/SKN-Fasern beeinflusst werden kann. Ziel war es, eine möglichst dichte keramische Faser zu erhalten, die in ihrer Gefügeausbildung dichten undotierten PZT-Fasern ähnelt.

##### 5.4.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Zunächst wurde bei den mit unterschiedlichen Temperaturen gesinterten PZT/SKN-Fasern der Phasenbestand untersucht. Es zeigt sich, daß alle Proben nur aus der Hauptphase PZT bestehen. Nebenphasen, wie z.B.  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{PbO}$ , konnten nicht nachgewiesen werden oder liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie. Typische Diffraktogramme von PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$  sind in Abbildung 5.4-1 für verschiedene Temperaturen dargestellt.



**Abbildung 5.4-1:** Röntgendiffraktogramme von substituierten PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ , gesintert bei  $900$ ,  $950$ ,  $1000$ ,  $1050$  und  $1100\text{ °C}$  für 5 Stunden mit  $\text{PbZrO}_3$  als Puffer.

Wie aus den Aufspaltungen der  $(200)/(002)$ - und  $(310)/(301)$ -Reflexen in Abbildung 5.4-1 ersichtlich, kann bei den PZT/SKN-Proben mit steigender Temperatur eine Veränderung im Verhältnis von rhomboedrischer zu tetragonaler Phase beobachtet werden. Während Proben, die bei

900 bzw. bei 950 °C gesintert wurden, ein typisches Diffraktogramm für PZT am morphotropen Phasenübergang zeigen, ist mit steigender Sintertemperatur eine Aufspaltung der Reflexe, d.h. eine Zunahme des tetragonalen Phasenanteiles festzustellen. Dies ist insofern interessant, da für die Sinterversuche einheitliches Probenmaterial mit einem Zr/Ti-Verhältnis von 53/47 verwendet wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, die bei höheren Sintertemperaturen vermehrt auftretende PbO-Verdampfung, die zu einer Verarmung der Fasern an PbO und damit zu einer Zunahme der tetragonalen PbTiO<sub>3</sub>-Phase im PZT-Mischkristalle führen würde (siehe Kapitel 3.1.2).

### 5.4.2.2 *Chemische Zusammensetzung*

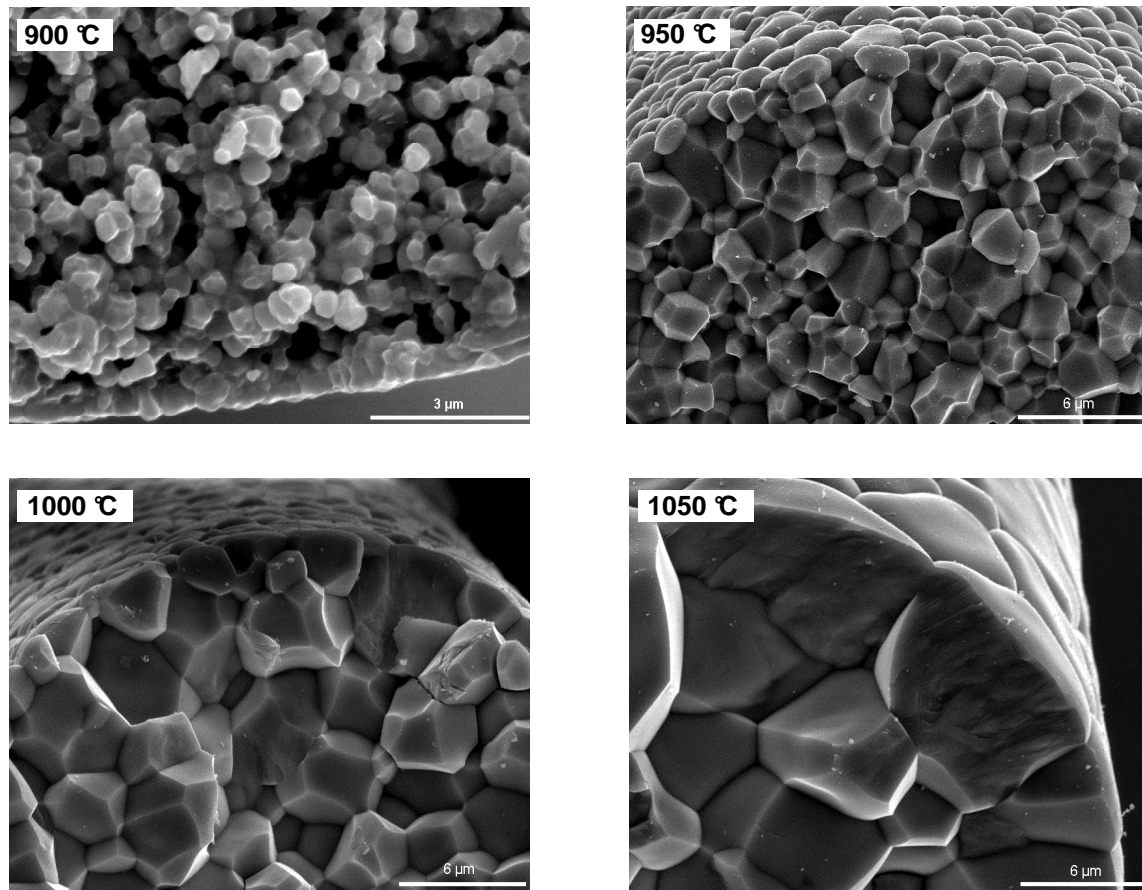
Zur Unterstützung der bei den röntgenographischen Untersuchungen gemachten Annahme, die eine Verschiebung des Zr/Ti-Verhältnisses durch eine potentielle höhere PbO-Verdampfung aus den Fasern bei höheren Sintertemperaturen nahelegt, wurden an den Proben Analysen der chemischen Zusammensetzung vorgenommen. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß nach der Sinterung in allen Proben ein PbO-Überschuß verbleibt. Dieser liegt bei einer Sintertemperatur von 900 °C bei 5 Mol-%. Proben, die bei höheren Temperaturen gesintert worden waren, weisen PbO-Überschüsse von 4 Mol-% auf. Diese Ergebnisse belegen, daß zwar eine erhöhte PbO-Verdampfung durch die höheren Sintertemperaturen in den Fasern auftritt; allerdings führt diese nicht zu einem so hohen PbO-Verlust durch den eine Verschiebung des Zr/Ti-Verhältnisses erklärt werden könnte (Abbildung 5.4.1).

Lokale chemische Untersuchungen der Faserproben wurden auch hier mittels Elektronenstrahlmikrosonde an keramographischen Anschliffen vorgenommen. Hierbei wurden keine von undotierten PZT-Fasern abweichenden Ergebnisse gefunden. Die Gehalte für den PbO-Gehalt sowie das Zr/Ti-Verhältnis zeigen die bereits beschriebenen statistischen Variationen (siehe Kapitel 5.3.2).

### 5.4.2.3 *Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen*

Mittels REM wurde der Einfluß der Sintertemperatur auf die Gefügeausbildung von substituierten PZT/SKN-Fasern evaluiert. Dabei zeigt sich, daß die untersuchten Proben bei Sintertemperaturen > 900 °C unabhängig von dem vorgegebenen PbO-Gehalt ( $z = +0,04$  und  $+0,14$ ) ein dichtes Gefüge mit einer Restporosität < 1 Volumen-% aufweisen. Die Kornformen sind immer polyedrisch ausgebildet. Eine deutliche Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigen die Korngrößen. Während diese bei Proben, die bei 950 °C gesintert worden waren, zwischen 2 bis 3 µm liegt, wurden bei Proben, die bei 1000 °C hergestellt worden waren, Korngrößen zwischen 4 und 5 µm beobachtet. Bei 1050 °C Sintertemperatur beträgt die Korngröße 6 bis 8 µm, bei 1100 °C werden maximale Werte von bis zu 10 µm erreicht.

Dagegen wird das Gefüge von PZT/SKN-Fasern, die bei 900 °C gesintert worden waren, aus rundlichen Körnern mit Korngrößen im Bereich von 0,3 bis 0,5 µm aufgebaut. Zwischen den einzelnen Körnern ausgebildete Sinterhalse zeigen ein beginnendes Zusammensintern, bzw. Verdichten der Keramik an. Die Porosität variiert in Fasern mit  $z = +0,04$  zwischen 17 und 19 Volumen-%. Bei Proben mit einem Überschuß von  $z = +0,14$  können Porositätswerte zwischen 12 bis 15 % Volumenanteil gemessen werden. Der Faserrand ist in Analogie zu undotierten Faserproben dicht ausgebildet.



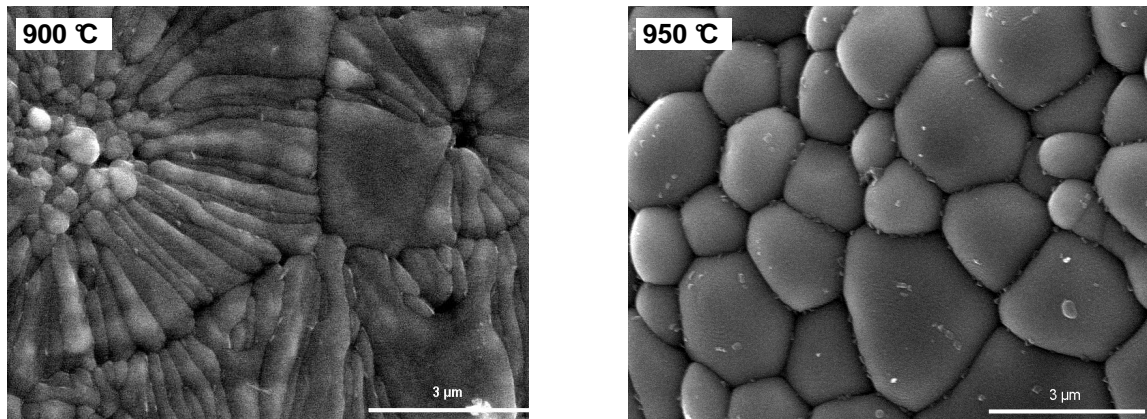
**Abbildung 5.4-2: REM-Aufnahmen von PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ , die bei 900, 950, 1000 und 1050 °C gesintert worden waren.**

Mit dem Ansteigen der Korngröße ist auch eine Änderung des Bruchverhaltens verbunden. So zeigen Proben, die bei 900, 950 oder 1000 °C gesintert worden waren, ausschließlich interkristallines Bruchverhalten. Bei Proben mit Sintertemperaturen von 1050 °C treten gemischte inter- und transkristalline Brüche auf, wohingegen Proben, die bei 1100 °C gesintert worden waren, fast nur transkristalline Bruchflächen aufweisen. Dieser Befund bestätigt die bereits an undotierten PZT-Fasern gemachte Beobachtung, wonach Proben mit größeren Körnern einen Wechsel von inter- zu transkristallinem Bruchverhalten zeigen. Typische Bruchflächen der bei den unterschiedlichen Temperaturen gesinterten PZT/SKN-Fasern sind in Abbildung 5.4-2 dargestellt.

Im Vergleich der Faseroberflächen kann in Analogie zu den Faserquerschnittsuntersuchungen ebenfalls eine Abhängigkeit des Gefüges von der Sintertemperatur gefunden werden. So weisen Faseroberflächen von Proben, die bei 900 °C gesintert worden waren, rosettenartige Strukturen auf, die im Inneren aus ca. 0,5 μm großen rundlichen Körnern gebildet werden. Die Umrandung erfolgt durch längliche, ca. 1 μm große Körner. Ähnliche Strukturen auf der Faseroberfläche wurden bereits an undotierten PZT-Fasern mit PbO-Defizit beschrieben (Kapitel 5.3-3).

Im Unterschied hierzu zeigen Proben von Fasern, die bei Temperaturen > 900 °C gesintert wurden, auf der Faseroberfläche eine bimodale Korngrößenverteilung aus rundlichen Körnern mit starken Einkerbungen der Korngrenzen auf. Die Oberflächenstruktur ist „kissenartig“ ausgebildet mit häufig auftretenden Dihedralwinkeln von 120°. Zusätzlich treten im Bereich von Kornrändern

Wachstumsstufen auf. Ein Vergleich dieser beiden unterschiedlichen Oberflächenstrukturen ist in Abbildung 5.4-3 zu sehen.

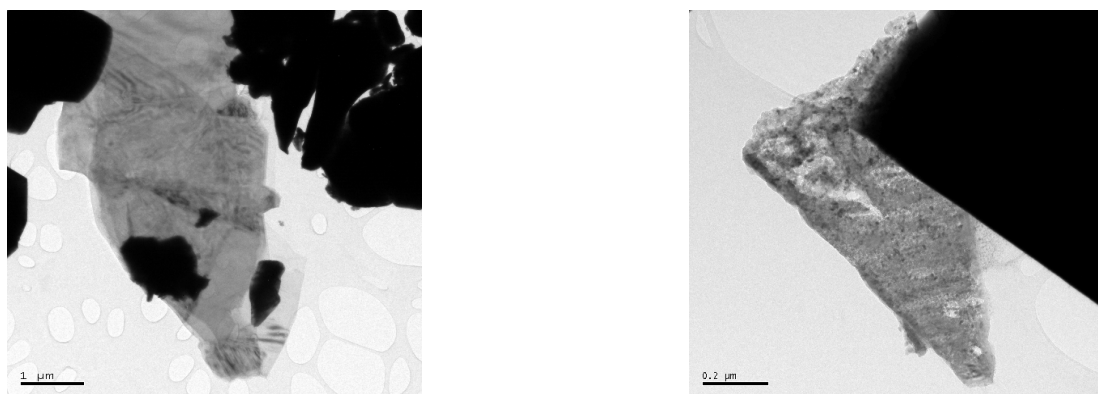


**Abbildung 5.4-3: Vergleich der Oberflächenstrukturen von PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ , die bei 900 °C und 950 °C gesintert wurden.**

#### 5.4.2.4 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

TEM-Untersuchungen an den bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten PZT/SKN-Fasern bestätigen die bereits an undotierten PZT-Fasern gefundenen Ergebnisse. Wie im Fall der undotierten PZT-Fasern konnte in den kristallin ausgebildeten Körnern nur PZT als Hauptphase nachgewiesen werden. Nebenphasen, wie z.B. monoklines  $ZrO_2$ , das aufgrund der bei den röntgenographischen Untersuchungen beobachteten Aufspaltungen der (200)/(002)- und (310)/(301)-Reflexe zu erwarten gewesen wäre, wurden nicht nachgewiesen. Ebenfalls nicht gefunden wurden Anreicherungen der Dotierungs- bzw. Substitutionselemente Sr, K und Nb auf Korngrenzen oder im Bereich von Korntripelpunkten.

Bei Untersuchungen der Domänenkonfiguration wurde eine Koexistenz von 90°-Domänen der tetragonalen Phase und komplexeren, nicht eindeutig zu identifizierenden Domänenausbildungen in allen Proben beobachtet. Dies weist darauf hin, daß trotz der Reflexaufspaltung in diesen Proben von der Koexistenz der tetragonalen und rhomboedrischen Phase im Bereich des morphotropen Phasenüberganges ausgegangen werden kann.



**Abbildung 5.4-4: TEM-Hellfeldaufnahmen von Kristalliten aus PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ , die mit einer amorphen Sekundärphase in Kontakt stehen.**



In Analogie zu den undotierten Proben wurde mittels TEM-Untersuchungen die Existenz einer amorphen Sekundärphase nachgewiesen (Abbildung 5.4-4). Diese besteht in der Hauptsache aus PbO, zeigt aber in den entsprechenden EDX-Spektren auch Anteile von Silizium sowie Kalzium.

Das Vorkommen dieser amorphen Sekundärphase kann auch bei diesen Proben auf Verunreinigungen der Edukte Zirkonium-n-propylat und Titanethylat zurückgeführt werden. Da bei der Herstellung der substituierten PZT/SKN-Fasern zusätzlich Niobethylat verwendet wurde (Kapitel 4.1) wurde auch dieses Edukt mittels ICP-AES auf mögliche Verunreinigungen untersucht. Nachgewiesen werden konnte neben ca. 0,15 Gew.-% Eisen auch Silizium mit Gehalten von ca. 1 Gew.-%.

### 5.4.2.5 *Makroskopische Beschreibung*

In ihrem makroskopischen Aussehen ähneln PZT/SKN-Fasern den undotierten Fasern. Sie zeigen gleichfalls eine strohgelbe Färbung und eine mit dem PbO-Gehalt zunehmende gekrümmte Geometrie. Im Vergleich zu den undotierten Proben ist diese allerdings deutlich stärker ausgebildet, obwohl auch hier eine Vereinzelnung der Fasern vor der Pyrolyse und der Sinterung vorgenommen wurde. Während Fasern mit  $z = +0,04$  trotz dieser Krümmung noch handhabbar sind und damit zu 1-3 Kompositen mit genügend hohem Anteil an Fasern verarbeitet werden können, ist dies bei Proben mit  $z = +0,14$  nicht möglich. Die starke Krümmung der Fasern führt in diesem Fall bei der Präparation zu einem hohen Anteil an zerbrochenem Fasermaterial. Die Durchmesser der Faser liegen zwischen 20 und 30  $\mu\text{m}$ . Eine Abschätzung der linearen Schwindung erbrachte in Abhängigkeit der Sintertemperatur Werte zwischen 2 % bei 900 °C und 5 % bei 1100 °C.

### 5.4.2.6 *Ferroelektrische und elektromechanische Eigenschaften*

Zur Bestimmung der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften der PZT/SKN-Fasern, die bei verschiedenen Temperaturen gesintert worden waren, wurden in Analogie zu den undotierten PZT-Fasern 1-3 Komposite präpariert. An diesen wurde die Kapazität bestimmt und mit den Fasergehalten in den Kompositen zu den Dielektrizitätskonstanten der Fasern verrechnet. Die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Sintertemperatur sind in Abbildung 5.4-5 dargestellt. Von PZT/SKN-Faser mit  $z = +0,04$ , die bei 1100 °C gesintert wurden und PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,14$  konnten aufgrund der starken Krümmung keine meßbaren 1-3 Komposite hergestellt werden.

Wie die Meßwerte von PZT/SKN-Fasern in Abbildung 5.4-5 zeigen, kann mit zunehmender Sintertemperatur ein genereller Anstieg der Dielektrizitätskonstanten beobachtet werden. So weisen PZT/SKN-Fasern, die bei 900 °C gesintert worden waren,  $\epsilon_r$ -Werte zwischen 600 und 700 auf, bei Proben mit einer Sintertemperatur von 950 °C wurden  $\epsilon_r$ -Werte zwischen 650 und 800 gemessen. Die höchsten Dielektrizitätskonstanten zwischen 830 und 1100 zeigen Proben mit einer Sintertemperatur von 1000 °C. Eine Ausnahme stellen Proben mit einer Sintertemperatur von 1050 °C dar. Sie weisen entgegen dem zuvor beschriebenen Trend nur  $\epsilon_r$ -Werte zwischen 550 und 670 auf. Eine mögliche Erklärung für diese deutlich geringeren  $\epsilon_r$ -Werte kann durch die bei diesen Proben beobachtete Zunahme des tetragonalen Phasenanteils (siehe Kapitel 5.4.2.1) gegeben werden, da mit diesem Phasenbestand die Keramik nicht mehr im Bereich des morphotropen Phasenüberganges liegt, an dem PZT-Keramiken ihre maximalen dielektrischen Eigenschaften aufweisen.

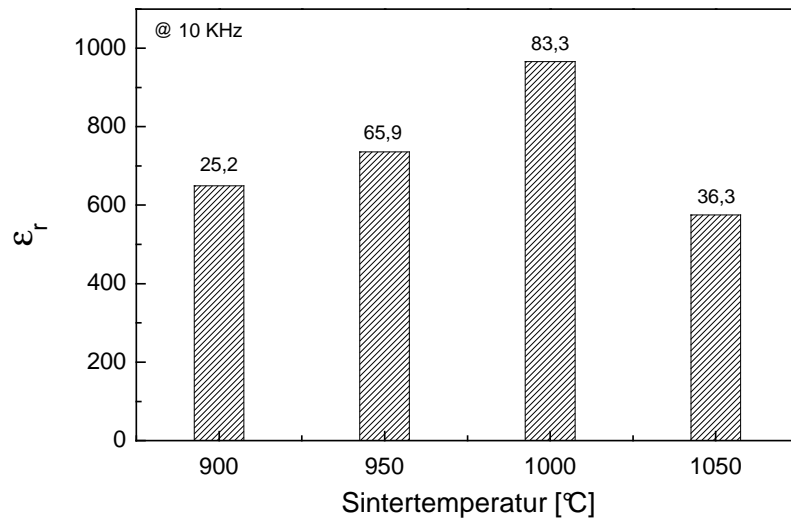


Abbildung 5.4-5: Messungen der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der Sintertemperatur für PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ . Dargestellt sind die Mittelwerte und die Standardabweichung aus zehn Einzelkompositen.

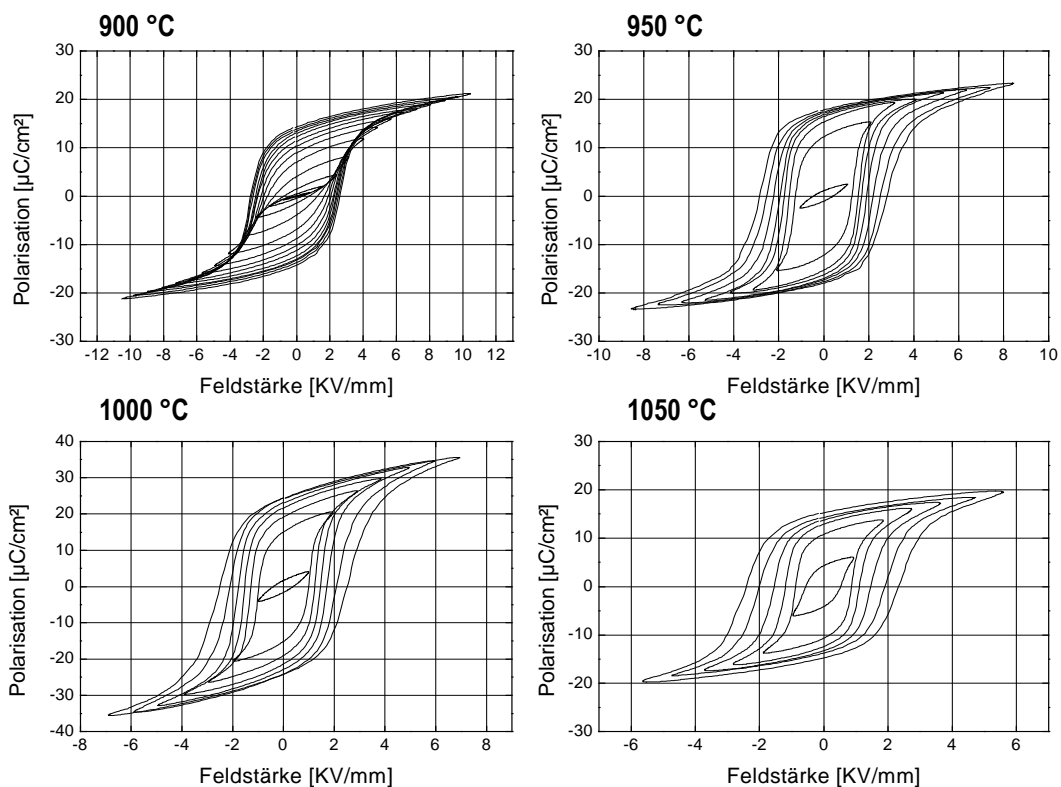


Abbildung 5.4-6: Hysteresekurven bei 50 Hz für verschiedene Anregungsfeldstärken von PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ , die bei Temperaturen von 900, 950, 1000 und 1050 °C (Reihenfolge oben links nach unten rechts) gesintert worden waren.

An den bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten PZT/SKN-Fasern wurden Hysteresemessungen zur Ermittlung von  $P_r$ ,  $P_{max}$  und  $E_c$  in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke vorgenommen. Die entsprechenden Hysteresekurven sind in Abbildung 5.4-6 dargestellt.

Erste nichtlineare Anteile in den Strom-Spannungskurven der 1-3 Komposite können bei allen Proben kurz oberhalb von 1 kV/mm ermittelt werden, wie es für dotierte bzw. substituierte PZT-Keramiken zu erwarten war. Mit steigender Feldstärke kann ein sehr schneller Anstieg von  $P_r$ ,  $P_{max}$  und  $E_c$  festgestellt werden. Ebenfalls allen Faserproben gemeinsam ist das relativ kleine Verhältnis von der maximalen zur remanenten Polarisation, woraus sich steile Flanken der Hysteresekurven im Bereich der Koerzitivfeldstärke ergeben (Abbildung 5.4-6). Dieses ist wie bereits erwähnt vergleichbar mit den Beobachtungen die von Jaffe und Mitarbeitern [Jaf71] und Xu [Xu91] bei dotierten Bulk-Keramiken beschrieben worden sind.

Aus den oben gezeigten Hysteresekurven wurden die Großsignalwerte der remanenten und maximalen Polarisation und der Koerzitivfeldstärke bei 5 kV Feldstärke und 10000 Zyklen ermittelt. Die aus mehrere Kompositproben gemittelten Werte sind in Tabelle 5.4-1 einander gegenübergestellt.

Tabelle 5.4-1: Remanente und maximale Polarisation, Koerzitivfeldstärke bei einer Feldstärke von 5 kV/mm sowie maximale Feldstärke von PZT/SKN-Fasern mit  $z = +0,04$ .

Sintertemperatur der PZT/SKN-Fasern	remanente Polarisation $P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	maximale Polarisation $P_{max}$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Koerzitivfeldstärke $E_c$ [kV/mm]	Durchbruchfeldstärke [kV/mm]
900 °C	$9 \pm 1$	$15 \pm 2$	$1,9 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,5$
950 °C	$17 \pm 1$	$21 \pm 2$	$1,9 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,5$
1000 °C	$22 \pm 1$	$34 \pm 2$	$1,9 \pm 0,3$	$7 \pm 0,5$
1050 °C	$14 \pm 1$	$19 \pm 2$	$2,1 \pm 0,2$	$7 \pm 0,5$

Wie aus den Werten in Tabelle 5.4-1 ersichtlich, zeichnen die ermittelten Meßwerte den bei der Kleinsignal- $\epsilon_r$  beobachteten Trend nach, bei dem mit einem Anstieg der Sintertemperatur von 900 auf 1000 °C auch ein Ansteigen der Polarisationswerte festgestellt wurde. In Analogie zu der Kleinsignal- $\epsilon_r$  zeigen PZT/SKN-Fasern, die bei 1050 °C gesintert worden waren, deutlich niedrigere Großsignalwerte der remanenten und maximalen Polarisation. Die Koerzitivfeldstärke liegt bei diesen Proben bei 2,1 kV/mm, während sie bei den übrigen Proben bei 1,9 kV/mm liegen. Eine Ursache hierfür kann auch wieder die Verschiebung des tetragonal/rhomboedrischen Phasenverhältnisses sein.

Messungen der Hysteresekurven bei einer Anregungsfeldstärke von  $2 \times E_c$  mit einer Frequenz von 50 Hz nach 100, 1000,  $10^4$  bzw.  $10^5$  Zyklen wurden an allen PZT/SKN-Faserproben durchgeführt. Im Unterschied zu undotierten PZT-Faserkompositen zeigen 1-3 Komposite mit PZT/SKN-Fasern fast keine Veränderungen der Hysteresekurve mit zunehmender Zyklenzahl. Die bei undotierten beobachtete Einschnürung der Hysterese bei geringen Zyklenzahlen ist nicht ausgebildet; d.h. sie müssen nicht entaltet werden. Bis ca.  $5 \times 10^5$  Zyklen ist bei ihnen keine Veränderung in der Form der Hysteresekurve erkennbar, die remanente und maximale Polarisation steigen um ca. 15 % auf Werte von 9 bzw.  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  an, die Koerzitivfeldstärke um ca. 20 % auf ca. 2,2 V/ $\mu\text{m}$ . Untersuchungen mit höheren Zyklenzahlen wurden aufgrund der Ergebnisse, die an undotierten PZT-Fasern gewonnen wurden, nicht durchgeführt.