

Einfluß der Korngröße auf die morphotrope  
Phasengrenze in Sol-Gel abgeleiteten  
Nd-dotierten PZT-Keramiken

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Uta Lange  
aus Dresden

Würzburg 2003

Eingereicht am: .....  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: .....  
2. Gutachter: .....  
der Dissertation

1. Prüfer: .....  
2. Prüfer: .....  
3. Prüfer: .....  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

## **Kurzfassung**

Bleizirkonattitanat-Keramiken (PZT) werden für die Anwendung als Sensor oder Aktuator in vielfältigen Geometrien und über sehr unterschiedliche Verfahren hergestellt. Aus technologischen Gründen ergeben sich bei einigen dieser Verfahren Besonderheiten im Gefüge wie z.B. ein hoher Porenanteil oder kleine mittlere Korngrößen.

Da sich diese Parameter auf die Eigenschaften eines ferroelektrischen Materials auswirken, ist die Gefügeabhängigkeit der Materialeigenschaften von PZT-Keramiken von verschiedenen Arbeitsgruppen detailliert untersucht worden. Über die Auswirkungen sehr kleiner Korngrößen bestand in der Literatur dennoch bisher Uneinigkeit.

Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit feinkörnige PZT-Keramiken, die über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, im Bezug auf die Material- und strukturellen Eigenschaften untersucht. Dabei war besonders die morphotrope Phasengrenze (MPG) rhomboedrisch-tetragonal von Interesse.

Messungen der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften zeigten unterhalb einer Grenzkorngröße von etwa  $1\ \mu\text{m}$  einen starken Einfluß des Gefüges und führten zu der Annahme, daß sich die MPG mit abnehmender Korngröße zu titanreicheren Zusammensetzungen verschiebt. Diese Vermutungen konnten durch quantitative Phasenanalysen auf der Basis von Pulverbeugungsdiagrammen bestätigt werden.

In Analogie zu in der Literatur dokumentierten Arbeiten müssen innere Spannungen als Ursache dieser Verschiebung angenommen werden. Bisher wurde davon ausgegangen, daß solche inneren Spannungen bei der ferroelektrischen Umwandlung durch die Klemmung der Körner in der keramischen Matrix entstehen und nur in dichtgesinterten Keramiken auftreten können. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben weisen aufgrund der Herstellungsmethode gleichzeitig mit der Abnahme der Korngröße jedoch einen erhöhten Porenanteil auf. Dennoch wurde mit abnehmender Korngröße eine zunehmende Klemmung beobachtet. Ergänzend dazu wurden keine signifikanten Unterschiede in der Kristallstruktur und im Phasenbestand zwischen gemörserten und ungemörserten Proben festgestellt.

Die Klemmung muß daher in den Kristalliten selbst auftreten und ist auf die Verzerrung des Kristallgitters im Bereich von Domänenwänden zurückzuführen. Die bei kleinen Körnern ausgebildeten Domänen im nm-Bereich sind fast vollständig verspannt. Diese Verspannung führt zu einer Deformation der Elementarzellen, und wie durch Berechnungen nach der Devonshire-Theorie nachgewiesen wurde, zur Veränderung der Freien Enthalpie der tetragonalen und rhomboedrischen Phase. Die tetragonale Struktur wird destabilisiert und die MPG verschiebt sich zu höheren Titangehalten.

Für die technische Anwendung solcher feinkörniger Keramiken muß diese Verschiebung der Phasengrenze berücksichtigt werden. Der Versatz ist mit einem entsprechenden höheren Titangehalt zu versehen, um die optimalen Materialeigenschaften im Bereich der morphotropen Phasengrenze nutzen zu können.

## Abstract

Lead zirconate titanate ceramics (PZT) are widely used as sensor or actuator material. Therefore special geometries like thin films or rods and fibers have been developed during the last decades. The new technologies are often connected with constraints concerning the microstructure of the ceramic. To avoid damage of substrate material or to prevent geometry loss the firing temperature is often limited to low values. Therefore poor microstructural properties like small grain sizes and high porosity result in some cases .

For that reason the correlation between microstructure and material properties has been intensively investigated by several research groups. Nevertheless there is not much information about very small grain sizes in the range below 1  $\mu\text{m}$ .

Within this work finegrained Nd-doped PZT-ceramics were synthesized by a sol-gel process. The dielectric, ferroelectric and structural properties were investigated in dependence of the chemical composition and the microstructure. The morphotropic phase boundary (MPB) between the rhombohedral and tetragonal phase was of special interest.

The dielectric and ferroelectric properties show a strong influence below a critical grain size of about 1  $\mu\text{m}$ . From these measurements it was concluded that the MPB is shifted towards the titanium-rich composition by lowering of the grain size. The refinement of the crystal structure and quantitative phase analysis by x-ray diffraction confirmed this assumption.

In analogy to the literature internal stress is assumed to be the origin of the change in the phase stability and the crystal structure. It is generally accepted that in fully dense sintered PZT-material clamping of grains in the ceramic matrix leads to complex stress fields and influences the crystal structure and phase stability. But the samples investigated in this work show clamping effects despite porosity and even after grinding. Therefore the internal stress is developed within the grains and only partly originates from the matrix. The key to understand this fact is the structure of the domain walls. The change between different crystal orientations is connected with a distortion of the crystal lattice. The distorted region spreads over several unit cells.

It is known that in very small grains the domain size decreases significantly. At low grain sizes most of the domain is distorted. It was shown using the Devonshire-theory that these distortions stabilize the tetragonal phase over the rhombohedral structure. This leads to the observed shift of the MPB towards higher titanium contents.

For the application of PZT-ceramics with small grain sizes this effect is to be taken into consideration. The material can be improved by changing the Zr/Ti-ratio to a higher titanium content.

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Literaturüberblick</b>	<b>11</b>
2.1	Die Perowskitstruktur	11
2.2	Das pseudobinäre Phasendiagramm $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$	13
2.2.1	Die Randkomponenten $\text{PbZrO}_3$ und $\text{PbTiO}_3$	14
2.2.2	Mischkristalle im System $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$	15
2.2.3	Morphotrope Phasengrenze (MPG)	16
2.3	Dotierungen	18
2.3.1	Kristallgitter und die Stabilität von Phasen	19
2.3.2	Materialeigenschaften	19
2.3.3	Sinterverhalten	19
2.4	Einfluß der Korngröße auf die Eigenschaften von PZT-Keramiken	20
2.4.1	Auswirkungen auf die Domänenkonfiguration	20
2.4.2	Auswirkungen auf das Kristallgitter	22
2.4.3	Auswirkungen auf die Dielektrizitätskonstante	23
2.4.4	Auswirkungen auf Phasenübergänge	23
2.5	Die Devonshire-Theorie	24
2.5.1	Berechnung von Phasendiagrammen anhand der Devonshire-Theorie	25
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>29</b>
3.1	Sol-Synthese	29
3.2	Trocknung und Pyrolyse	30
3.2.1	Trocknung der Vorstufen	30
3.2.2	Pyrolyse der organischen Anteile	30
3.3	Herstellung der Grünkörper	30
3.4	Sinterprozeß	30
3.5	Gefügeanalyse	31
3.5.1	Dichtebestimmung	31
3.5.2	Korngrößenanalyse	32
3.5.3	Untersuchung der Domänenkonfiguration	32
3.6	Strukturverfeinerung	32
3.7	Elektrische Charakterisierung	33
3.7.1	Bestimmung der Dielektrizitätskonstante	33
3.7.2	Ferroelektrische Eigenschaften	34
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1	Chemische Zusammensetzung und qualitativer Phasenbestand	35
4.1.1	Zusammensetzung	35

---

4.1.2	Qualitativer Phasenbestand	35
4.1.3	Homogenität	36
4.2	Gefügeuntersuchungen	37
4.2.1	Dichte	37
4.2.2	Korngröße	40
4.2.3	Auswahl der Probenreihen	41
4.3	Untersuchung der Domänenkonfiguration	42
4.4	Dielektrische und Ferroelektrische Eigenschaften	45
4.4.1	Dielektrische Eigenschaften	46
4.4.2	Ferroelektrische Eigenschaften	48
4.5	Kristallstruktur und quantitativer Phasenbestand	50
4.5.1	Tablettenproben (wie gesintert)	52
4.5.2	Gemörserte Proben	55
4.6	Berechnung der MPG nach der Devonshire-Theorie	57
4.7	Diskussion der Ergebnisse	60
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>79</b>

## 1 Einleitung und Motivation

Die außergewöhnlich guten piezoelektrischen Eigenschaften von Bleizirkonattitanat (PZT) wurden von Jaffe, Roth und Marzullo [1] im Jahr 1955 zum ersten Mal beschrieben. Seither sind auf der Basis dieses Materials eine Vielzahl von technischen Bauteilen entwickelt worden. Piezoelektrische Keramiken werden u.a. als Sensoren, Zündelemente, Ultraschallwandler und als Aktoren eingesetzt [2] und müssen, abgestimmt auf die Anwendung, eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen. Dazu zählen beispielweise hohe piezoelektrische Koeffizienten und hohe Kopplungsfaktoren [3]. Materialien auf der Basis von Bleizirkonattitanat erfüllen diese Anforderungen, haben aber aufgrund der keramischen Natur des Werkstoffs einige erhebliche Nachteile. Das Material ist spröde, unflexibel und hat eine hohe Dichte. Besonders diese Eigenschaft stört bei der Anwendung als Ultraschallwandler. Die akustische Impedanz eines auf PZT basierenden Wandlers ist sehr hoch, die Einkopplung in das zu untersuchende Medium muß durch Anpassungsschichten verbessert werden [4].

Es wurden daher in den vergangenen Jahrzehnten erhebliche Anstrengungen unternommen, diese störenden Materialeigenschaften kompensieren zu können. Die zugrundeliegende Idee ist dabei die Konstruktion eines Verbundmaterials, eines Komposits. Bereits Ende der 70er Jahre wurden in den USA die ersten PZT-Faser-Kunststoffkomposite entwickelt [5, 6]. Solche Komposite ermöglichen die Verbesserung von Ultraschallwandlern und haben ein großes Einsatzpotential im Bereich der Sensorik. Unter Verwendung von ausreichend dünnen PZT-Fasern ist die Konstruktion flexibler Bauteile möglich, die auch an gekrümmte Oberflächen angepaßt werden können (Abb. 1).

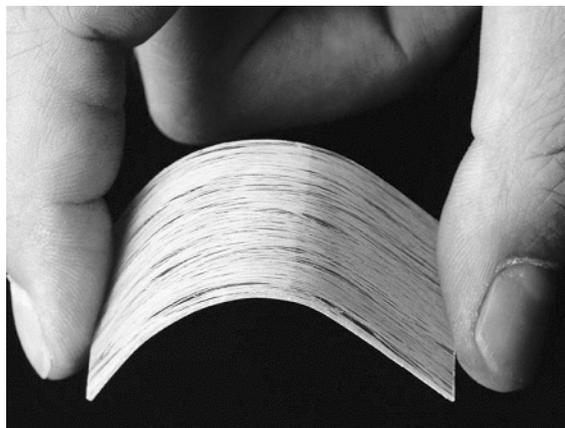


Abbildung 1: Flächiger PZT-Faserkomposit in 1-2-Geometrie (Quelle: ISC)

Die aktiven Komponenten in solchen PZT-Kunststoff-Kompositen sind PZT-Stäbchen oder -Fasern. Neben Extrusions- [6], “dice-and-fill” [7]- und Schlickergußverfahren [8] wurden in den 90er Jahren eine Reihe von Syntheserouten für PZT-Fasern auf der Basis des Sol-Gel-Ver-

fahrens entwickelt [9-15]. Durch den Einsatz organischer Vorstufen sind sehr kleine Faserdurchmesser, die Herstellung von Endlosfasern und der Bau von hochflexiblen Kompositen möglich geworden. Bei geeigneter Wahl der Prozeßparameter können bei moderaten Sintertemperaturen von 900-950 °C rißfreie, homogene und dichtgesinterte Fasern hergestellt werden (siehe Abb. 2) [14, 16-18].

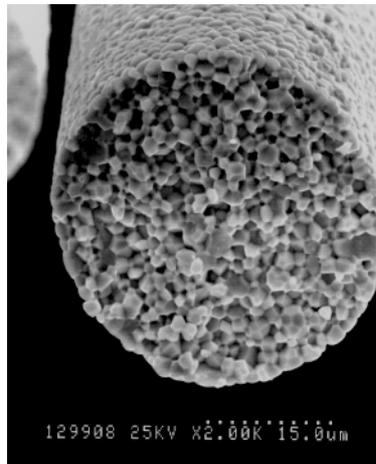


Abbildung 2: PZT-Faser undotiert, Sintertemperatur 900 °C, Sol-Gel-Verfahren (Quelle: ISC)

Für dotiertes PZT ergeben sich jedoch einige Besonderheiten. Die Dotierungselemente wirken sich in einigen Fällen negativ auf die Sinterereigenschaften, speziell das Kornwachstum aus. Lanthan oder Neodym wirkt als Wachstumsinhibitor, so daß Keramiken mit hinreichend guten Gefügen nur bei erhöhten Sintertemperaturen erreicht werden können (Abb. 3 und 4) [19-21]. Diese hohe Temperatur hat jedoch zwei deutliche Nachteile: Die Prozeßzeiten verlängern sich und es kommt im Randbereich der Fasern zum Versintern. Die Fasern sind nicht mehr vereinzelbar und damit für einige spezielle Verarbeitungsprozesse nicht mehr geeignet (Abb. 5).

Die Sinteremperatur muß also, bedingt durch die Technologie, unterhalb eines bestimmten Schwellenwerts bleiben. Die Folge sind keramische Gefüge mit unerwünscht hohem Porenanteil und kleinen mittleren Korngrößen. Aus diesem Grund ist die genaue Kenntnis der Abhängigkeit von Materialdaten und Gefügeparametern unverzichtbar.

In der Literatur sind verschiedene Untersuchungen zu diesem Thema dokumentiert [19-28]. Im Zentrum des Interesses steht dabei die Korrelation zwischen Gefüge und den dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften. Die meisten der Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß sich diese Eigenschaften bei abnehmender Korngröße verschlechtern. Im Bezug auf die strukturelle Stabilität der ferroelektrischen Phasen im System PZT werden dagegen bis heute verschiedene Ansichten diskutiert. Die Meinungen zur Stabilität der rhomboedrischen und tetragonalen Phase reichen von Verschiebung [29] und Verbreiterung [30] der morphotropen

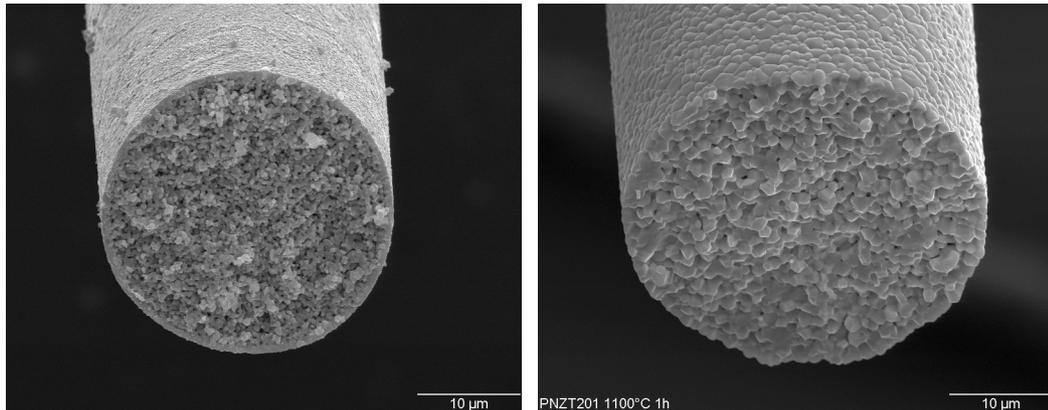


Abbildung 3: PZT-Faser Nd-dotiert, Sinter-  
temperatur 900 °C  
(Sol-Gel-Prozeß, Quelle: ISC)

Abbildung 4: PZT-Faser Nd-dotiert, Sinter-  
temperatur 1100 °C  
(Sol-Gel-Prozeß, Quelle: ISC)

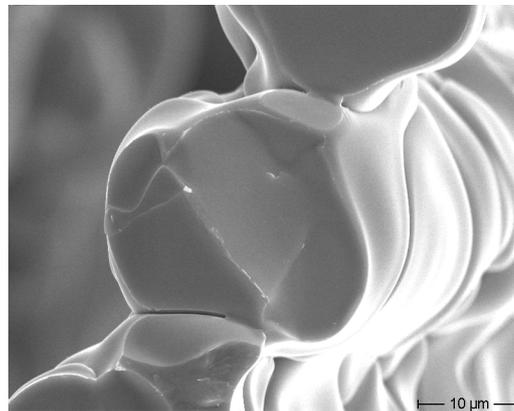


Abbildung 5: Versinterte PZT-Fasern nach einer thermischen Behandlung bei 1300 °C  
(Quelle: ISC)

Phasengrenze bis hin zur völligen Unabhängigkeit der Phasenstabilität von der Gefügeausbildung [27].

Um den bisher wenig erforschten Korngrößenbereich unterhalb von einem Mikrometer zu untersuchen und Rückschlüsse auf die Eigenschaften feinkörniger Fasern ziehen zu können, wurden mehrere Serien von PNdZT-Modellproben in Tablettenform hergestellt, die sich im Syntheseprozess eng an die Faserherstellung anlehnen. An diesen Proben wurde die Korrelation von Gefüge und Eigenschaften untersucht. Im Zentrum des Interesses stand dabei der zusammensetzungsabhängige Phasenübergang von der rhomboedrischen in die tetragonale Phase. Um die Prozesse in den feinkörnigen Keramiken interpretieren und verstehen zu können, wurden die Ergebnisse der Experimente mit Modellrechnungen auf Basis der Devonshire-Theorie [31] abgeglichen.



## 2 Grundlagen und Literaturüberblick

Eines der derzeit wichtigsten ferroelektrischen Materialien ist Bleizirkonattitanat ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ; PZT). Mit der Entdeckung der außergewöhnlich guten piezoelektrischen Eigenschaften in den 50er Jahren stand ein keramischer Piezowerkstoff mit hohen Piezokoeffizienten zur Verfügung.

Seither sind umfangreiche Untersuchungen zur Kristallstruktur, den Gefüge- und Materialeigenschaften durchgeführt worden. Zum Thema PZT, bzw. ferroelektrische Materialien, existieren eine Reihe von allgemeinen und einführenden Schriften. Die wichtigsten sind: Jaffe, B.: *Piezoelectric Ceramics*. 1971 [32]; Xu, Y. [Hrsg.]: *Ferroelectric Materials and their Applications*. 1991 [33]; Ruschmeyer, K. [Hrsg.]: *Piezokeramik*. 1995 [2];

### 2.1 Die Perowskitstruktur

Viele bedeutende Funktionskeramiken kristallisieren in der Perowskitstruktur, darunter Bleizirkonattitanat ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ). Die Bedeutung dieser Kristallstruktur basiert auf der großen Vielfalt an möglichen chemischen Zusammensetzungen und auf einigen besonderen kristallphysikalischen Eigenschaften. Dazu zählen die große Toleranz gegenüber Punktdefekten und die bei einigen Materialien auftretende Verzerrung der Elementarzelle aus der ideal kubischen Form.

Die Perowskitstruktur läßt sich als eine dichte Packung von größeren Kationen und Anionen beschreiben, in der ein Viertel der oktaedrischen Lücken von einer zweiten, kleineren Sorte Kationen besetzt wird [34]. Im Fall von  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) sind die beiden größeren Ionen die  $\text{Pb}^{2+}$ - Ionen und  $\text{O}^{2-}$ - Ionen. In den oktaedrischen Lücken befinden sich  $\text{Ti}^{4+}$ - oder  $\text{Zr}^{4+}$ - Ionen (siehe Abb. 6).

Die oben erwähnte Toleranz gegenüber Substitutionen und Fehlstellen erklärt sich aus möglichen Abweichungen von den idealen Ionenradienverhältnissen [35]. Die Struktur ist auch dann noch stabil, wenn Ionen innerhalb gewisser Grenzen zu klein oder zu groß für die zu besetzenden Lücken sind. Bei einer Reihe von perowskitischen Kristallen, auch beim namensgebenden  $\text{CaTiO}_3$ , sind die idealen Radienverhältnisse nicht exakt erfüllt. Die Koordinationspolyeder innerhalb der Struktur reagieren mit Verzerrungen aus der hochsymmetrischen Form. Dabei geht die kubische Symmetrie verloren und es werden niedrigersymmetrische Strukturen, wie z.B. im System PZT die tetragonale, rhomboedrische [36] oder auch monokline Phase [37] gebildet.

Im System PZT ist die Randkomponente Bleititanat bei Raumtemperatur tetragonal verzerrt. Das Titanion ist im zeitlichen Mittel [38] auf eine der Würfelflächen hin verschoben. Die Sauerstoffionen folgen nur teilweise dieser Verschiebung, so daß eine Verlagerung des Ti-Ions aus dem Schwerpunkt des  $\text{O}_6$ -Oktaeders resultiert. (siehe Abb. 7)

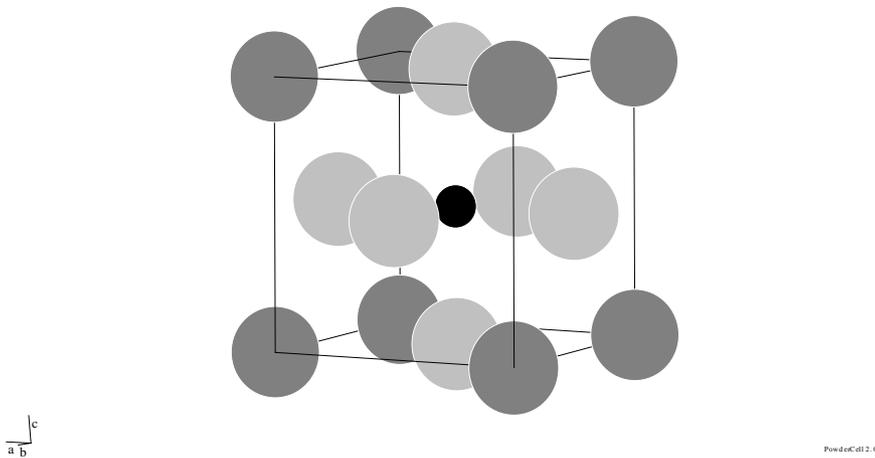


Abbildung 6: Perowskitstruktur in der ideal kubischen Form. Beispiel: Hochtemperaturphase von PZT (schwarz:  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$  Ionen, hellgrau:  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, dunkelgrau:  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen)

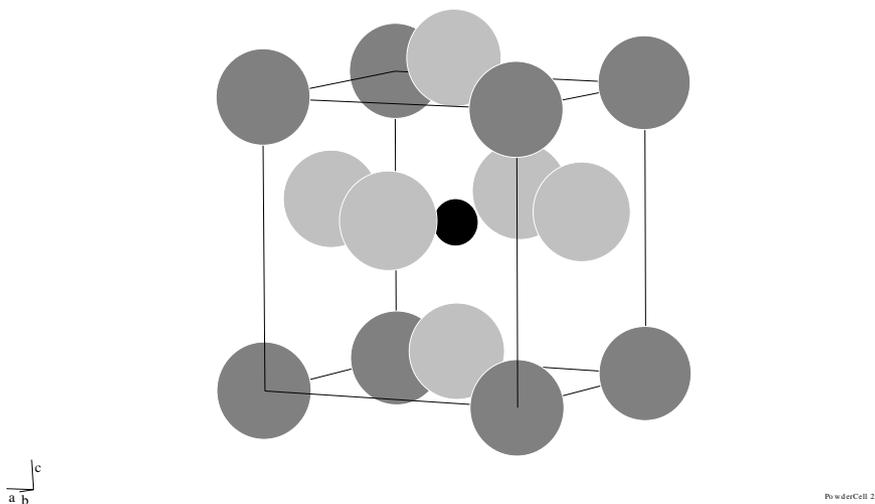


Abbildung 7: PZT in der tetragonal verzernten ferroelektrischen Phase. Die zentralen Ti/Zr-Kationen und die Sauerstoffionen sind gegenüber dem  $\text{Pb}^{2+}$ -Untergitter verschoben. (schwarz:  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$  Ionen, hellgrau:  $\text{O}^{2-}$  Ionen, dunkelgrau:  $\text{Pb}^{2+}$  Ionen)

Die Polyederverzerrungen haben zur Folge, daß Ladungsschwerpunkte innerhalb der Elementarzelle gegeneinander verschoben sind, es kommt zur Ausbildung einer spontanen Polarisierung. Diese spontane Polarisierung, die durch äußere Faktoren, wie z.B. elektrische Felder

beeinflusst werden kann, ist verantwortlich für die ferroelektrischen Eigenschaften dieser Perowskite.

Rein geometrische Betrachtungen können jedoch nicht alle bei verzerrten Perowskitstrukturen auftretenden Phänomene erklären. Einige Substanzen sind ferroelektrisch, einige antiferroelektrisch und trotz ähnlicher Radienverhältnisse sind unterschiedliche Arten der Verzerrung stabil. Der Schlüssel zum Verständnis dieser Unterschiede liegt im Charakter der chemischen Bindungen zwischen verschiedenen Ionen bzw. Atomen. Für die geometrischen Betrachtungen genügt es, die Bindungen als rein ionisch anzunehmen. Tatsächlich muß aber der nichtionische Anteil der Bindungen und die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt werden. Zustandsdichteberechnungen an  $\text{PbTiO}_3$  zeigen, daß es innerhalb der Ti-O-Bindung in perowskitischen Titanaten zu einer Hybridisierung der 3d- und der 2p-Orbitale des Ti-bzw. O-Atoms kommt [39]. Diese Hybridisierung führt zu veränderten Bindungswinkeln und zu einer starken Polarisation entlang der Ti-O-Ketten innerhalb des Kristalls. Solche polarisierten Kettensysteme sind für die Kopplung der Polarisationsrichtungen der einzelnen Elementarzellen und die Stabilisierung bestimmter Verzerrungsgeometrien verantwortlich. Werden diese Ketten gestört, z.B. durch Kristalldefekte und Dotierungen (siehe Kap 2.3.1) oder durch weitere stark polarisierbare Ketten unterstützt, so verändern sich kristallphysikalische Eigenschaften und die Stabilitätsbedingungen bestimmter Phasen.

## 2.2 Das pseudobinäre Phasendiagramm $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$

Die perowskitischen Verbindungen Bleititanat und Bleizirkonat bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Zirkonium und Titan können in beliebiger Menge gegeneinander ausgetauscht werden. [36, 40]. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien des Titan- und Zirkoniumions kommt es, wie in Abb. 8 dargestellt, in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Temperatur und Druck (siehe Abb. 12 in Kap. 2.5) zur Ausbildung verschiedener kristalliner Phasen [32, 37, 41, 42]: einer kubischen Hochtemperaturphase sowie der tetragonalen und der rhomboedrischen Tieftemperaturphasen. Noheda et al. gelang der Nachweis einer weiteren, monoklinen Tieftemperaturstruktur [37].

Die Besonderheit dieser Phasen ist die im vorangegangenen Kapitel erwähnte Verzerrung gegenüber dem ideal kubischen Perowskit unterhalb einer bestimmten Temperatur, der ferroelektrischen Curietemperatur. Diese Verzerrung der Koordinationspolyeder führt zur Verschiebung von Ladungsschwerpunkten. Die daraus resultierende spontane Polarisation ist eine Voraussetzung für das pyro-, ferro- und piezoelektrische Verhalten dieser Verbindungen [1, 32, 36, 43]. Oberhalb der Curietemperatur  $T_c$ , sind alle Mischkristalle kubisch (Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) und paraelektrisch.

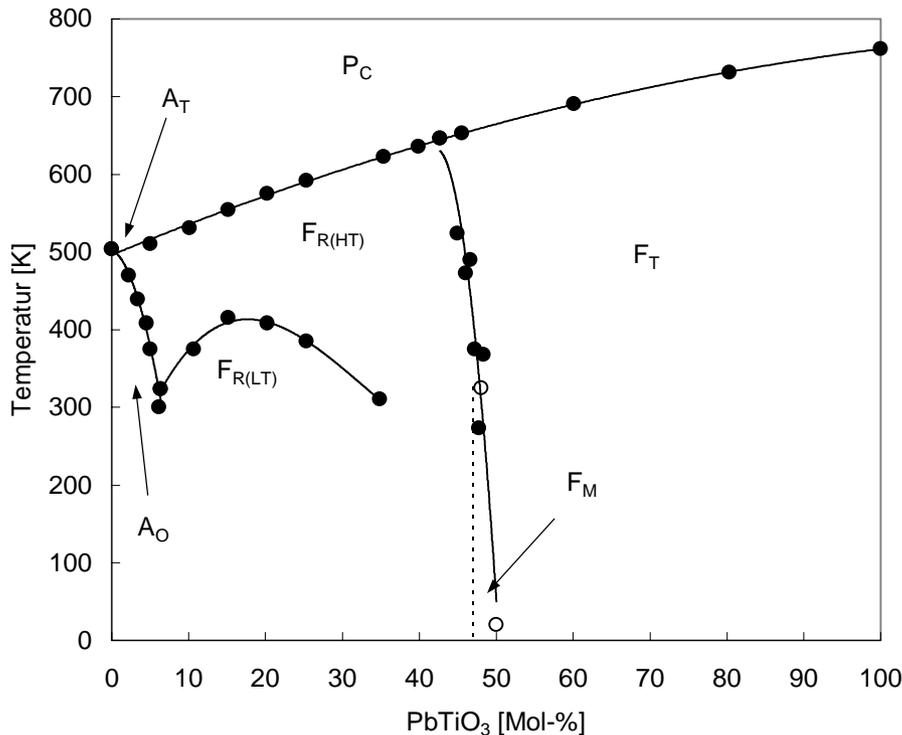


Abbildung 8: Phasendiagramm des Systems PbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>. Die vollen Symbole entsprechen den Daten nach Jaffe [32], die leeren Symbole den Datenpunkten nach Noheda et al. [41]. P<sub>C</sub> - paraelektrische kubische Phase, F<sub>R(HT)</sub>/F<sub>R(LT)</sub> - ferroelektrische Hoch- bzw. Tieftemperaturphase, A<sub>O</sub> - antiferroelektrische orthorhombische Phase, A<sub>T</sub> - antiferroelektrische tetragonale Phase: Dieses Stabilitätsfeld ist sehr klein und befindet sich im Übergang zwischen der antiferroelektrischen orthorhombischen und der rhomboedrischen Hochtemperaturphase. Das Stabilitätsfeld der monoklinen Phase (F<sub>M</sub>) ist noch nicht exakt bestimmt.

### 2.2.1 Die Randkomponenten PbZrO<sub>3</sub> und PbTiO<sub>3</sub>

Die Randkomponente Bleititanat (PbTiO<sub>3</sub>) bildet unterhalb von 492 °C (T<sub>C</sub>) [44] ein tetragonal verzerrtes Gitter. Der Radius des Titanions ist bei diesen Temperaturen zu klein für die aus den Sauerstoffionen gebildete oktaedrische Lücke. Um eine möglichst dicht gepackte stabile Struktur zu bilden, verschieben sich das Blei- und Titanuntergitter gegenüber den Sauerstoffionen, so daß eine tetragonal verzerrte Perowskitstruktur (Raumgruppe P4mm) entsteht. Mit einem c/a-Verhältnis von 1,06 liegt die Verzerrung im Verhältnis zu anderen tetragonalen Perowskiten wie z. B. BaTiO<sub>3</sub> (c/a=1,01) sehr hoch [44]. Die Verschiebung des Titanions gegenüber dem Sauerstoff liegt in der Größenordnung von 0,3 Å. Daraus läßt sich eine Polarisation von 0,92 C/m<sup>2</sup> berechnen [45]. Die tatsächlich gemessene Polarisation liegt mit 0,75 C/m<sup>2</sup> etwas niedriger [46].

Reines Bleizirkonat (PbZrO<sub>3</sub>) kristallisiert unterhalb der Curietemperatur von 230 °C ebenfalls in einer verzerrten perowskitischen Struktur. Die Zr-Ionen sind, ähnlich wie bei PbTiO<sub>3</sub>, um

etwa  $0,2 \text{ \AA}$  auf eine der Flächen hin verschoben [47, 48], eine zusätzliche alternierende Verschiebung der Bleiionen führt zur Ausbildung einer orthorhombischen Struktur [47].

### 2.2.2 Mischkristalle im System $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$

Beim Einbau von Zirkonium in das Bleititanatgitter verändert sich die Struktur über einen weiten Zusammensetzungsbereich nur wenig. Die tetragonale Kristallstruktur bleibt erhalten [36]. Mit Einbau des etwas größeren  $\text{Zr}^{4+}$ -Ions verringert sich jedoch die tetragonale Verzerrung [32]. In Verbindung damit nimmt die Übergangstemperatur zwischen der paraelektrischen Hochtemperaturphase und der ferroelektrischen Tieftemperaturphase mit zunehmender Zr-Konzentration ab [36].

Ähnlich wie bei der Randkomponente Bleititanat bleibt auch beim Einbau von Titan in das  $\text{PbZrO}_3$ -Gitter die Struktur zunächst erhalten. Verbindungen mit geringen Ti-Gehalt sind orthorhombisch mit einer antiparallelen Verschiebung der Pb-Ionen [47] und zeigen antiferroelektrisches Verhalten. Oberhalb einer zusammensetzungsabhängigen Temperatur wandeln sich diese Mischkristalle zunächst in eine ferroelektrische rhomboedrische und dann in die paraelektrische kubische Struktur um [49]. Entlang dieser Grenze existiert ein kleiner Stabilitätsbereich einer tetragonalen antiferroelektrischen Phase [43] (Abb. 8). Es wird vermutet, daß die Stabilität dieser Phase stark vom Gehalt an Verunreinigungen abhängt [32].

Bei größeren Mengen Zirkonium bzw. wie oben erwähnt bei höheren Temperaturen ist die rhomboedrisch verzerrte Struktur die stabile Kristallstruktur [43]. Die Zirkonium-, Titan- und Bleiionen verschieben sich entlang der pseudokubischen Raumdiagonale. Es entsteht eine rhomboedrische Elementarzelle mit einem Rhomboederwinkel von etwa  $89,7^\circ$ . Bezogen auf eine hexagonale Aufstellung der Zelle verschiebt sich bei einem Zirkonium/Titanverhältnis von 90/10 das Zentralion um  $0,2 \text{ \AA}$  und das Bleiion um  $0,4 \text{ \AA}$  in Richtung der hexagonalen c-Achse. Die berechnete Polarisierung beträgt  $0,44 \text{ C/m}^2$  und stimmt gut mit der gemessenen Polarisierung von  $0,44 \text{ C/m}^2$  überein [50].

Das rhomboedrische Stabilitätsfeld zeigt zusätzlich eine Besonderheit. In Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung werden zwei verschiedene rhomboedrische Phasen ausgebildet [51]. Der temperaturabhängige Phasenübergang läßt sich dielektrisch und kalorimetrisch messen und wurde von Dai und Wang [52] als Phasenübergang 1. Ordnung klassifiziert. Eine genaue Untersuchung der Struktur dieser beiden Phasen ist nur mit Hilfe der Neutronenbeugung möglich. Die Tieftemperaturphase zeigt in den Neutronenbeugungsaufnahmen Überstrukturreflexe, die als eine wechselseitige Verkippung der Sauerstoffionen gedeutet werden [45]. Eine wichtige Eigenschaft des Phasenübergangs ist die sprunghafte Änderung der spontanen Polarisierung, die zu hohen pyroelektrischen Koeffizienten führt. Aufgrund dieser Eigenschaft findet dieses PZT-Material Anwendung als pyroelektrischer Sensor [45, 53].

Besondere Bedeutung hat der Übergangsbereich zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase. Es kommt zu einer konzentrationsabhängigen Umwandlung zwischen zwei Kristall-

strukturen. Nach Jaffe et al. [1] wird solch eine Phasengrenze als "morphotrop" bezeichnet. Die Materialeigenschaften zeigen in diesem Bereich einige Besonderheiten, so daß hier die für die technische Anwendung interessanten Zusammensetzungen liegen [1]. Die genaue Lage der morphotropen Phasengrenze und die Materialeigenschaften hängen von verschiedenen Faktoren ab und sind Gegenstand intensiver Forschung. Auf diese Phasengrenze wird daher im folgenden Abschnitt (Kap. 2.2.3) gesondert eingegangen.

Neuere Untersuchungen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie haben gezeigt, daß bei niedrigen Temperaturen eine Phase mit monokliner Struktur existiert [37]. Die Richtung der spontanen Polarisation ist nicht wie bei der tetragonalen und rhomboedrischen Phase an eine bestimmte kristallographische Richtung im Kristallgitter sondern nur an eine Ebene gebunden [54]. Die monokline Struktur stellt nach Guo et al. [55] eine Art Brücke zwischen der rhomboedrischen und tetragonalen Struktur dar.

### 2.2.3 Morphotrope Phasengrenze (MPG)

Da Keramiken mit Zusammensetzungen am Phasenübergang besonders gute piezoelektrische Eigenschaften zeigen, sind die genaue Position, die theoretischen Hintergründe und verschiedene Besonderheiten der morphotropen Phasengrenze eingehend untersucht worden [1, 40, 56-62].

Einige Materialkonstanten, die das piezoelektrische Verhalten der PZT-Keramiken entscheidend beeinflussen, zeigen an der MPG deutliche Maxima. In Abb. 9 sind die zusammensetzungsabhängigen Verläufe der piezoelektrischen und dielektrischen Materialparameter am Beispiel von  $\epsilon_r$  ungepolt, der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{33}$  und des radialen Kopplungsfaktors  $k_{33}$  dargestellt.

Als Ursache des Maximums physikalischer Eigenschaften an der MPG gilt in der Literatur die Koexistenz der rhomboedrischen und der tetragonalen Phase. Nach Jaffe [32] und Thomann et al. [59] spielt die Polarisierbarkeit des Materials eine entscheidende Rolle. Bei Koexistenz der tetragonalen und der rhomboedrischen Phase stehen 14 Richtungen für eine spontane Polarisation zu Verfügung [62]. Diese Vielzahl an möglichen Richtungen begünstigt die Ausrichtung von Domänen im elektrischen Feld und verbessert so die Polarisierbarkeit der Keramik.

Die Suche nach den Ursachen des Eigenschaftsmaximums der PZT-Keramiken im Bereich der morphotropen Phasengrenze hat durch die Entdeckung der monoklinen Phase neue Impulse erhalten [37]. Wie oben beschrieben, ist die Richtung der spontanen Polarisation in dieser Struktur nur an eine kristallographische Ebene gebunden. Nach Guo et al. [55] ist die Existenz der monoklinen Phase mit dieser variablen Richtung der spontanen Polarisation verantwortlich für die außergewöhnlich guten piezoelektrischen Eigenschaften von PZT im Bereich der morphotropen Phasengrenze.

Bei näherer Betrachtung der Phasengrenze wird deutlich, daß es sich nicht um einen abrupten Übergang, sondern um ein Koexistenzgebiet handelt. Als Hauptursache für die Koexistenz der

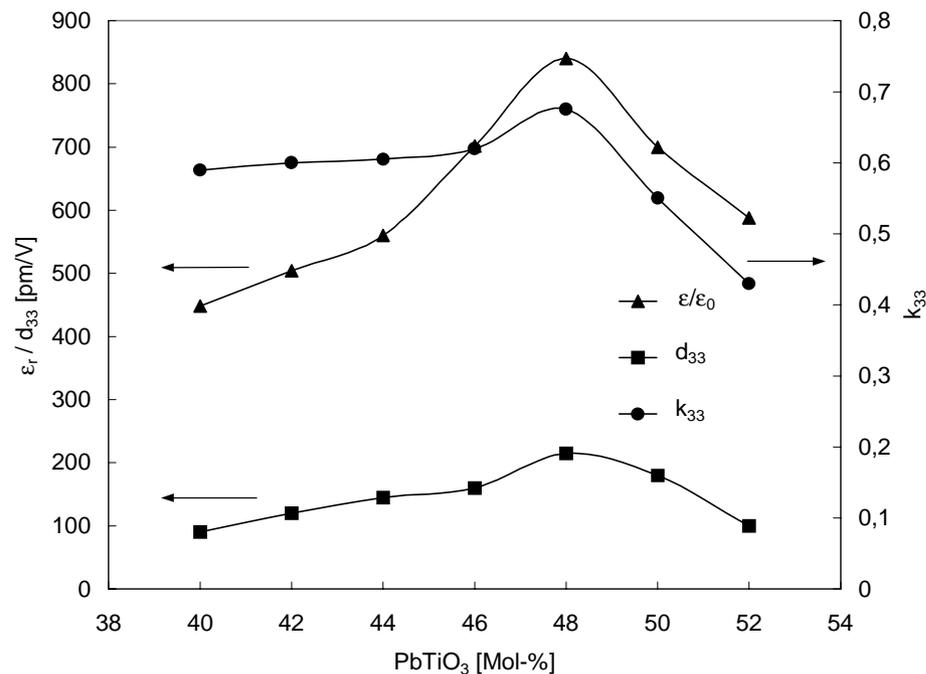


Abbildung 9: Ausgewählte Materialparameter von PZT-Keramiken in Abhängigkeit des Zr/Ti-Verhältnisses (nach [63])

rhomboedrischen und tetragonalen Phase über einen breiten Zusammensetzungsbereich gelten chemische Inhomogenitäten des Materials, die vom Herstellungsverfahren abhängig sind. Bei der Verwendung des klassischen Mischoxidverfahrens sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Fluktuationen, besonders in der Verteilung der Zr- und Ti-Ionen, in der Keramik zu erwarten. In Keramiken, die über dieses Verfahren hergestellt wurden, können über einen sehr großen Zusammensetzungsbereich die rhomboedrische und tetragonale Phase koexistieren [56]. Daß in solch einem Fall Fluktuationen in der chemischen Zusammensetzung die Ursache für dieses breite Koexistenzgebiet sind, konnte von Kakegawa et al. [40] nachgewiesen werden. Röntgenographische Messungen an chemisch homogenen PZT-Keramiken, die über die Sprühtrocknung von Salzlösungen hergestellt wurden, zeigen, daß der Koexistenzbereich schmaler wird. Auch in diesem Material können jedoch die rhomboedrische und tetragonale Phase über einen Zusammensetzungsbereich koexistieren [60]. Die Ursachen für das Koexistenzgebiet sind demnach nicht ausschließlich in Fluktuationen der Zirkonium-Titanverteilung zu suchen.

Verschiedene Modelle wurden entwickelt, um die Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phase an der morphotropen Phasengrenze unter Ausschluß chemischer Inhomogenitäten zu erklären. Eines der Modelle bezieht sich auf Parallelen zu metallischen

Mischkristallen [56, 58]. Diese Theorie ist jedoch nur unter der Annahme einer Mischungslücke gültig, die im System PZT nicht nachgewiesen wurde [40].

Für die Koexistenz der beiden Phasen an der MPG scheinen innere Spannungen in den Keramiken verantwortlich zu sein [30, 60]. Solche Spannungen können durch die Strukturänderungen bei der Umwandlung in die verzerrten Tieftemperaturphasen verursacht werden. Aufgrund der Veränderungen in den Elementarzellenabmessungen stehen die Kristallite in der Keramik unter komplexen mechanischen Spannungsfeldern [32]. Diese innere Spannungen werden auf mehrere hundert MPa geschätzt [30, 64] und führen nach der Theorie von Cao und Cross [62] zur Stabilisierung der rhomboedrischen und tetragonalen Phase über einen Zusammensetzungsbereich. Die theoretischen Betrachtungen der Autoren basieren auf einem statistischen Modell für die verschiedenen ferroelektrische Zustände und sagen ein Maximum an energetisch entarteten Zuständen im Bereich der MPG voraus. Umwandlungen können in diesem Fall leicht durch elektrische Felder oder mechanische Spannungen induziert werden. Nach Wersing et al. [60] bilden sich domänenartige Bereiche mit tetragonaler und rhomboedrischer Struktur. Am Rand des Koexistenzbereiches werden solche inselartigen Bereiche durch die Klemmung in der umgebenden Matrix stabilisiert. Es kann so eine Phase metastabil im Stabilitätsfeld der anderen auftreten, die morphotrope Phasengrenze wird auf ein Koexistenzgebiet erweitert.

## 2.3 Dotierungen

Das Perowskitgitter läßt bei Einhaltung bestimmter Ionenradienverhältnisse den Einbau einer Vielzahl von Elementen zu, ohne daß neue Phasen entstehen. Diese große Toleranzbreite ermöglicht die gezielte Anpassung der Materialeigenschaften von PZT durch den Einbau von Dotierungen. Die Möglichkeiten reichen von der einfachen Dotierung mit einer Ionenart bis hin zum Aufbau komplexer ternärer oder quaternärer Verbindungen. Einige der einfach dotierten Systeme haben vor allem für den Bereich der optischen Anwendungen Bedeutung erlangt [33].

Keramiken mit nur einer Dotierungsart lassen sich anhand der typischen Auswirkungen und der Wertigkeit des Dotierungselements klassifizieren. Die isovalenten Dotierungen wirken sich nicht auf den Leerstellenhaushalt aus, niedrigerwertige Kationen (Akzeptoren) erzeugen Leerstellen im Anionengitter, höherwertige Kationen (Donatoren) verursachen Vakanzen im Kationengitter. Die Akzeptoren und Donatoren führen jeweils zu charakteristischen Änderungen der Materialeigenschaften. Das Material wird daher nach einem Vorschlag von H. Thomann [65] als "hart-" bzw. "weich-dotiert" bezeichnet.

Im Folgenden wird nur auf Donator-dotiertes ("Weich-") PZT detailliert eingegangen, eine zusammenfassende Darstellung der isovalent und Akzeptor-dotierten Stoffgruppen ist in allgemeinen Schriften zu den Ferroelektrika, z.B. bei B. Jaffe [32], und J. Xu [33] enthalten.

$\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$  sind häufig verwendete Ionen für eine Donator-Dotierung. Aufgrund der Ionenradien werden Lanthan und Neodym auf den  $\text{Pb}^{2+}$ -Platz eingebaut. Das kleinere Niob besetzt die Zirkonium- und Titan-Position.

Der Einbau eines höherwertigen Kations auf eine entsprechende Gitterposition muß zur Erhaltung der Gesamtneutralität mit einem Ladungsausgleich z.B. durch die Bildung von Leerstellen im Gitter gekoppelt sein. Nach Carl und Härdtl [66] und nach Atkin und Fulrath [67] wird für zwei eingebrachte dreiwertige Dotierungsionen eine Pb-Leerstelle erzeugt.

### 2.3.1 Kristallgitter und die Stabilität von Phasen

Die Auswirkungen der Dotierungen sind metrische Änderungen des Gitters und die Beeinflussung längerreichweitiger Wechselwirkungen zwischen den Elementarzellen [68].

Die aufgrund des Ladungsausgleichs gebildeten Leerstellen wirken sich auf das Kristallgitter ähnlich aus wie eine Kompression [69] und führen zu einer Verringerung der Gitterverzerrung [1, 20, 21, 70]. Die veränderten Stabilitätsbedingungen führen zu einer Verschiebung der MPG rhomboedrisch-tetragonal zu höheren Zirkoniumgehalten [65, 71]. Diese Verschiebung ist um so größer, je höher die Konzentration der Dotierung ist. Nach Wersing et al. [60] liegt die morphotrope Phasengrenze für PZT mit 2 Mol-% Nd-Dotierung bei einem Zr/Ti-Verhältnis von 55/45 bis 56/44.

### 2.3.2 Materialeigenschaften

Die eingangs erwähnte Klassifizierung der Donator-dotierten PZT-Materialien beruht auf charakteristischen Materialeigenschaften. Diese Eigenschaften basieren wesentlich auf einer erhöhten Domänenwandbeweglichkeit, die durch die Pb-Leerstellen verursacht wird. Die Leerstellen führen dazu, daß sich die Domänen bereits von kleinen elektrischen Feldern beeinflussen lassen. Diese im Vergleich mit undotiertem PZT leichtere Verschiebbarkeit der Domänenwände führt zu höheren Dielektrizitätskonstanten, kleineren Koerzitivfeldstärken und höheren Kopplungsfaktoren. Daneben verursachen die vermehrten Domänenwandbewegungen mehr innere Reibung und damit höhere dielektrische Verluste und eine niedrigere mechanische Güte  $Q_m$ .

### 2.3.3 Sinterverhalten

Verschiedene für PZT übliche Dotierungsarten führen zu einem veränderten Sinterverhalten des Materials. Das Kornwachstum des Materials ist deutlich von der Konzentration der eingebrachten Dotierung abhängig. Sehr kleine Dotierungsmengen verursachen durch die Kompensation von Verunreinigungen ein Riesenkornwachstum [21, 26]. Höhere Dotierungskonzentrationen hemmen das Kornwachstum [26, 22, 72, 73]. Es wird angenommen, daß es durch den Einbau der Dotierung zu einer stark verringerten Korngrenzenmobilität kommt. Nach Atkin und Fulrath [67] reichern sich die Dotierungsionen und die mit ihnen assoziierten Leerstellen an den Korngrenzen an und hemmen so die Verschiebung der Korngrenzen. Roß-

ner et al. [26] gelang es, indirekt die Existenz einer Diffusionsbarriere nachzuweisen: Unter der Annahme einer gehemmten Diffusion über die Korngrenze hinweg konnte im Rahmen der statistischen Kornwachstumstheorie von Tomandl [19] eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden.

Ein direkter Beweis einer Segregation von Dotierungen existiert allerdings für PZT bisher nicht. Ortsauflösende Untersuchungen von Hammer und Hoffmann [74] zeigen keinen Hinweis auf eine Anreicherung der Dotierung an den Korngrenzen von PZT-Keramiken. Es konnte lediglich ein Zr/Ti-Gradient innerhalb einzelner Kristallite nachgewiesen werden. Einer solchen Zr-Anreicherung in der Randzone der Körner kann jedoch nach Ansicht der Autoren ein ähnlicher Inhibitoreffekt zugeschrieben werden, wie einer Segregation von Dotierungen.

## **2.4 Einfluß der Korngröße auf die Eigenschaften von PZT-Keramiken**

Die Korngröße von PZT-Keramiken hängt von verschiedenen Faktoren ab: von der Prozeßführung (Ausgangsmaterial, Grünkörperherstellung, Sinterprozeß) und der chemischen Zusammensetzung. Besonders der Einbau von Dotierungen führt, wie oben beschrieben, zu sehr feinkörnigen Keramiken, so daß bei diesem Material neben dem Einfluß der Dotierung auch eine signifikante Auswirkung des Gefüges auf die Eigenschaften des Produkts zu erwarten ist.

Verschiedene Autoren [22-25, 28, 75] untersuchten den Zusammenhang zwischen der Gefügeausbildung und den Materialeigenschaften und kamen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß sich die piezoelektrische Qualität von PZT-Keramiken mit Verringerung der Korngröße verschlechtert. Die remanente Polarisierung sinkt [22, 24, 25, 75], und damit verbunden verschlechtern sich die Piezokoeffizienten und der radiale Kopplungsfaktor [23, 24, 28, 75].

Die Erklärungen für solche Abhängigkeiten der Eigenschaften vom keramischen Gefüge sind unter anderem Korngrenzenphasen [76], die Ausbildung von Raumladungen [28], ungenügender Kristallinitätsgrad [75] und innere mechanische Spannungen [24, 25, 28]. Diese mechanischen Spannungen sind eng mit dem Gefüge, besonders der mittleren Korngröße verknüpft und sind um so größer, je feinkörniger die Keramik ist [77].

### **2.4.1 Auswirkungen auf die Domänenkonfiguration**

Die dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften von PZT-Keramiken werden wesentlich von der Domänenkonfiguration bestimmt. Aus diesem Grund ist eine detaillierte Betrachtung der Domänenstruktur in Abhängigkeit der Korngröße erforderlich, um die veränderten Eigenschaften der Keramiken zu verstehen.

Domänen in ferroelektrischen Keramiken entstehen aufgrund der am ferroelektrischen Umwandlungspunkt auftretenden mechanischen Spannungen. Die Kristallgitter der einzelnen Körner verformen sich und stehen durch die sich ebenfalls verformenden benachbarten Körner

in einem komplexen Feld von mechanischen Spannungen [32]. Bei vollständiger Unterdrückung dieser Verformung würde ein über den gesamten Kristallit ausgedehntes homogenes Spannungsfeld entstehen. Aus diesem Grund bilden sich in den Kristalliten (analog zu ferromagnetischen Domänen [78]) Bereiche einheitlicher Orientierung der spontanen Polarisation. Diese Domänen ordnen sich so an, daß die verbleibenden Spannungsfelder auf die Randbereiche eines Kornes [79] und die direkte Umgebung der Domänenwände [80] beschränkt bleiben.

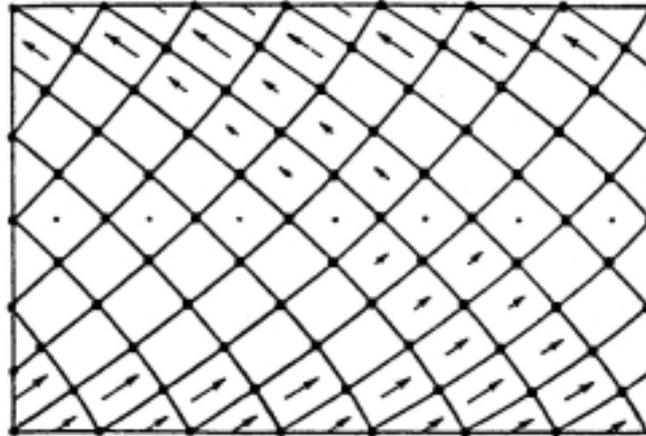


Abbildung 10: Gitterstruktur in der Umgebung einer  $90^\circ$ -Domänenwand in einem tetragonalen Perowskit. Die Zwillingssebene verläuft entlang der gepunkteten Elementarzellen.  
(nach Goo et al. [80])

Die gebildeten Domänen haben den Charakter einer Verzwilligung. In tetragonalem PZT ergeben sich für den Richtungswechsel der spontanen Polarisation an der Domänenwand zwei Möglichkeiten: eine antiparallele Anordnung ( $180^\circ$ -Domänenwand), und die Rotation des Polarisationsvektors um  $90^\circ$ . TEM-Untersuchungen und theoretische Überlegungen von Goo et al. [80] zeigen, daß die Domänenwände (Zwillingssebenen) in den  $(110)$ - und  $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Ebenen verlaufen. Von den Autoren wurde das in Abbildung 10 dargestellte Modell einer solchen Domänenwand vorgeschlagen. Der Orientierungswechsel der Polarisation ist mit dem Übergang von der  $c$ -Achse der Elementarzellen der einen Domäne zur verkürzten  $a$ -Richtung der anderen Domäne verbunden. Der Ausgleich wird hier durch eine Deformation der Elementarzellen, die Verringerung des  $c/a$ -Verhältnisses, geschaffen. Der verspannte Bereich um die Domänenwand erstreckt sich nach Goo et al. [80] über etwa  $80 \text{ \AA}$ .

Beobachtungen an verschiedenen Ferroelektrika zeigen, daß die Anzahl der Domänen pro Volumeneinheit mit abnehmender Korngröße zunimmt. Damit verbunden verringert sich die Größe der Domänen [79, 81, 82]. Unterhalb einer Korngröße von  $1 \mu\text{m}$  liegt die Breite der Domänenlamellen nur noch bei etwa  $30 \text{ nm}$  [82]. Diese Verringerung der Domänengröße hat Auswirkungen auf die elastischen Spannungsfelder, denen die Kristallite ausgesetzt sind. Mit zunehmender Anzahl von Domänenwänden pro Kristallit steigt der verspannte Anteil der ein-

zelenen Körner. Nach Arlt [83] sind bei großen Körnern nur 7 % des Kristallits verspannt. Sinkt die Korngröße auf 100 nm, stehen 70 % des Kornes unter mechanischen Spannungen.

Die veränderte Domänenkonfiguration hat Konsequenzen für die Materialeigenschaften der Keramiken. In feinkörnigem Material sind die Domänenwände an den Korngrenzen geklemmt und können so nicht zu den dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften beitragen [28]. Innere Spannungen können sich auf die Struktur des Kristallgitters [28], die dielektrischen Eigenschaften [22, 24, 84-86] und die Stabilität von Phasen auswirken [30].

Energetische Betrachtungen von Arlt et al. [79] zeigten zudem, daß es einen Punkt gibt, an dem die für die Bildung von Domänenwänden aufzuwendende Energie von der freiwerdenden elastischen Energie nicht mehr aufgebracht werden kann. Die Bildung von Domänen ist unterhalb einer kritischen Korngröße thermodynamisch gehemmt.

#### 2.4.2 Auswirkungen auf das Kristallgitter

Da bei kleinen Korngrößen die mechanischen Spannungen, die durch die Gitterdeformation bei der ferroelektrischen Umwandlung entstehen, nicht mehr abgebaut werden können, treten Kräfte auf, die dieser Deformation entgegen wirken. An tetragonalen PZT-Keramiken wurde eine Reduzierung der tetragonalen Deformation unterhalb einer Korngröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  beobachtet [28] (Abb. 11).

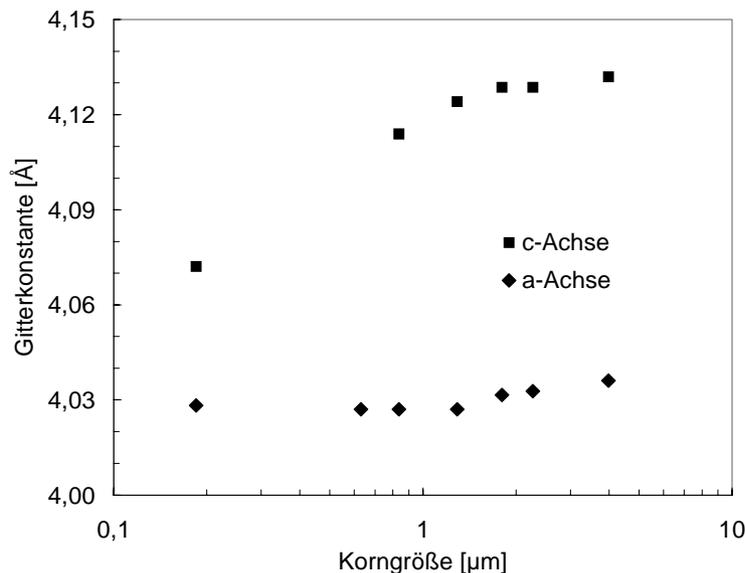


Abbildung 11: Gitterkonstanten Nb-dotierter PZT-Keramiken in Abhängigkeit der Korngröße (nach [28])

Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Korngröße wird deutlich, daß sich die mechanischen Spannungen besonders auf die Richtung der spontanen Polarisation auswir-

ken. Die a-Achse des Gitters bleibt dagegen von den auftretenden Kräften weitgehend unbeeinflusst.

#### 2.4.3 Auswirkungen auf die Dielektrizitätskonstante

Über die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von PZT-Keramiken vom Gefüge existieren in der Literatur unterschiedliche Auffassungen. Es wird sowohl eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten für kleinere Korngrößen beobachtet als auch eine Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften. Hier spielen konkurrierende Effekte eine Rolle, die sich gegenseitig kompensieren können. In feinkörnigem Material, das im allgemeinen bei niedrigeren Prozeßtemperaturen hergestellt wird, treten häufig Poren [87-90] und Nebenphasen auf [91]. Die Kristallperfektion ist schlechter [75], die morphotrope Phasengrenze ist weniger scharf ausgeprägt [60] und der Beitrag der Korngrenzen zur Dielektrizitätskonstanten ist quantitativ höher. Nebenphasen und die Störungen des Kristallgitters an der Korngrenze sind Bereiche niedrigerer Dielektrizitätskonstanten und verschlechtern die dielektrischen Eigenschaften der Keramik. Schon eine Korngrenzenschicht von wenigen Ångström Dicke führt zu einer deutlichen Verringerung der Dielektrizitätskonstanten [92].

Gelingt es, bei der Herstellung feinkörniger Keramiken Nebenphasen und Poren weitgehend zu vermeiden, kann die direkte Auswirkung der Korngröße auf die dielektrischen Eigenschaften beobachtet werden. Untersuchungen an Bariumtitanat zeigen, daß die Dielektrizitätskonstante mit abnehmender Korngröße steigt [84-86]. Die Bildung von sehr feinen Domänen bzw. die vollständige Unterdrückung der Domänenbildung führt dazu, daß die bei der Abkühlung unter die Curie-Temperatur auftretenden Spannungen nicht abgebaut werden können. Diese inneren Spannungen sind für die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante feinkörniger Keramiken verantwortlich [24, 28, 77, 93]. Durch TEM-Untersuchungen [94] und Modellrechnungen über die Devonshire-Theorie [95] konnte diese Annahme bestätigt werden.

#### 2.4.4 Auswirkungen auf Phasenübergänge

Über den Einfluß des Gefüges und der damit verbundenen inneren Spannungen auf Phasenumwandlungspunkte finden sich in der Literatur uneinheitliche Aussagen. Nach neueren Arbeiten scheint die ferroelektrische Übergangstemperatur  $T_c$  von der Korngröße nicht beeinflusst zu werden [27]. In der älteren Literatur wird jedoch im Widerspruch dazu über einen Anstieg der Curietemperatur mit fallender Korngröße berichtet [25].

Ähnlich widersprüchliche Aussagen finden sich über die Lage der morphotropen Phasengrenze in Abhängigkeit des Gefüges von PZT-Keramiken. Hårdtl und Hennings [30] stellten bei vollständig dichtgesinterten Keramiken eine Verbreiterung des Koexistenzbereichs von rhomboedrischer und tetragonaler Phase in beide Richtungen ohne eine Veränderung der Lage der MPG fest. Nach Cieminski et al. [96] ist die MPG feinkörniger PZT-Keramiken jedoch in den titanreichen Bereich verschoben. Berechnungen von Amin et al. [97] sagen dagegen eine Verschiebung der Phasengrenze zu zirkoniumreichen Zusammensetzungen voraus. Experi-

mentelle Untersuchungen von Kim [27] zeigen wiederum keinen Hinweis auf einen Einfluß der Korngröße auf die Lage der MPG.

Für eine Bewertung dieser, vor allem auch qualitativ sehr unterschiedlichen Aussagen müssen die Herstellungsmethoden der Keramiken und der untersuchte Korngrößenbereich näher betrachtet werden. Bestimmte Herstellungsverfahren können Inhomogenitäten im Zr/Ti-Verhältnis hervorrufen und eine Verschiebung der MPG oder einen verbreiterten Koexistenzbereich von rhomboedrischer und tetragonaler Phase vortäuschen. Aussagen über die Gefügeabhängigkeit der MPG sind daher nur unter Ausschluß solcher Effekte zulässig [96].

Die Experimente von Hårdtl et al. [30] und Kim [27] umfassen den Korngrößenbereich zwischen 1 und 15  $\mu\text{m}$ , nach Randall et al. [28] ist jedoch eine signifikante Beeinflussung der Struktur erst unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  zu erwarten. Systematische Untersuchungen an PZT-Keramiken mit Korngrößen unterhalb dieses Grenzwertes sind in der Literatur bisher nicht dokumentiert.

## 2.5 Die Devonshire-Theorie

Wie in Kap 2.2 beschrieben, zeichnet sich PZT durch charakteristische temperaturabhängige Phasenumwandlungen aus, die eng mit dem ferroelektrischen Verhalten dieses Materials verbunden sind. Die von Devonshire Ende der 40er Jahre entwickelte Theorie [31] ermöglichte zunächst für Bariumtitanat die Beschreibung dieser Phasenübergänge und die Berechnung einiger wichtiger Materialparameter. Unter Einbeziehung experimenteller Befunde zur Polarisierung, Umwandlungspunkten und Umwandlungswärmen konnte eine umfassende Theorie von Bariumtitanat aufgestellt werden. Die Basis der Betrachtungen ist die Berechnung der Freien Enthalpie des Materials aus der Polarisierung. Eine detaillierte Beschreibung und die Herleitung der wichtigsten Gleichungen ist in Y. Xu [33] und im Anhang enthalten.

Auf der Grundlage der Arbeiten von Isupov [98], Wersing [68], Halemane et al. [99, 100], Amin et al. [64, 101] und Haun et al. [102-107] ist es heute möglich, auch das System PZT zu beschreiben und das vollständige Temperatur-Zusammensetzungs-Phasendiagramm dieses Mischkristallsystems zu berechnen. Bei der Vorhersage der Materialeigenschaften von PZT-Keramiken muß jedoch beachtet werden, daß die Theorie zunächst nur für Einkristalle gilt und z. B. Keramikeigenschaften und Domänenprozesse nicht berücksichtigt werden können. Dieses Materialverhalten muß nachträglich aus den über die Devonshire-Theorie ermittelten Einkristalleigenschaften berechnet werden [68].

Bei der Anwendung der Devonshire-Theorie auf das System PZT ergeben sich einige spezielle Problemstellungen: Die morphotrope Phasengrenze ist nach der Theorie eine Umwandlung der rhomboedrischen in die tetragonale Phase über eine orthorhombische Zwischenphase. Durch die Anpassung der entsprechenden Koeffizienten kann diese orthorhombische Phase "destabilisiert" werden und erscheint somit nicht im berechneten Phasendiagramm [101]. Möglicher-

weise gibt die erst vor kurzem von Noheda et al. [37] entdeckte monokline Phase im Bereich der MPG hier neue Ansatzpunkte.

Eine weitere Diskrepanz zwischen der für Einkristalle entwickelten Theorie und den experimentellen Befunden an Keramiken ist die Koexistenz von rhomboedrischer und tetragonaler Phase über einen Zusammensetzungsbereich, die über die Devonshire-Theorie nicht modelliert werden kann [101]. Die MPG ergibt sich aus der Theorie immer als scharfe definierte Grenze. In der Literatur werden verschiedene Ursachen dieser Koexistenz diskutiert, die in Kap. 2.2.3 dargestellt sind.

Eindeutige Grenzen hat die Devonshire-Theorie bei der Erklärung von Einflüssen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen. Dieses Verhalten kann nur aus ab-initio-Berechnungen über die Methode der "Low-Density-Approximation" erklärt werden [39].

Trotz der hier beschriebenen Probleme bei der Anwendung der Devonshire-Theorie auf keramische Materialien und Mischkristallsysteme ist die Theorie ein wichtiges Werkzeug für die Vorhersage und Beschreibung einiger Materialparameter und Phänomene. So können z.B. die Auswirkungen elektrischer Felder [108] und mechanischer Randbedingungen [42, 109] mit Hilfe der Devonshire-Theorie erklärt werden.

#### 2.5.1 Berechnung von Phasendiagrammen anhand der Devonshire-Theorie

Wie oben erwähnt, wird über die Devonshire-Theorie die Freie Enthalpie des Materials in Abhängigkeit der Polarisation bestimmt. Da die analytischen Zusammenhänge nicht bekannt sind, werden Näherungsgleichungen in Form von Polynomen mit der Polarisation als freie Variable aufgestellt. Die in diesen Polynomen enthaltenen Koeffizienten stellen den Zusammenhang zu experimentell bestimmbar Größen her. Diese Größen sind die Curietemperatur, die Curiekonstante, Elektrostriktionskoeffizienten, Rotostriktionskoeffizienten, Temperatur und im Fall PZT das Zr/Ti-Verhältnis. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen der einzelnen Phasen werden durch den Polarisationsvektor wiedergegeben. Ein Polarisationsvektor mit einer Komponente ausschließlich in z-Richtung entspricht der tetragonalen Phase, gleiche Komponenten in allen drei Raumrichtungen der rhomboedrischen Phase.

Die Bestimmung der Phasengrenzen beruht auf dem Prinzip, daß koexistierende Phasen die gleiche Freie Enthalpie besitzen müssen. Nach dieser Methode und auf der Basis experimenteller Daten, die an Sol-Gel-Keramiken bestimmt wurden [102], berechneten Amin et al. [101] das vollständige Phasendiagramm von PZT. Durch die Einbeziehung der Verkipfung der Sauerstoffoktaeder bei der rhomboedrischen Tieftemperaturphase in die Berechnungen [99, 100] ist es möglich, auch das Stabilitätsfeld dieser Phase richtig wiederzugeben.

In die Devonshire-Theorie können mechanische Randbedingungen einbezogen werden. Die Gleichungen basieren in diesem Fall nicht nur auf der Polarisation des Materials sondern auch auf mechanischen Spannungen als freier Variable. Dabei muß eine Wechselwirkung zwischen Polarisation und mechanischer Spannung bzw. Dehnung berücksichtigt werden. Diese Wech-

selwirkung ist die bei allen Dielektrika unter Einwirkung eines elektrischen Feldes auftretende Dehnung, die Elektrostriktion. Quantitativ wird der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld, bzw. der durch das Feld erzeugten Polarisation durch den Elektrostriktionskoeffizienten  $Q$  beschrieben. Der Elektrostriktionskoeffizient ist ein vierstufiger Tensor, dessen Komponenten sich aus Symmetriegründen auf drei unabhängige Werte reduzieren:  $Q_{11}$ ,  $Q_{12}$  und  $Q_{44}$ . Für die Berechnung der Eigenschaften von PZT nach der Devonshire-Theorie ist die genaue Kenntnis dieser Koeffizienten erforderlich, die nur am Einkristall bestimmt werden können. Aus Mangel an PZT-Einkristallen hinreichender Qualität muß hier auf Messungen der Elektrostriktionskoeffizienten an Keramiken zurückgegriffen werden. Aus diesen Materialparametern kann auf die Einkristalldaten zurückgerechnet werden. Eine solche Bestimmung der Elektrostriktionskoeffizienten für das System PZT wurde von Haun et al. [110] durchgeführt. Auf diesen Daten und den oben erwähnten Vorarbeiten basiert die Berechnung des PZT-Phasendiagramms und eines vollständigen Datensatzes für die Materialparameter von Haun et al. [103-107].

In der Literatur sind einige Versuche dokumentiert, mit dieser Methode das PZT-Phasendiagramm unter hydrostatischem Druck zu berechnen [42, 97, 109]. Das von Yamamoto et al. [42] berechnete Phasendiagramm (Abb. 12) zeigt eine Erniedrigung der Curietemperatur unter

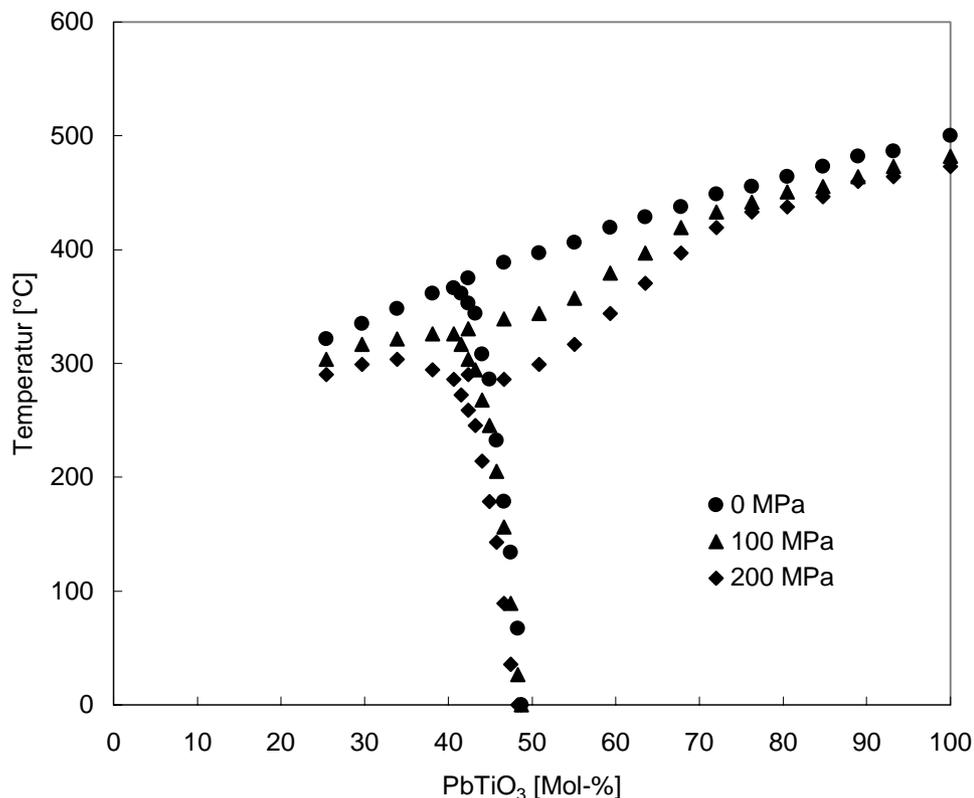


Abbildung 12: Nach der Devonshire-Theorie berechnetes Phasendiagramm für PZT in Abhängigkeit von hydrostatischem Druck. (nach [42])

---

hydrostatischem Druck. Die morphotrope Phasengrenze ist bei niedrigen Temperaturen kaum beeinflusst, bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Grenze in Richtung von zirkoniumreicheren Zusammensetzungen. Nach Berechnungen von Amin et al. [97] ist die MPG bei höheren Drücken auch bei Raumtemperatur signifikant, um etwa 5 Mol-%, in den zirkoniumreichen Bereich verschoben



### 3 Experimentelle Durchführung

Die Korngrößenabhängigen Eigenschaften von PZT sind besonders in den Fällen interessant, bei denen Kompromisse in der Prozeßführung erforderlich sind, um Substrate zu schonen oder bestimmte Probengeometrien zu ermöglichen. Ein solcher Prozeß ist zum Beispiel die Herstellung von dünnen keramischen PZT-Fasern über das Sol-Gel-Verfahren, der am Fraunhofer-ISC entwickelt wurde. Der Herstellungsprozeß umfaßt die Synthese der Spinnsole, den Spinnvorgang, Trocknung und Pyrolyse und die Sinterung der Grünkörper.

Um die Einflüsse kleiner Korngrößen auf die Eigenschaften von PZT-Keramiken zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Modellproben in Tablettenform mit verschiedenen Zusammensetzungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze hergestellt. Da besonders bei dotiertem PZT kleine Korngrößen zu erwarten sind (siehe Kap. 2.3.3), wurde Neodym-dotiertes Material mit der Zusammensetzung  $\text{Pb}_{1,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (mit  $0,56 \leq x \leq 0,44$ ; Einwaage) untersucht. Die Prozeßbedingungen für die Herstellung dieser Proben wurden weitgehend aus der Fasersynthese übernommen. Auf den Spinnvorgang wurde verzichtet, statt dessen erfolgte die Weiterverarbeitung des aus dem Sol-Gel-Prozeß erhaltenen Pulvers mit üblichen Methoden (Binderzusatz, Verpressen) zu keramischen Tabletten. An diesen Proben wurden verschiedene Messungen zur Gefüge- und Strukturuntersuchung sowie zur Bestimmung der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften durchgeführt.

#### 3.1 Sol-Synthese

Die Herstellungsmethode der Sole basiert auf dem gängigen Alkoxidverfahren [111, 112], unterscheidet sich aber in einem Prozeßschritt von den herkömmlichen Methoden. Glaubitt et al. modifizierten die Syntheseroute [11]. Der zusätzlich eingeführte und entscheidende Schritt ist dabei die kontrollierte Kondensation der Metallalkoholate nach der vorangegangenen Carboxylierung der Alkoholate.

Für die Herstellung der Sole werden zunächst Zirkoniumpropylat und Titanethylat in den für das gewünschte Zr/Ti-Verhältnis der Keramik erforderlichen Anteilen gemischt. Danach erfolgt die oben erwähnte Carboxylierung. Mit einer Kombination aus Capronsäure und Propionsäure erreicht man hier die optimalen Ergebnisse. Die Hydrolyse erfolgt nach 30 Minuten durch die Zugabe von Wasser. Nach der Hydrolyse der carboxylierten Alkoholate werden die erforderlichen Mengen Bleioxid und Neodymacetat zugegeben. Danach wird das Gemisch bei 120 °C 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird der Ansatz auf einen Feststoffgehalt von 60 bis 62 Masse-% eingengt. Man erhält auf diesem Weg ein bei Raumtemperatur festes Granulat, das unter Kontrolle der Luftfeuchtigkeit für einige Wochen gelagert werden kann.

## 3.2 Trocknung und Pyrolyse

Um mit dem Modellsystem Keramiktablettens möglichst nah am Herstellungsprozeß für PZT-Fasern zu bleiben, wurden die von Watzka et al. dafür entwickelten Trocknungs- und Pyrolysebedingungen [16] beibehalten.

### 3.2.1 Trocknung der Vorstufen

Vor der Pyrolyse der organischen Verbindungen muß das Material einen Trocknungsprozeß durchlaufen. Die Trocknungsdauer beträgt insgesamt zwei Wochen, davon wird eine Woche bei einer Temperatur von 50 °C und die zweite Woche bei 110 °C getrocknet. Die Trocknung erfolgt an Luft.

### 3.2.2 Pyrolyse der organischen Anteile

Der hohe Anteil an organischen Verbindungen in dem getrockneten Ausgangsmaterial von fast 40 Masse-% muß vor der Sinterung entfernt werden. Die Gelpulver werden getempert, um die organischen Verbindungen zu zersetzen. Von Watzka et. al. [16] wurde ein zweistufiger thermischer Prozeß entwickelt. Im ersten Schritt wird das getrocknete Granulat im Stickstoffstrom in 12 h auf 300 °C aufgeheizt. Das Material wird anschließend an Luft in 12 h auf 600 °C erhitzt.

## 3.3 Herstellung der Grünkörper

Die pyrolysierten kristallinen Pulver wurden in einem Handmörser weiter zerkleinert und mit einem Binder auf PVA-Basis und Wasser versetzt. Nach Trocknung des Binders bei 90 °C für 8 h und erneutem Mörsern wurde das Pulver bei Raumtemperatur uniaxial zu Tabletten verpreßt. Der Durchmesser der Grünproben betrug 13 mm, die Tablettendicke etwa 1 mm. Der Binderausbrand erfolgte in einem Muffelofen (Haereus, Hanau) bei einer Maximaltemperatur von 500 °C.

## 3.4 Sinterprozeß

Bei der Sinterung von PZT ist im allgemeinen zu beachten, daß das Material bei den erforderlichen Temperaturen einen nicht zu vernachlässigenden PbO-Dampfdruck entwickelt [113]. Es ist daher üblich, mit PbO-Überschüssen im Versatz und einer Puffersubstanz im Reaktionsraum zu arbeiten. Die Verdampfung von PbO steigt mit der Prozeßtemperatur und der Prozeßzeit. Die Sinterung der mit einem Pb-Überschuß von 2 Mol-% versetzten PNdZT-Keramiken erfolgte daher in dicht schließenden Aluminiumoxidkästen mit den Abmessungen von 75 mm x 50 mm x 36 mm (Alsint 99,7 Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co.KG, Berlin).

Pro Sinterung wurden 3 g eines Pufferpulvers eingesetzt. Als optimal für PNdZT hat sich eine Mischung aus  $\text{PbZrO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  im Massenverhältnis 92/8 herausgestellt [67, 114, 115].

Die Grünproben wurden auf einer Zirkonoxid-Lochfolie plaziert, um den direkten Kontakt mit dem Puffergemisch oder der Aluminiumoxidwandung zu verhindern. Die Sinteranordnung ist in Abb. 13 schematisch dargestellt.

Für die Einstellung verschiedener Endkorngrößen der PNdZT-Keramiken wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1100 °C für 5 h in einem Muffelofen (Heraeus, Hanau) getempert. Die Aufheizrate betrug 6 K/min, die Abkühlung erfolgte ungeregelt entsprechend der Ofencharakteristik.

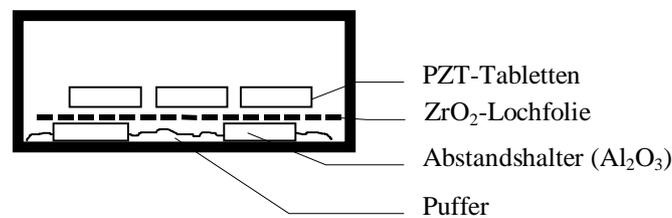


Abbildung 13: Anordnung zum Sintern der PNdZT-Keramiken

### 3.5 Gefügeanalyse

An den gesinterten keramischen Tabletten wurden Untersuchungen zur Gefügeausbildung durchgeführt. Diese Untersuchungen umfaßten die Bestimmung der Porosität und der Gesamtdichte, die Analyse der mittleren Korngröße und der Domänenkonfiguration.

#### 3.5.1 Dichtebestimmung

Die Dichte der Keramik wurde nach zwei verschiedenen Verfahren ermittelt: über optische Untersuchungen mit der Rasterelektronenmikroskopie und die Messung der Rohdichte nach dem Archimedes-Verfahren.

Für die optischen Untersuchungen wurden Bruchstücke der Tabletten in ein Epoxidharz (Epo-fix, Struers GmbH, Düsseldorf) eingebettet. Das Schleifen und Polieren der vergossenen Proben erfolgte auf einer halbautomatischen Poliermaschine (Pedemat, Struers GmbH). Zum Anschleifen der Oberfläche wurden SiC-Papiere und für die anschließende Politur eine Diamant-Suspension (0,25 µm) eingesetzt. Nach dieser Bearbeitung liegt ein Probenquerschnitt vor, an dem an Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Hitachi S800, Japan) der Flächenanteil der Poren bestimmt werden kann. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit dem Bildverarbeitungsprogramm ImageC (Imtronic GmbH, Berlin). Pro Probe wurden je nach Porenanteil und -struktur 500 bis 1000 Objekte ausgewertet.

Die Bestimmung der Gesamtdichte der keramischen Tabletten wurde über das Auftriebsverfahren nach Archimedes durchgeführt. Für die Messungen wurde ein Aufsatz der Firma Sartorius AG, Göttingen verwendet. Die Messungen erfolgten an epoxidharzinfilierten Proben. Bei der Rückrechnung der Rohdichte der Keramik wurde vorausgesetzt (und durch optische Untersuchungen bestätigt), daß bei niedrigen Sintertemperaturen fast ausschließlich offene Poren vorliegen, die vollständig mit Harz gefüllt sind. Bei nahezu dichtgesinterten Proben tritt bei der Rückrechnung ein systematische Fehler in der Größenordnung von wenigen Prozenten durch nicht infiltrierte Poren auf.

### 3.5.2 Korngrößenanalyse

Den Ätzverfahren zum Hervorheben von Korngrenzen sind bei sehr feinkörnigen, porösen Gefügen Grenzen gesetzt. Die Korrosion erfolgt nicht mehr selektiv an den Korngrenzen, so daß die erhaltenen Bilder nicht automatisch auswertbar sind. Die Korngröße wurde daher an den unbehandelten Oberflächen der Keramiktabletten bestimmt. Um sicherzustellen, daß diese Untersuchungen repräsentativ für die gesamte Probe sind, wurde exemplarisch ein Vergleich von Korngröße im inneren Bereich der Tablette und an der Probenoberfläche durchgeführt.

Die REM-Aufnahmen der Tablettenoberflächen wurden mit dem Linienschnittverfahren (ImageC, Imtronic GmbH, Berlin) ausgewertet. Die erhaltenen Sehnenlängen wurden unter Annahme des Kugelmodells für die Schnittlinienverteilung stereologisch transformiert.

### 3.5.3 Untersuchung der Domänenkonfiguration

Die Ausbildung der Domänen in den PNdZT-Keramiken wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Nach Behandlung der polierten Anschlüsse mit einem geeigneten Ätzmittel sind die Domänenstrukturen als Relief sichtbar. Als Ätzmittel wurde ein Gemisch aus 7,5 %-iger Salpetersäure und 0,006 %-iger Flußsäure in wässriger Lösung verwendet. Die erforderlichen Ätzzeiten variieren mit der mittleren Korngröße und Porosität und lagen zwischen 10 s und 30 s.

## 3.6 Strukturverfeinerung

Die Röntgenbeugungsdiagramme zur Strukturverfeinerung wurden sowohl an den unbehandelten gesinterten Proben als auch an gemörsertem Material aufgenommen. Auf eine mechanische Nachbehandlung wie Abschleifen der Oberfläche oder Mörsern wurde für die erste Meßreihe verzichtet, um Artefakte wie Texturen oder eine Veränderung mechanischer Spannungsfelder zu vermeiden [21]. Aufgrund der geringen Eindringtiefe von 3-4  $\mu\text{m}$  [116] der Röntgenstrahlen in PZT stammen die Informationen über die Struktur aus einem oberflächennahen Bereich. Diese Zone enthält jedoch mehrere Lagen von Körnern, so daß auch Bereiche erfaßt werden, die dem Inneren der Keramik ähnlich sind. Diese Messungen wurden an einem Pulverdiffraktometer (D5005, Siemens, München) durchgeführt, das zur Kompensation von

Oberflächenrauigkeiten mit einem Göbelspiegel ausgestattet ist [117]. Die Meßparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Meßaufbau Pulverdiffraktometrie (Siemens D5005)

Blenden primärseitig:	1 mm / Göbelspiegel / 0,2 mm
Blenden sekundärseitig:	Antistreuablende V3 / Sollerblende 2° / Detektorblende 0,2 mm
Meßparameter:	Schrittweite: 0,02 °, Meßzeit: 8 s

Die Beugungsaufnahmen an den gemörsterten Proben wurden mit einem Pulverdiffraktometer (PW1710) der Firma Philips (Hamburg) aufgenommen. Dieses Gerät ist mit einer variablen Divergenzblende und einem Sekundärmonochromator ausgestattet. Die Schrittweite betrug 0,02 °, die Meßzeit 1 s.

Die Meßdaten wurden mit dem Programm "Topas" (Bruker AXS, Karlsruhe) ausgewertet. Dieses Programm basiert auf dem Rietveld-Verfahren [118] zur Strukturverfeinerung und arbeitet nach der sogenannten Fundamentalparametermethode. Bei diesem Verfahren wird aus der bekannten Gerätekonfiguration die instrumentenspezifische Linienverbreiterung berechnet und bei der Analyse der Beugungsdiagramme berücksichtigt. Es können so zusätzliche Informationen über Kristallitgrößen, Verspannungen der Kristallite und Defekte gewonnen werden [119, 120].

Ist die Gerätekonfiguration nicht bekannt, oder stehen keine Funktionen für die Berechnung des Instrumentenprofils zur Verfügung, kann die instrumentelle Linienverbreiterung anhand eines Standards bestimmt und dieser Datensatz anstelle der Fundamentalparameter verwendet werden [121].

Da für den Einfluß eines Göbelspiegels auf das Instrumentenprofil derzeit noch keine Funktionen angegeben werden können, wurde zunächst die instrumentelle Linienverbreiterung anhand eines LaB<sub>6</sub>-Standards (NIST, USA) bestimmt. Auf der Basis dieser Daten wurden die Strukturverfeinerungen durchgeführt. Die Entkopplung von instrumenteller und probenbedingter Linienverbreiterung im Programm "Topas" gestatten die gleichzeitige Berechnung des quantitativen Phasenbestands, der Gitterparameter und Spannungszustände in den Kristalliten.

### 3.7 Elektrische Charakterisierung

#### 3.7.1 Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

An den keramischen Tabletten wurde die Dielektrizitätskonstante im ungepolten Zustand bestimmt. Dafür wurden die Keramiken mit einem Zweikomponentenharz (Araldit 2020, Vantico GmbH, Wehr, Deutschland) infiltriert. Diese "Komposite" wurden planparallel geschliffen, poliert und beidseitig mit einer gesputterten Goldschicht elektrodiert.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte über Kapazitätsmessungen mit einer Impedanzmeßbrücke (HP4194A, Hewlett-Packard, USA). Die Messungen wurden bei Meßfrequenzen von 1, 10, 100 und 1000 kHz durchgeführt. Da es sich bei allen untersuchten Keramiken um poröses Material handelt, wurde die an den Proben bestimmte Dielektrizitätskonstante anhand der gemessenen Rohdichte nach der vereinfachten Formel nach Bruggemann [122, 123] rückgerechnet

$$\epsilon_r = \epsilon_{r(\text{gemessen})} / (1 - (3 \cdot p/2)) \quad (1)$$

mit:  $\epsilon_r$  = relative Dielektrizitätskonstante der Keramik (rückgerechnet)

$\epsilon_{r(\text{gemessen})}$  = effektive relative Dielektrizitätskonstante des Komposits

p = Porosität (bestimmt aus der nach der Auftriebsmethode ermittelten Rohdichte)

### 3.7.2 Ferroelektrische Eigenschaften

Die ferroelektrischen Eigenschaften wurden an den für die dielektrischen Messungen verwendeten harzinfiltierten Proben durchgeführt. Die Aufnahme der Polarisations-Feldstärke-Hysterese erfolgte über ein Vierkanal-Oszilloskop TDS460, (Tektronix Inc., USA), und einen I-U-Wandler (Eigenbau ISC Würzburg). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an Luft, mit einer Wechselspannungsfrequenz von 5 Hz (Frequenzgenerator PM5138A, Fluke Corporation, USA). Die Maximalspannung wurde schrittweise um 500 V bis auf maximal 4500 V erhöht (Hochspannungsverstärker P0610, Trek Inc., USA).

Die aus den Hysteresekurven bestimmte remanente Polarisation wurde nach der Formel [123] rückgerechnet:

$$P_r = P_{r(\text{gemessen})} / (1 - (3 \cdot p/2)) \quad (2)$$

mit:  $P_r$  = remanente Polarisation der Keramik (rückgerechnet)

$P_{r(\text{gemessen})}$  = effektive remanente Polarisation des Komposits

p = Porosität (bestimmt aus der nach der Auftriebsmethode ermittelten Rohdichte)

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Chemische Zusammensetzung und qualitativer Phasenbestand

Untersuchungen zur Stabilität der verschiedenen im System  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  auftretenden Phasen setzen Probenmaterial definierter Zusammensetzung, gute chemische Homogenität und Phasenreinheit voraus. Wie in Kap. 2.2.3 erläutert, führen Inhomogenitäten in der Zirkon-Titan-Verteilung zu Veränderungen des Koexistenzbereiches der rhomboedrischen und tetragonalen Phase an der morphotropen Phasengrenze.

#### 4.1.1 Zusammensetzung

Die Übereinstimmung zwischen Einwaage und chemischer Zusammensetzung der pyrolysierten organikfreien Grünproben wurde stichpunktartig an drei Proben anhand von Röntgenfluoreszenzanalysen getestet. Die Abweichungen liegen im Bereich von 0,2 Mol-%. Für die Einordnung der Datenpunkte wurde daher die Einwaage verwendet.

#### 4.1.2 Qualitativer Phasenbestand

An den gesinterten keramischen Tabletten wurden, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß einige der Messungen neben den PNdZT-Phasen einen geringen Anteil an  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  aufweisen (Abb. 14). Diese Bleioxidphase entsteht nach [124] nur unter hohen Sauerstoff-Drücken. Untersuchungen von

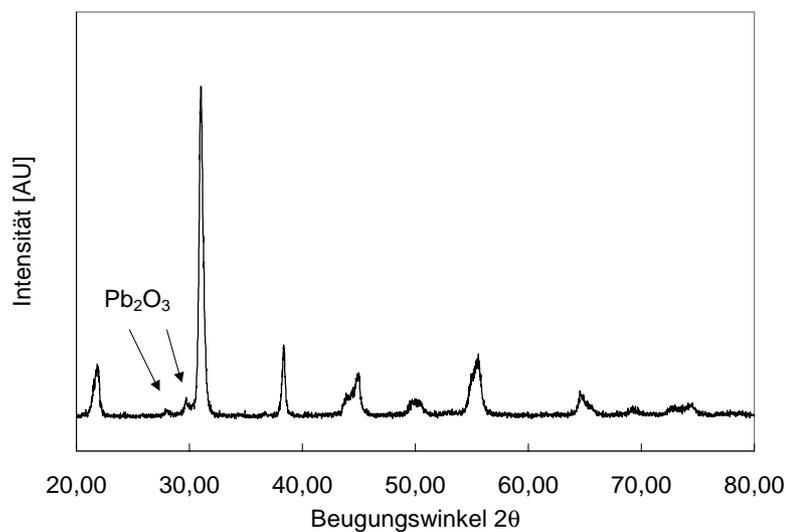


Abbildung 14: Pulverbeugungsdiagramm einer PNdZT-Keramik. Die nicht gekennzeichneten Reflexe gehören zu den PNdZT-Phasen.

Deb et al. [125] zeigten jedoch, daß  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  bei der thermischen Zersetzung von bleihaltigen organischen Verbindungen unter stehender Luftatmosphäre entstehen kann.

Vergleichende Messungen an den für die elektrischen Messungen anpolierten Keramiktabletten zeigten, daß diese Nebenphase ausschließlich an der Probenoberfläche vorliegt.

Die Oberfläche der Proben wurde vor der Röntgen-Messung nicht abgeschliffen, um keine Texturen oder veränderte mechanische Randbedingungen zu erzeugen [70, 116], so daß das Bleioxid daher als Nebenphase im Beugungsdiagramm erscheint. Auf den Phasenbestand rhomboedrisch-tetragonal und auf die Kristallstruktur der PNdZT-Phasen hat diese Nebenphase jedoch keinen Einfluß. Bei der Rietveld-Analyse der Beugungsdiagramme wurden die Bereiche mit den  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ -Reflexen aus der Berechnung ausgeschlossen.

#### 4.1.3 Homogenität

Bei der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal im System PZT handelt es sich um einen zusammensetzungsabhängigen Phasenübergang. Fluktuationen im Zr/Ti-Verhältnis können sich deutlich auf diese Phasengrenze, besonders auf den Koexistenzbereich beider Phasen auswirken. Aus diesem Grund muß bei der Bewertung von Experimenten der Herstellungsprozeß der untersuchten Keramiken berücksichtigt werden.

Es ist bekannt, daß die Verwendung des konventionellen Mischoxidverfahrens zu erheblichen chemischen Inhomogenitäten führen kann [40]. Die Ursache dafür ist ein Unterschied in den Bildungsenthalpien von  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  aus den Oxiden [126]. Auch bei guter molekularer Durchmischung der Edukte, wie sie für Sol-Gel-Verfahren postuliert wird, ist eine Veränderung der Bildungsenthalpie von PZT in Abhängigkeit des Zr/Ti-Verhältnisses feststellbar [127]. Aus den Untersuchungen von Merkle und Bertagnolli [127] wird jedoch deutlich, daß die Vororganisation der Zr/Ti- $\text{O}_6$ -Oktaeder und die Bildung von Zr-O-Ti-Bindungen entscheidenden Einfluß auf die Keimbildung und damit die Kristallisation der Perowskitphase hat. So liegt nach den Autoren die Aktivierungsenergie für die Kristallisation von PZT aus den untersuchten organischen Vorstufen niedriger als erwartet. Aus diesem Grund ist eine detaillierte Betrachtung der bei Sol-Gel-Synthesen ablaufenden Vorgänge erforderlich.

Die Homogenität der Vorstufen hängt von kinetischen Faktoren ab, so daß eine Mischung der Komponenten auf molekularer Ebene in vielen Fällen nicht vorliegt [128]. Untersuchungen von Zwischenprodukten aus Alkoholatverfahren zeigen Stöchiometrieabweichungen von der Einwaage, was ein deutlicher Hinweis auf Inhomogenitäten in den Vorstufen ist [129-131]. Bei der Synthese von PZT kann dies zu unvollständigem Einbau der Bleikomponente und zu Fluktuationen im Zr/Ti-Verhältnis führen. Ursache dafür ist die bevorzugte Homokondensation der nichthydrolisierten Vorstufen. Es bilden sich im Verlauf der Reaktion Komplexe, deren Bausteine über verbrückende Ethoxygruppen und Acetatgruppen verknüpft sind. Obwohl diese verbrückenden Gruppen auftreten, führen diese nicht zu einer Verknüpfung von

Zirkon- und Titanatomen. Eine Homogenität auf molekularer Ebene liegt demnach nicht vor [130].

Ausgehend von der bekannten katalytischen Wirkung organischer Säuren auf die Hydrolyse und Kondensation von metallorganischen Verbindungen wurde das für die Synthese von PZT übliche Alkoholatverfahren von Glaubitt et al. [132] modifiziert. Ziel war die Kontrolle der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion und die Herstellung spinnfähiger Vorstufen für die PZT-Fasersynthese durch die Carboxylierung der Alkoholate vor der Hydrolyse. Neben der Spinnfähigkeit der Vorstufen, die die Synthese von dünnen PZT-Fasern ermöglicht, wurde gleichzeitig die Homogenität bezüglich der Zr/Ti-Verteilung entscheidend verbessert. Anhand von EXAFS-Analysen konnte nachgewiesen werden, daß bei der Carboxylierung einer Mischung aus Titan- und Zirkonpropoxid mit Essigsäure bevorzugt Zr-O-Ti-Bindungen ausgebildet werden [133].

Das für die Herstellung der hier untersuchten Proben verwendete Verfahren stellt also beim derzeitigen Kenntnisstand das Optimum bezüglich der Zr/Ti-Homogenität dar. Eine trotz der Vororganisation durch die Enthalpieunterschiede hervorgerufene Fluktuation im Zr/Ti-Verhältnis sollte sich auf alle Proben gleichermaßen auswirken, so daß die Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet bleibt.

## 4.2 Gefügeuntersuchungen

Ziel der in Kap. 3.4 beschriebenen Sinterexperimente war die Synthese von geeigneten Probekörpern, an denen die Korngrößenabhängigkeit verschiedener Materialeigenschaften, besonders die der Lage der morphotropen Phasengrenze, gezeigt werden kann. Die gesinterten Keramiken wurden daher zunächst auf ihre Korngröße und Porosität untersucht und anhand dieser Ergebnisse erfolgte die Zusammenstellung der Probenreihen für die strukturelle und dielektrische Charakterisierung.

### 4.2.1 Dichte

Für die Bestimmung der Dichte wurden zwei Methoden eingesetzt: die Rasterelektronenmikroskopie und die Auftriebsmethode nach Archimedes.

Die REM-Aufnahmen der bei 900 °C gesinterten Proben zeigen offene, kanalartige Poren mit einem Durchmesser von etwa 200 nm, die untereinander zu einem Netzwerk verbunden sind (Abb. 15). Mit zunehmender Sintertemperatur bilden sich isolierte Poren, der Porenanteil sinkt auf wenige Vol-% (Abb. 16).

Die anhand von REM-Aufnahmen aus dem Porenanteil ermittelten Dichten zeigen deutlich den zu erwartenden Anstieg mit zunehmender Sintertemperatur (siehe Abb. 17). Bei niedrigen Sintertemperaturen weist die Keramik einen Porenanteil von etwa 30 % auf, mit steigender

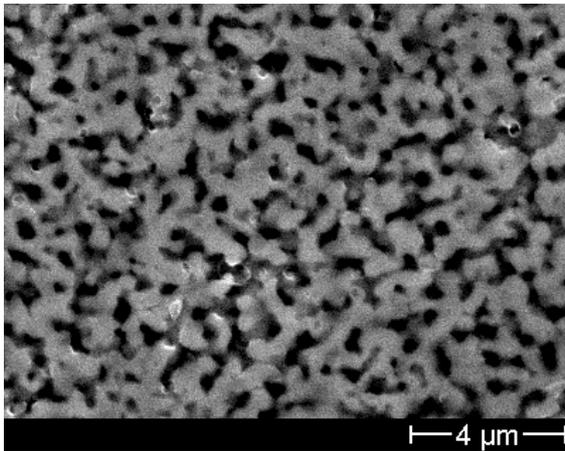


Abbildung 15: Feinkörnige PNdZT-Keramik, Sinter-  
temperatur 900 °C, ungeätzter Anschliff, Die dunklen  
Bereiche sind mit Harz verfüllte Porenkanäle.

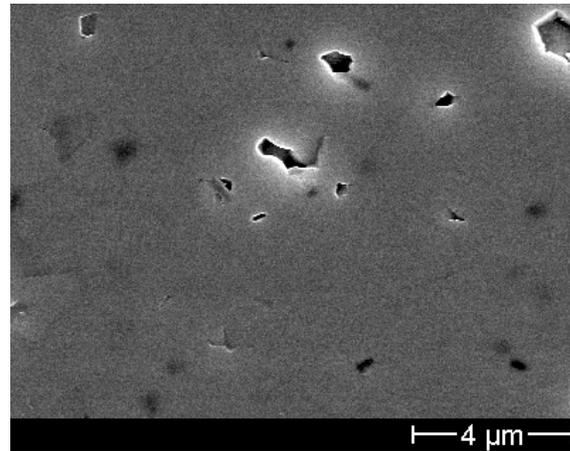


Abbildung 16: Grobkörnige PNdZT-Keramik, Sin-  
tertemperatur 1100 °C

Temperatur erhöht sich die Dichte bis auf 95 % th.D. Eine eindeutige Abhängigkeit des Verdichtungsverhaltens vom Zr/Ti-Gehalt der Proben konnte nicht beobachtet werden.

Zu beachten ist die sehr starke Streuung der Porosität bei einer Sintertemperatur von 1000 °C, die bei höheren Sintertemperaturen nicht mehr zu beobachten ist. Aus der Literatur [26, 74] ist bekannt, daß das Sintermaximum von PZT-Keramiken in einem Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1100 °C liegt. Die große Streuung kann darauf zurückzuführen zu sein, daß der Sinterprozeß hier bei einer maximalen Sinterrate unterbrochen wurde. Kleinere Schwankungen in den Prozeßbedingungen scheinen sich in diesem Bereich sehr stark auf die Gefügeentwicklung auszuwirken.

Im Unterschied dazu nehmen die nach der Auftriebsmethode bestimmten Rohdichten mit Erhöhung der Sintertemperatur nur geringfügig zu und bleiben weit unter den optisch bestimmten Werten. Diese Diskrepanz läßt sich durch die unterschiedlichen eingesetzten Methoden erklären. Am REM werden jeweils nur sehr kleine Probenbereiche untersucht. Mit der Archimedes-Methode wird dagegen die Dichte der gesamten Probe erfaßt. Treten im untersuchten Material größere Inhomogenitäten auf, kann das für die beiden Verfahren Abweichungen in den Meßergebnissen zur Folge haben.

An größeren Bildausschnitten der polierten Anschliffe wird deutlich, daß bei den hier untersuchten Materialien tatsächlich solche erheblichen Inhomogenitäten auftreten. Die Keramikta-  
bletten bestehen aus einem Agglomerat von größeren Bruchstücken, die nur an wenigen Kontaktstellen miteinander versintern (Abb. 18). Diese besondere Struktur der Probekörper resultiert aus dem zwischen Sol-Gel- und Keramiktechnologie angesiedelten Herstellungsprozeß. Die Bruchstücke sind ehemalige Gelbruchstücke, die (vor allem bei höheren Sinter-  
temperaturen) in sich stark sintern. Die Sinteraktivität zwischen diesen Bruchstücken ist stark vermindert, so daß auch bei hohen Sintertemperaturen noch ein erheblicher Anteil an Zwi-

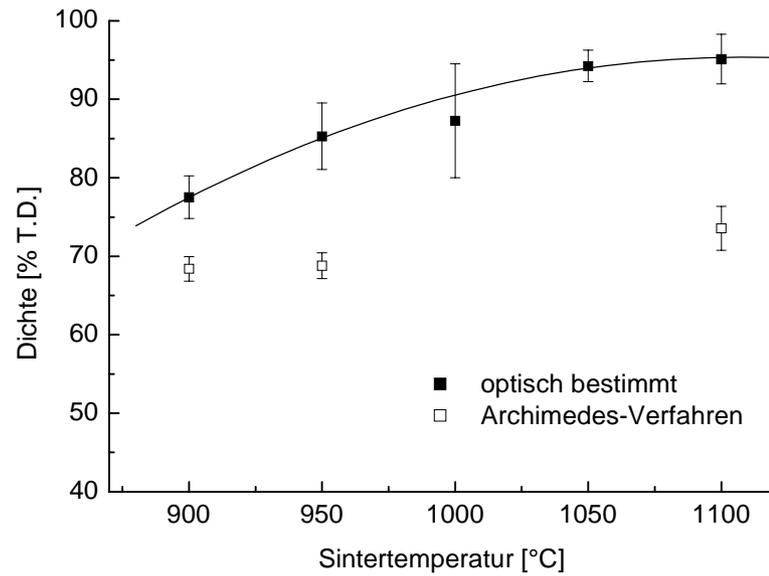


Abbildung 17: Enddichten der gesinterten PNdZT-Keramiken, gemittelt über alle Zr/Ti-Variationen, Haltezeit 5h

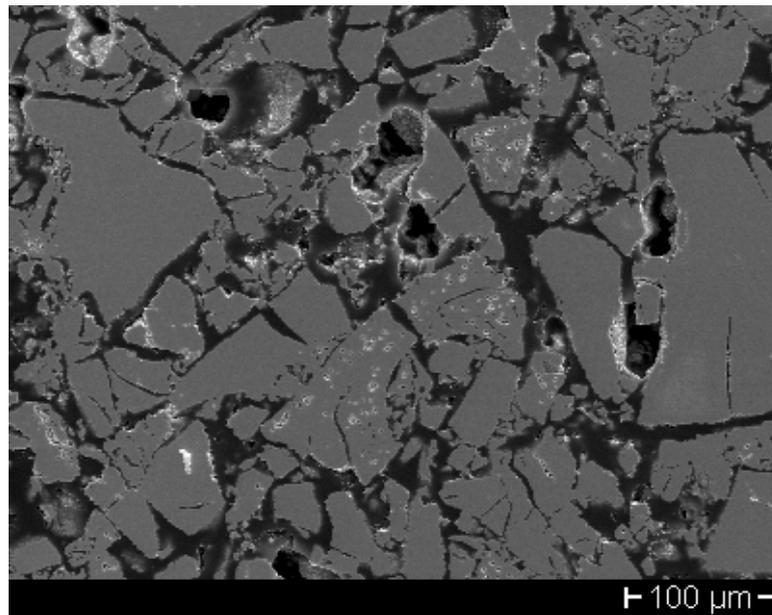


Abbildung 18: Polierter Anschliff einer PNdZT-Keramik (Übersicht), Sintertemperatur 1100 °C, Haltezeit 5 h. Die hellen Bereiche sind gesinterte Gelbruchstücke, die dunklen Bereiche sind mit Harz gefüllte Zwischenräume.

schenräumen und damit "Poren" vorliegt. Die Größe und Packungsdichte der Bruchstücke hängt vom Zerkleinerungsgrad der pyrolysierten Gele ab und bestimmt weitgehend die Enddichte der Keramik.

Die Bildausschnitte für die optische Untersuchung am REM wurden nun so gewählt, daß jeweils nur die Bruchstücke erfaßt werden. Die so bestimmten Werte für die Dichte beschreiben also die eigentliche Keramik und sind damit wichtig für die Zusammenhänge zwischen Sinter Temperatur, Dichte und strukturellen Eigenschaften. Für die Einordnung der Proben in die Vergleichsreihen wurde daher dieser am REM bestimmte Porositätswert verwendet.

Die über das Auftriebsverfahren ermittelte Dichte erfaßt die gesamte Probe und repräsentiert zusätzlich die Packungsdichte der Bruchstücke. Die Rohdichte der Tabletten, die nach der Harzinfiltration (siehe Kap. 3.5) als ein Kompositmaterial aufzufassen sind, hat einen wesentlichen Einfluß auf die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften des Materials und muß daher in die Berechnung dieser Materialdaten einbezogen werden (siehe Kap. 3.7). Eine Besonderheit bei den hier untersuchten Proben, besteht darin, daß das Material aus präparativen Gründen nur nach der Infiltration mit einem Epoxidharz gemessen werden konnte. Daraus ergibt sich für die bei hohen Temperaturen gesinterten Proben ein systematischer Fehler bei der Dichtebestimmung. Geschlossene Poren werden nicht infiltriert, so daß die wahre Porosität etwas niedriger liegt als gemessen.

#### 4.2.2 Korngröße

Die PNdZT-Keramiken wurden in einem Temperaturintervall von 900 °C bis 1100 °C gesintert und zeigen entsprechend diesen Sinter Temperaturen Korngrößen zwischen etwa 300 nm und 1,5 µm. Die Korngrößen wurden, da besonders bei feinkörnigem Material die Ätzmethode nicht anwendbar ist, an der Oberfläche der gesinterten Gelbruchstücke bestimmt. Diese Oberflächen erscheinen häufig, trotz hoher Porenanteile im Innern der Bruchstücke dicht. (Abb. 19 und 20) Bei der Pyrolyse und der nachfolgenden Sinterung bildet sich eine Haut, die

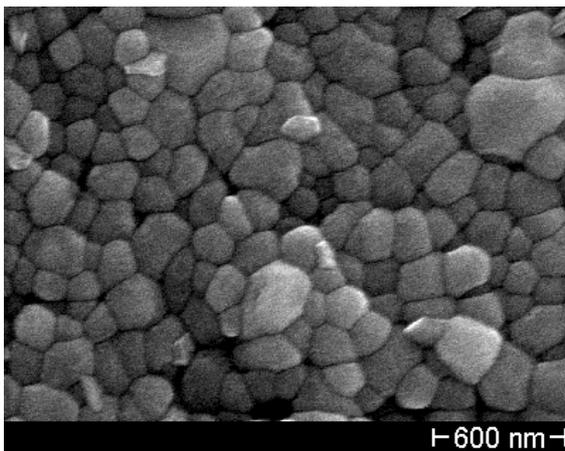


Abbildung 19: Feinkörnige PNdZT-Keramik  
( $d_{50}$ : 0,54 µm)

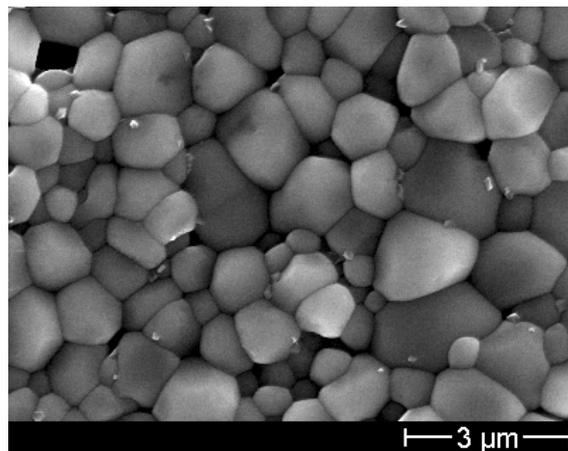


Abbildung 20: Grobkörnige PNdZT-Keramik  
( $d_{50}$ : 1,3 µm)

bei einigen Proben mit kleinen Kristallen besetzt ist, die als Bleioxidnebenphase gedeutet werden (Kap. 4.1.2)

Wie in Abb. 21 dargestellt, steigt die über alle Zusammensetzungen gemittelte Korngröße mit zunehmender Sintertemperatur deutlich an. Ähnlich wie für das Sinterverhalten ist für das Kornwachstum eine starke Streuung der Korngrößen bei 1000 °C und zusätzlich bei 1050 °C zu beobachten. Diese Schwankungen scheinen ebenfalls aus dem Abbruch des Sinterprozesses zu resultieren.

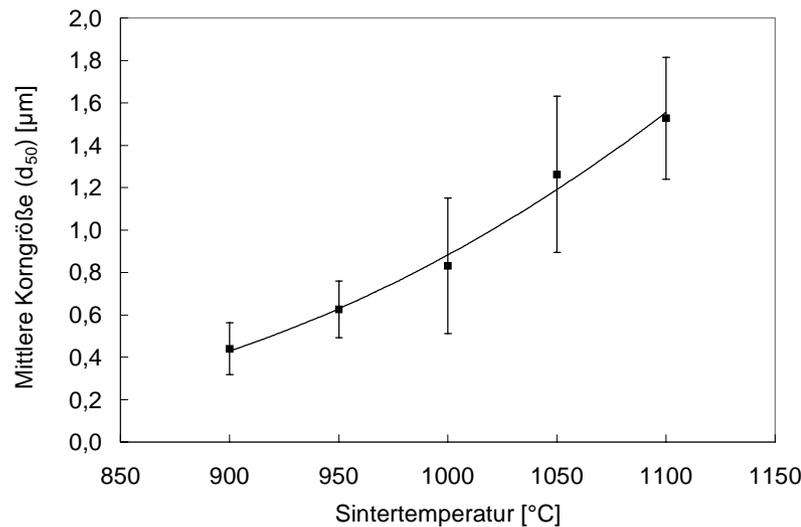


Abbildung 21: Mittlere Korngröße der PNdZT-Keramiken, gemittelt über alle Zr/Ti-Variationen

Die Korngrößen der Keramiken liegen in dem in der Literatur angegebenen Bereich [21, 26]. Aufgrund des Inhibitoreffekts der Dotierung auf das Kornwachstum (siehe Kap. 2.3.1) erreichen die Korngrößen auch bei hohen Sintertemperaturen nur etwa 1  $\mu\text{m}$ .

In Übereinstimmung mit der Literatur [19] ist für die Korngröße, wie auch für die Dichte, keine Abhängigkeit der Gefügeentwicklung vom Zr/Ti-Verhältnis der untersuchten Proben zu beobachten.

#### 4.2.3 Auswahl der Probenreihen

Um die Vergleichbarkeit der Proben bei der Bestimmung der Materialeigenschaften und der Lage der morphotropen Phasengrenze zu gewährleisten, wurden aus den oben beschriebenen Probenreihen diejenigen ausgewählt, deren Gefügeeigenschaften über den Zr/Ti-Zusammensetzungsbereich hinweg die geringste Streuung zeigen. Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, ist die Gefügeentwicklung im Bereich von 1000 °C bis 1050 °C schwer kontrollierbar. Die Proben sind untereinander trotz der identischen Sinterbedingungen nicht vergleichbar.

Für die weiteren Untersuchungen wurden daher nur, wie in der Übersicht Tabelle 2 dargestellt, die bei 900 °C, 950 °C und die bei 1100 °C gesinterten Probenreihen verwendet.

Tabelle 2: Gefügeparameter der analysierten Probenreihen

	Zr/Ti	56/44	54/46	52/48	50/50	48/52	46/54	44/56	∅
Mittlere Korngröße (d <sub>50</sub> ) [µm]	900 °C	0,37 ±0,1	0,56 ±0,18	0,54 ±0,13	0,31 ±0,09	0,46 ±0,13	0,43 ±0,12	0,41 ±0,11	0,44 ±0,12
	950 °C	0,6 ±0,16	0,8 ±0,22	0,68 ±0,19	0,57 ±0,18	0,46 ±0,13	0,6 ±0,17	0,68 ±0,19	0,63 ±0,13
	1100 °C	1,7 ±0,52	1,54 ±0,45	1,54 ±0,45	1,65 ±0,5	1,55 ±0,47	1,3 ±0,41	1,41 ±0,42	1,5 ±0,28
Porosität [Vol-%]	900 °C	22 ±3	26 ±4	22 ±3	25 ±4	20 ±3	23 ±4	19 ±3	22 ±3
	950 °C	21 ±3	14 ±2	14 ±2	14 ±2	15 ±2	17 ±3	7 ±1	15 ±4
	1100 °C	10 ±1,5	8 ±1	3 ±0,5	7 ±1	3 ±0,5	2 ±0,3	2 ±0,3	5 ±3

### 4.3 Untersuchung der Domänenkonfiguration

Die Auswirkungen der Korngröße auf die Domänenkonfiguration wurden an jeweils einer Probenreihe im tetragonalen Zusammensetzungsbereich (Zr/Ti=46/54) und einer Serie an der morphotropen Phasengrenze (Zr/Ti=56/44) untersucht. Dazu wurden polierte Anschliffe angeätzt und REM-Aufnahmen angefertigt

Die bei der Abkühlung ferroelektrischer Keramiken unter die Curie-Temperatur entstehenden mechanischen Spannungen werden im allgemeinen durch die Bildung von Domänen abgebaut [32, 79]. In PZT-Keramiken entstehen lamellenartige Strukturen, die im Anschliff als typische fischgrätartige Muster erscheinen, die in tetragonalem PZT 90°-Domänen zugeordnet werden. TEM-Aufnahmen an rhomboedrischen PZT-Keramiken zeigen ebenfalls lamellare Strukturen [134], am Anschliff werden im Unterschied zu den tetragonalen Zusammensetzungen bogenförmige Domänenwände beobachtet [20].

Die REM-Aufnahmen der tetragonalen Probenreihe zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Domänenkonfiguration von der Korngröße. Die grobkörnigen tetragonalen Keramiken weisen noch die typischen fischgrätartigen Domänenstrukturen auf (Abb. 22). Die Größe der Domänen wurde auf etwa 30 nm abgeschätzt. Bei Verringerung der Korngröße treten diese Domänenlamellen immer seltener auf (Abb. 23). Die Domänengröße verringert sich auf etwa 20 nm.

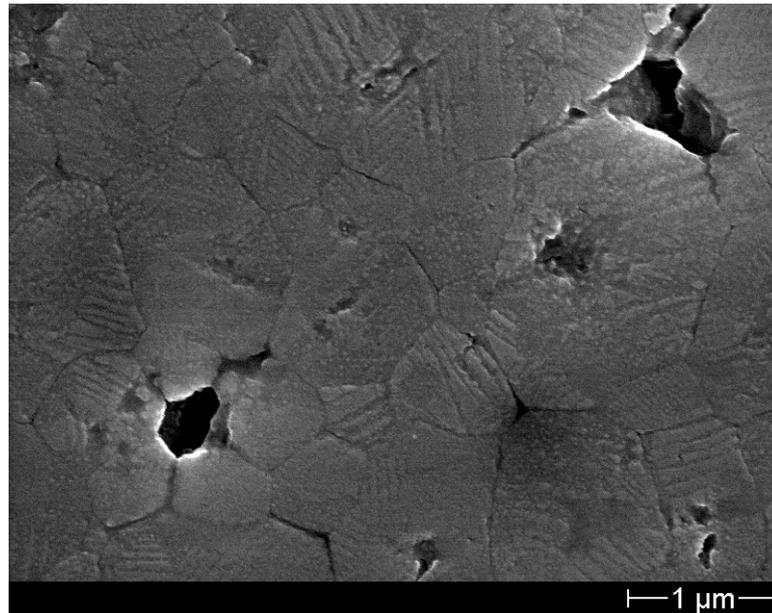


Abbildung 22: PNdZT-Keramik (Zr/Ti=46/54, 1,3 μm; 1100°C), angeätzter Anschliff. Die lamellenartigen Streifungen sind 90°-Domänen zuzuordnen.

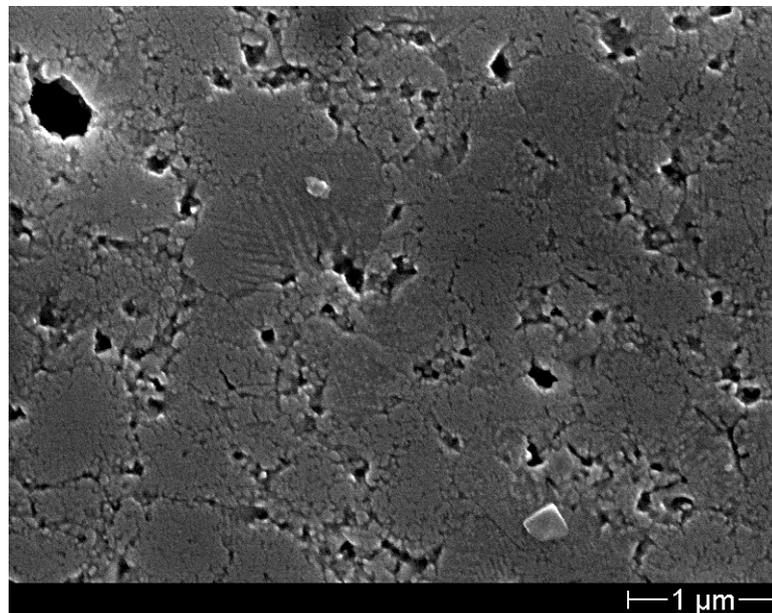


Abbildung 23: PNdZT-Keramik (Zr/Ti=46/54, 0,9 μm; 1050 °C), angeätzter Anschliff. Die Domänenstreifungen treten nur noch bei einigen Kristallen auf

Bei den feinkörnigen Keramiken können im Rasterelektronenmikroskop keine typischen Domänenmuster beobachtet werden (Abb. 24). Auf der polierten Probenfläche entstehen körnige Strukturen, die ohne weitere Untersuchungen nicht interpretiert werden können.

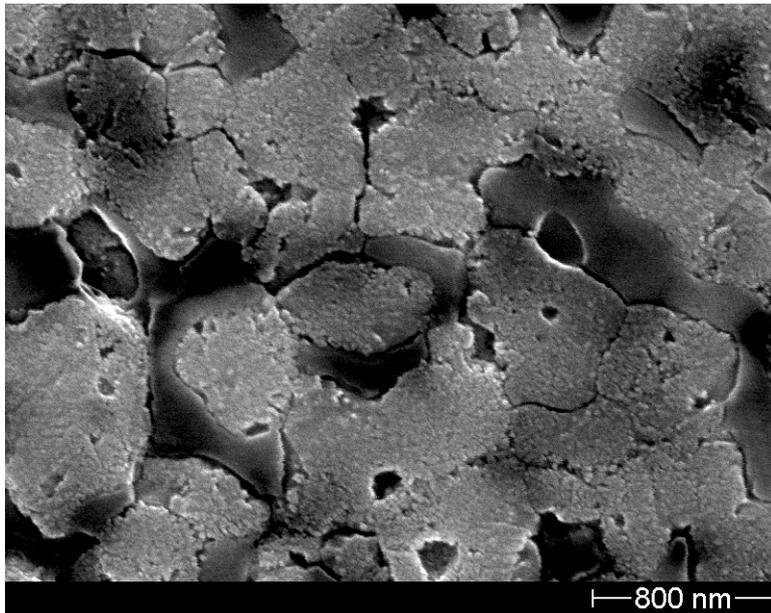


Abbildung 24: PNdZT-Keramik (Zr/Ti=46/54, 0,43  $\mu\text{m}$ ; 900  $^{\circ}\text{C}$ ), angeätzter Anschliff. Lamellenartige Domänenstrukturen sind nicht beobachtbar. Die dunklen Bereiche sind mit Epoxidharz verfüllte Poren.

Die Proben mit einer Zusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze zeigen auch bei großen Korngrößen keine Domänenstrukturen (Abb. 25). Nach dem Ätzen der Schriffe entstehen körnige Muster, die denen der feinkörnigen tetragonalen Keramiken vergleichbar sind. Bei Verringerung der Korngröße ändert sich das Erscheinungsbild nicht, es sind ebenfalls keine typischen Domänenkonfigurationen zu beobachten. Die Korngröße von maximal 1,5  $\mu\text{m}$  reicht hier offenbar nicht aus, um die typischen Domänenmuster bei Koexistenz von rhomboedrischer und tetragonaler Phase [135] zu entwickeln.

Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Domänenkonfigurationen der tetragonalen Zusammensetzungen entsprechen den in der Literatur dokumentierten Beobachtungen [28, 79, 82, 136]. Die Bildung von Domänen ist von der Korngröße abhängig, die Größe der Domänen nimmt mit abnehmender Korngröße ab. In kleinen Körnern verschwinden zunächst die bei grobkörnigen Gefügen auftretenden gebänderten Strukturen [79]. Bei weiterer Verringerung der Korngröße verkleinern sich die Domänen, die Domänenwanddichte steigt [79]. Anhand von Beobachtungen an Bariumtitanat wurde von Arlt [79] ein empirischer Zusammenhang zwischen Korngröße und Domänengröße gefunden. Danach verringert sich die Domänengröße proportional zur Quadratwurzel aus der Korngröße. Für PZT wurden ähnliche Zusammenhänge beobachtet. Für sehr kleine Korngrößen nimmt die Domänengröße jedoch schneller ab als erwartet. Für Keramiken mit mittleren Korngrößen um 150 nm wurden von Madsen et al. [136] und Cao et al. [82] Domänen kleiner 10 nm beobachtet. Untersuchungen

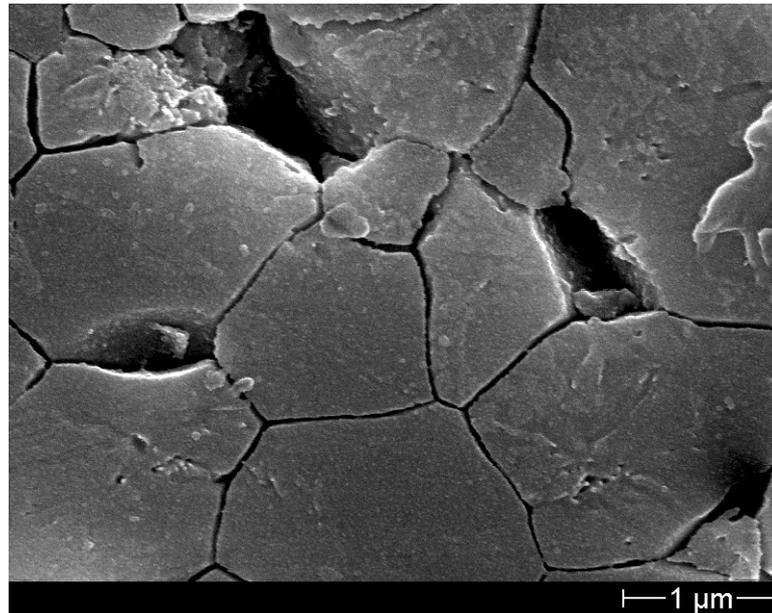


Abbildung 25: PNdZT-Keramik (Zr/Ti=56/44, 1100 °C), angeätzter Anschliff. Domänenstrukturen sind nicht beobachtbar.

an Bleititanatkeramiken mit einer mittleren Korngröße von 60 nm zeigen, daß bei diesen Kristallitgrößen die Domänenbildung vollständig unterdrückt ist [137].

Die körnigen Ätzstrukturen bei den hier untersuchten feinkörnigen Keramiken zeigen, daß entweder keine oder nur sehr feine Domänen existieren. Anhand der aus der Literatur bekannten Daten über den Zusammenhang von Korn- und Domänengrößen muß jedoch davon ausgegangen werden, daß innerhalb der Körner feinlamellare Domänenstrukturen in der Größenordnung von 15 nm vorliegen [82, 136-138]. Diese Strukturen sind über die Ätzmethode und das Rasterelektronenmikroskop nicht mehr zugänglich.

#### 4.4 Dielektrische und Ferroelektrische Eigenschaften

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phase und den dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften ist die Bestimmung dieser Materialparameter geeignet, um Informationen über den morphotropen Phasenübergang zu erhalten. Aus den Messungen können zusätzlich Rückschlüsse auf Gefügeeinflüsse und Domänenprozesse gezogen werden. In Abhängigkeit von Zusammensetzung und Korngröße wurden die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  für den ungepolten Zustand und die remanente Polarisation bestimmt.

#### 4.4.1 Dielektrische Eigenschaften

Bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Keramiken sind einige Besonderheiten zu beachten, auf die in Kap. 4.2 hingewiesen wurde. Das Material ist als inhomogenes Dielektrikum zu betrachten, in dem Korngrenzen, Nebenphasen und Poren zur Dielektrizitätskonstante beitragen können. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tabletten bestehen, wie in Kap. 4.2 beschrieben, aus PNdZT-Keramik-Bruchstücken, die nur an wenigen Kontaktstellen versintert sind. Durch die Infiltration der Proben mit einem Epoxidharz, werden die Tabletten zu Keramik-Kunststoff-Kompositen vom 3-3-Typ. Da die aktive Komponente und die Matrix dreidimensional vernetzt sind und das Harz eine sehr viel niedrigere Dielektrizitätskonstante aufweist als die Keramik, gilt für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der eigentlichen Keramik die Gleichung 1 in Kap. 3.7

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten an den Keramiken mit Korngrößen über  $1\ \mu\text{m}$  zeigen das für PNdZT-Keramiken erwartete Verhalten. Eine Dotierung von PZT-Keramiken mit Neodym führt zu einer Verschiebung der morphotropen Phasengrenze in den zirkonreichen Bereich [60]. Die Phasengrenze liegt bei einer Dotierung mit 2 Mol-% Neodym bei einem Zr/Ti-Verhältnis von 56/44. Die in Abb. 26 dargestellte Kurve zeigt dementsprechend einen Anstieg der Dielektrizitätskonstante mit zunehmendem Zirkoniumgehalt. Laut Literatur [60] ist bei niedrigeren Zr-Gehalten wieder eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante zu erwarten. Dieser Zusammensetzungsbereich wurde in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht.

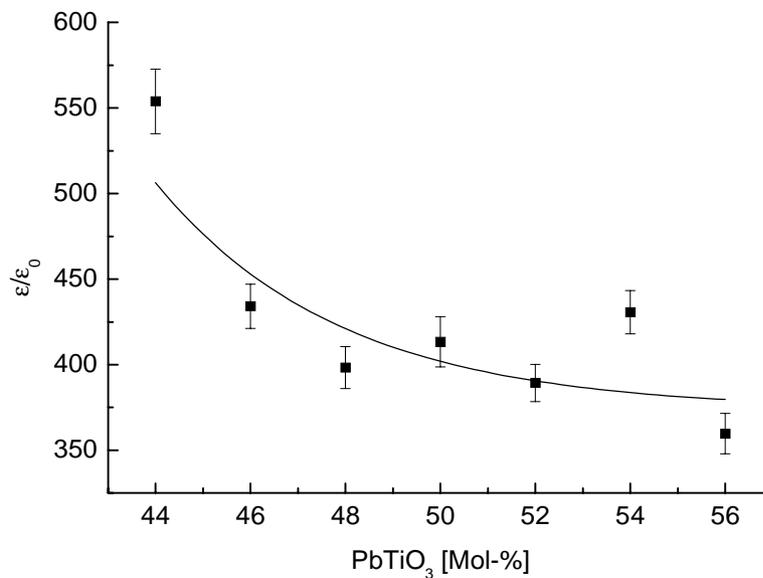


Abbildung 26: Dielektrizitätskonstanten (ungepolt) der grobkrönigen PNdZT-Keramiken ( $1,5\ \mu\text{m}$ )

Die bei niedrigeren Temperaturen gesinterten und deshalb feinkörnigen Proben zeigen ein deutlich verändertes Verhalten der dielektrischen Eigenschaften. Das Maximum der Dielektrizitätskonstanten liegt bei etwa 50 Mol-% Bleititanat, also in einem titanreicheren Bereich als erwartet (Abb. 27). Es ist zu vermuten, daß die mit dem Optimum der dielektrischen Eigen-

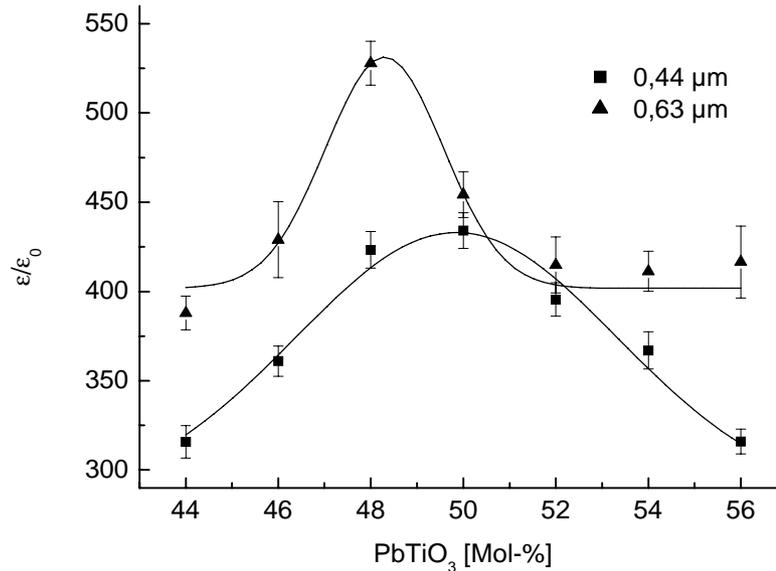


Abbildung 27: Dielektrizitätskonstanten (ungepolt) der feinkörnigen PNdZT-Keramiken

schaften verbundene Lage der MPG von der mittleren Korngröße des Materials abhängt. Für die hier untersuchten feinkörnigen Keramiken ist die Position der MPG um etwa 4-6 Mol-% in den titanreichen Bereich des Phasendiagramms verschoben.

Der Vergleich der Meßwerte für die grob- und feinkörnigen Keramiken zeigt, daß die maximal erreichbaren Beträge von  $\epsilon_r$  mit abnehmender Korngröße abnehmen. Nach Beobachtungen an Bariumtitanat [84-86] wäre für feinkörnige PZT-Keramiken eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten aufgrund innerer Spannungen zu erwarten. Im vorliegenden Fall kommt es offenbar zu der in Kap. 2.4.3 erwähnten Kompensation verschiedener Gefügeeefekte. Aus der Literatur ist bekannt, daß vor allem in feinkörnigen Keramiken Domänenwände an Korngrenzen oder Poren gepinnt sein können [24, 139]. Der für die dielektrischen Eigenschaften von weich-dotierten Keramiken entscheidende Domänenwandbeitrag [65] entfällt, die Folge ist die Reduzierung der Dielektrizitätskonstanten. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß sich die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten durch die inneren Spannungen und die Verringerung durch die fehlenden Domänenwandbeiträge gegenseitig aufheben.

#### 4.4.2 Ferroelektrische Eigenschaften

Neben den dielektrischen Eigenschaften wurden an den mit Epoxidharz vergossenen Proben das ferroelektrische Hystereseverhalten untersucht. Um den Einfluß des Gefüges auf die remanente Polarisation und die Koerzitivfeldstärke zu analysieren, wurden analog zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten Probenreihen mit verschiedenen Korngrößen und variiertem Zr/Ti-Verhältnis vermessen.

Der Vergleich typischer Hystereseschleifen feinkörniger Keramiken mit dem ferroelektrischen Verhalten grobkörnigen Materials zeigt eine deutliche Veränderung der Hystereseform. Kleinkörnige Keramiken zeigen flache, elliptische Hysteresen (Abb. 28).

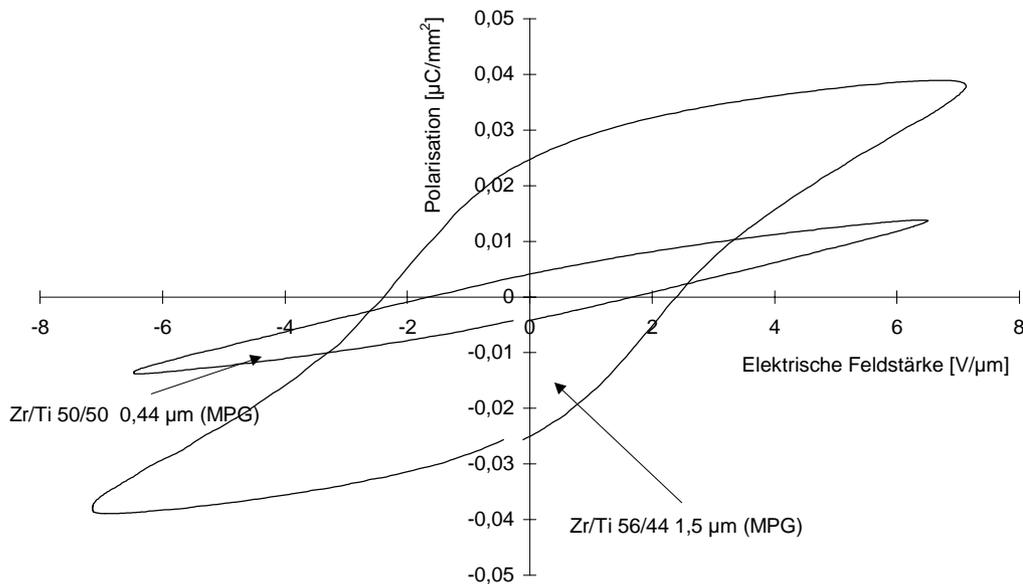


Abbildung 28: Vergleich typischer Hystereseschleifen klein- und grobkörniger PNdZT-Keramiken (zur besseren Vergleichbarkeit sind nicht gleiche Zusammensetzungen, sondern jeweils die Probe an der MPG gegenübergestellt)

Ähnliches Verhalten ist in der Literatur für verschiedene ferroelektrische Materialien belegt [28, 83, 92, 140]. Die Ursachen dafür sind Raumladungen [141], innere Spannungen und veränderte Domänenprozesse [83, 92]. Defekte, die sich an Korngrenzen und Domänenwänden ansammeln können, führen zur Ausbildung innerer Felder, die das von außen angelegte Feld abschirmen [141].

Der bei grobkörnigen Keramiken beobachtete steile Anstieg in der Feldstärke-Polarisationskurve ist auf Domänenwandbewegungen zurückzuführen [142]. Ist die Beweglichkeit der Domänenwände stark eingeschränkt, können die Domänen, ähnlich wie für die dielektrischen

Eigenschaften beobachtet, nicht mehr zum Reorientierungsprozeß in der Keramik beitragen. Die Hystereseschleife ist flacher, die Sättigung wird nicht erreicht, bei Verringerung der elektrischen Feldstärke geht die Polarisation sofort wieder zurück.

Ähnlich wie die Dielektrizitätskonstante ist die remanente Polarisation ein geeigneter Materialparameter zur Bestimmung der Lage der morphotropen Phasengrenze. Die remanente Polarisation für den Sättigungsfall konnte an den untersuchten Keramiken jedoch nicht bestimmt werden. Die Durchschlagsfestigkeit des Materials ist so niedrig, daß die Sättigung im Bereich der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke nicht erreicht werden konnte. Als remanente Polarisation  $P_r$  wird daher im Folgenden ein um die Porosität der Keramik korrigierter Wert bezeichnet, der dem aus der Hysterese bei einer Feldstärke von  $4 \text{ V}/\mu\text{m}$  bestimmten Wert entspricht.

Die Bestimmung der remanenten Polarisation für verschiedene Korngrößen und Zusammensetzungen führt zu einem ähnlichen Ergebnis, wie es für die dielektrischen Eigenschaften beobachtet wurde. Vergleicht man den in Abb. 29 dargestellten Verlauf der remanenten Polarisation für grobkörnige mit dem für feinkörnige PNdZT-Keramiken, so wird deutlich, daß auch die ferroelektrischen Eigenschaften auf eine Verschiebung der morphotropen Phasengrenze bei Verringerung der Korngröße hinweisen.

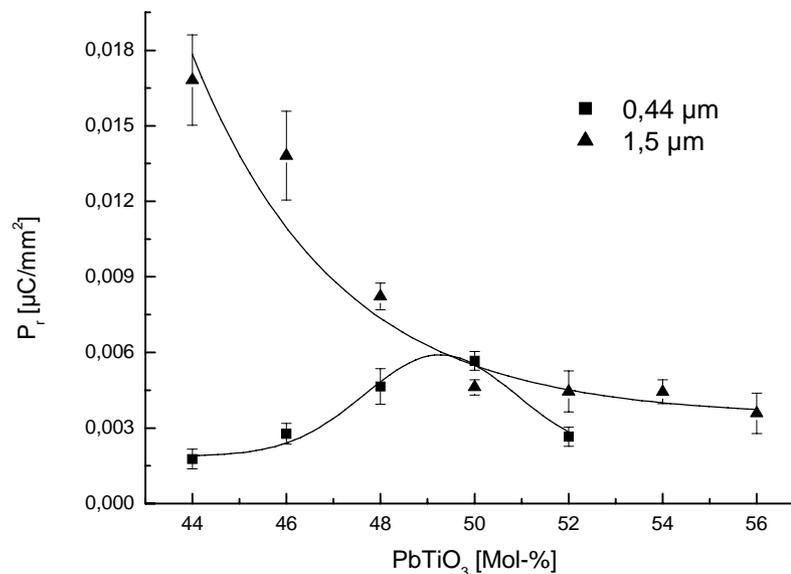


Abbildung 29: Remanente Polarisation in Abhängigkeit von Korngröße und Zusammensetzung

Das Maximum von  $P_r$  liegt für eine Korngröße von  $0,44 \mu\text{m}$  bei einem Zr/Ti-Verhältnis von 50/50. Das entspricht einer Verschiebung der MPG gegenüber dem Literaturwert um 6 Mol-% in den Ti-reichen Bereich. Das Ergebnis stimmt gut mit dem aus den dielektrischen Eigenschaften bestimmten Wert überein.

Zusätzlich zur Veränderung des zusammensetzungsabhängigen Verlaufs der remanenten Polarisation wird für die feinkörnigen Keramiken ein deutlich niedrigerer Wert für  $P_r$  beobachtet.

Die Ursachen dafür sind ebenfalls Raumladungen [141], die Unterdrückung von Domänenprozessen [24, 92] und innere Spannungen [28].

Wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, basiert die Polarisation eines ferroelektrischen Materials im elektrischen Feld wesentlich auf Domänen- und Domänenwandprozessen. Nach Jonker [143] ist die Reorientierung von Domänen in feinkörnigen Keramiken unterdrückt. Dieser Effekt tritt verstärkt auf, wenn die Kristallitgröße in der Größenordnung der Domänengröße liegt. Wie aus den Untersuchungen der Domänenkonfiguration (Kap. 4.3) und den oben beschriebenen Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften deutlich wird, muß auch hier davon ausgegangen werden, daß eine Klemmung der Domänenwände in den hier untersuchten feinkörnigen Keramiken zur schlechteren Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld und damit zu einer Reduzierung der remanenten Polarisation führt.

Die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften zeigen, daß die Materialeigenschaften der PNdZT-Keramiken von der Gefügeausbildung deutlich beeinflußt werden. Die Messungen weisen auf eine Unterdrückung von Domänenprozessen hin und die Positionen der Maxima der Dielektrizitätskonstante und der remanenten Polarisation lassen darauf schließen, daß die morphotrope Phasengrenze in feinkörnigen Keramiken gegenüber grobkörnigem Material in den Ti-reichen Zusammensetzungsbereich verschoben ist.

## 4.5 Kristallstruktur und quantitativer Phasenbestand

Die Untersuchung der Kristallstruktur und des Phasenbestands in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Korngröße erfolgte mit röntgenographischen Methoden. An den Proben wurden Pulverbeugungsdiagramme aufgenommen. Die Messungen erfolgten an den keramischen Proben (wie gesintert) und an gemörsertem Material.

Die in Abb. 30 dargestellten Beugungsdiagramme der grobkörnigen ungemörserten Proben zeigen die aus der Literatur bekannte Veränderung in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung. Die auf die tetragonale Struktur des titanreichen PNdZT zurückzuführende Reflexaufspaltung (markierte Reflexe in Abb. 30) wird bei Annäherung an die morphotrope Phasengrenze kleiner und ist bei einem Zr/Ti-Verhältnis von 56/44 nur noch als Schulter erkennbar.

Die Beugungsdiagramme von feinkörnigen Keramiken (Abb. 31) zeigen demgegenüber eine deutliche Veränderung. Der Übergang zur rhomboedrischen Phase scheint in den titanreichen Bereich verschoben zu sein.

Für eine Bestätigung dieser Vermutungen durch quantitative Untersuchungen müssen mehrere Ursachen für diese Veränderung der Reflexaufspaltung in Betracht gezogen werden: eine Ver-

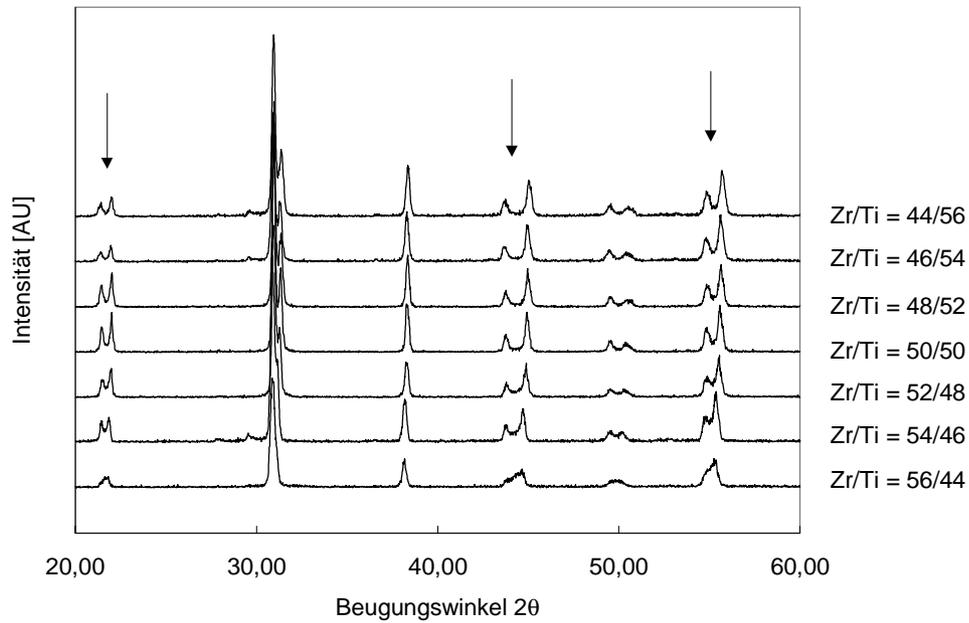


Abbildung 30: Röntgenbeugungsdiagramme von PNdZT-Keramiken (Korngröße 1,4  $\mu\text{m}$ ) mit variiertem Zr/Ti-Verhältnis

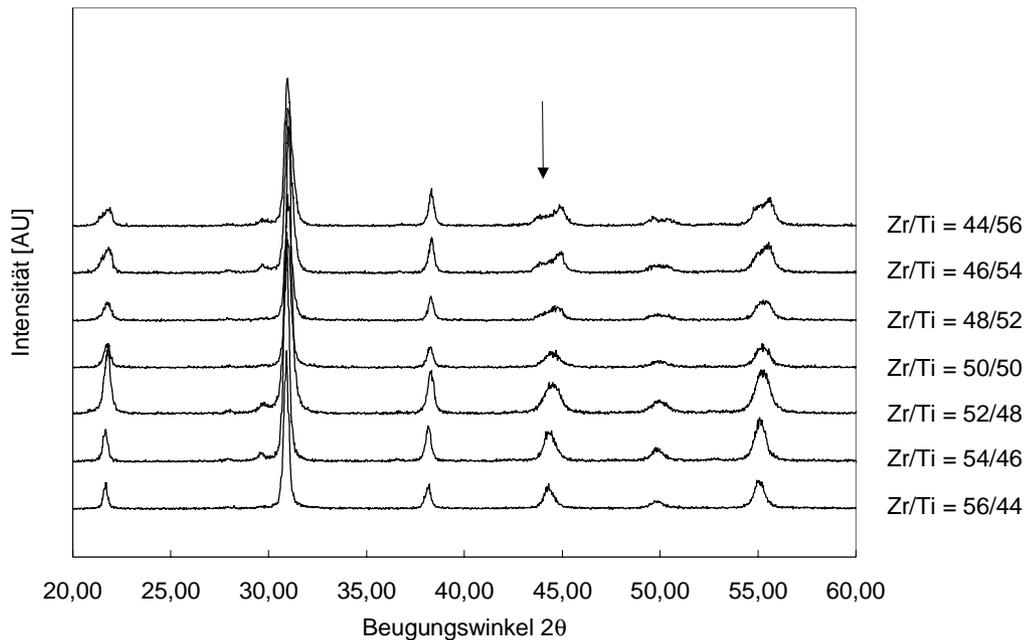


Abbildung 31: Röntgenbeugungsdiagramme von PNdZT-Keramiken (Korngröße 0,44  $\mu\text{m}$ ) mit variiertem Zr/Ti-Verhältnis

änderung der Gitterkonstanten, eine Zunahme der Reflexverbreiterung aufgrund der Kristallitgröße und/oder d-Wert-Fluktuationen und eine Veränderung des Phasenbestandes.

Welche dieser Ursachen in welchem Maß für die auftretenden Effekte verantwortlich ist, kann nur durch die Analyse des gesamten Beugungsdiagramms über das Rietveld-Verfahren ermittelt werden. Die Beugungsaufnahmen wurden daher mit dem Programm "Topas" (Bruker AXS) analysiert.

#### 4.5.1 Tablettenproben (wie gesintert)

Die Berechnung der tetragonalen Gitterkonstanten (Abb. 32) für die grobkörnigen Proben

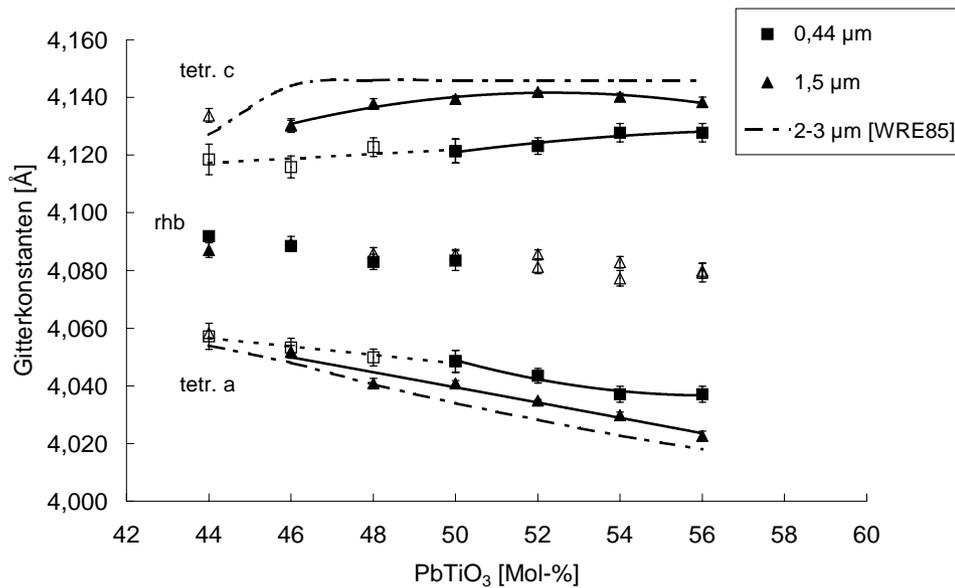


Abbildung 32: Gitterkonstanten der ungemörserten Proben in Abhängigkeit der Korngröße und Zusammensetzung. Die leeren Symbole beziehen sich jeweils auf die Phase mit dem geringeren Massenanteil.

zeigt den etwa linearen Verlauf der a-Gitterkonstante in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die c-Achse verkürzt sich mit zunehmendem Zr-Gehalt dagegen etwas stärker und deutet auf einen Übergang zweiter Ordnung an der MPG hin. Der Vergleich von klein- und grobkörnigen Proben zeigt zunächst eine Reduzierung der tetragonalen Aufspaltung für das feinkörnige Material. Unabhängig von der Zusammensetzung ist jeweils die a-Achse verlängert und die c-Achse verkürzt. Betrachtet man eine Probenserie aus dem tetragonalen Stabilitätsbereich mit 56 Mol-% PbTiO<sub>3</sub>-Gehalt, so wird diese Veränderung der Elementarzelle besonders deutlich (Abb. 33). Die a-Achse wird etwas größer bei feinkörnigen Gefügen, die c-Achse ist verkürzt. Das c/a-Verhältnis sinkt von 1,028 auf 1,023. Der Vergleich mit der Literatur [60] bestätigt diese Tendenz. Bei Erhöhung der Sinterterperatur auf mindestens 1200 °C steigt die Korngröße auf bis zu 3 µm und führt zu einer weiteren Vergrößerung der tetragonalen Aufspaltung. Die rhomboedrische Elementarzelle bleibt von der Veränderung der Korngröße weitgehend unbeeinflusst.

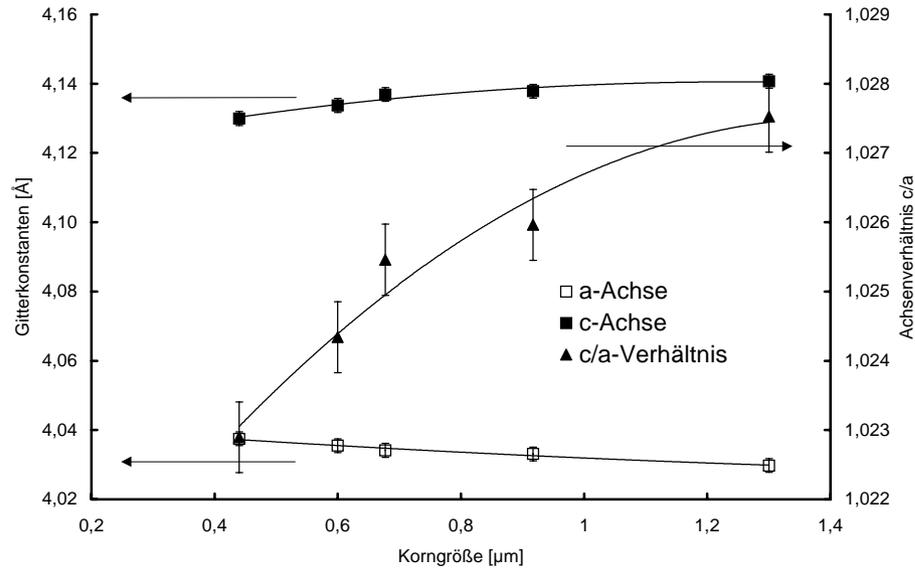


Abbildung 33: Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Korngröße an einer Probenreihe im tetragonalen Bereich (Zr/Ti-Verhältnis 46/54).

Zusätzlich zur Veränderung der Gitterparameter wurde an den Proben eine Zunahme der Halbwertsbreite bei Verringerung der Korngröße beobachtet (Abb. 34). Eine solche Verbreiterung

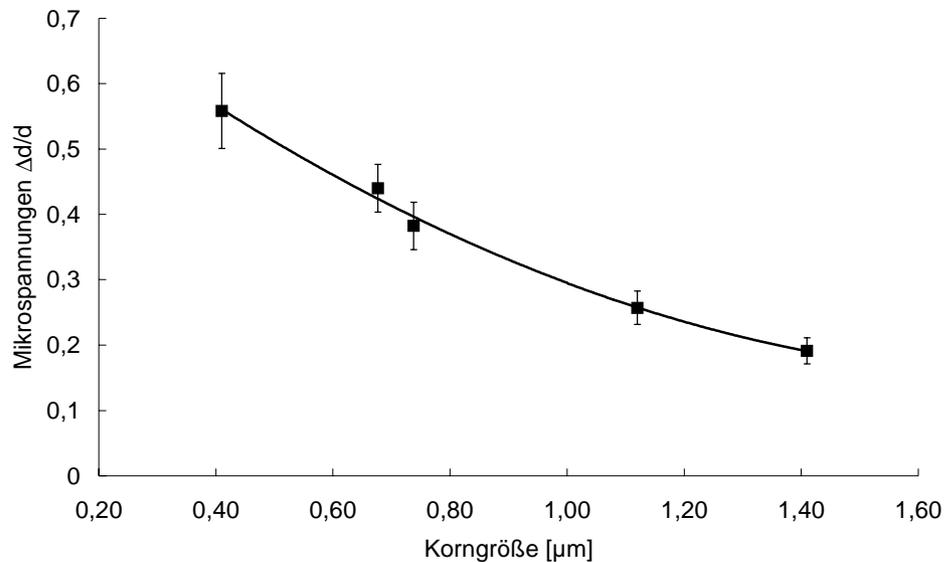


Abbildung 34: Aus der Linienverbreiterung der Diffraktogramme bestimmte Mikrospannungen in tetragonalen Keramiken verschiedener Korngrößen (Zr/Ti-Verhältnis 46/54)

läßt sich prinzipiell auf eine sehr kleine Ausdehnung kohärent streuender Bereiche und/oder auf Fluktuationen der Netzebenenabstände (Mikrospannungen) zurückführen. Beide Effekte lassen sich durch die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Reflexverbreiterung trennen. Im vorliegenden Fall wird unter der Annahme von d-Wert-Fluktuationen rechnerisch die bessere Anpassung zwischen Modell und Experiment erreicht. Die ermittelten Werte nehmen mit Verringerung der Korngröße zu.

Eine genauere Betrachtung der Zusammensetzungsabhängigkeit der Gitterkonstanten der feinkörnigen Proben (Abb. 32) zeigt, daß unterhalb von 50 Mol-%  $\text{PbTiO}_3$  die Werte leicht streuen. Dieser Effekt ist ein erster Hinweis auf einen veränderten Phasenbestand. Die quantitative Phasenanalyse zeigt für diesen Bereich nur noch einen geringen Anteil an tetragonaler Phase (siehe Abb. 35), wodurch die Bestimmung der Gitterkonstanten erschwert und die

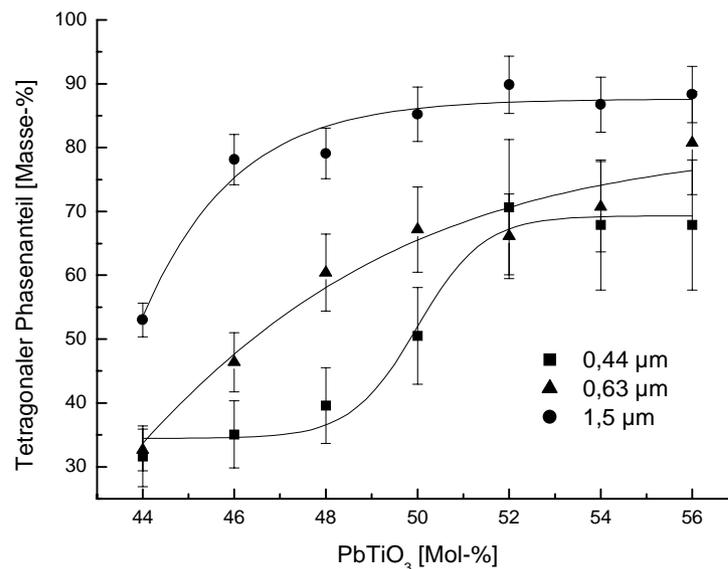


Abbildung 35: Quantitativer Phasenbestand in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Korngröße (ungemörserte Proben).

Meßungenauigkeit vergrößert wird. Ein weiterer Hinweis auf die morphotrope Phasengrenze ist die nichtlineare Veränderung der Gitterkonstanten mit zunehmendem Zr-Gehalt (Abb. 32). Das Phasenverhältnis von 50/50 rhb./tetr. liegt nicht mehr zwischen 44 und 46 Mol-%  $\text{PbTiO}_3$  wie bei den grobkörnigen Proben, sondern bei etwa 50 Mol-%  $\text{PbTiO}_3$ . Das bedeutet, daß die morphotrope Phasengrenze für feinkörniges Material in den titanreicheren Bereich verschoben ist. Zusätzlich ist der Koexistenzbereich stark verbreitert.

Gleichzeitig fällt auf, daß auch für den als einphasig zu erwartenden Bereich aus den Beugungsdiagrammen noch ein signifikanter Anteil an rhomboedrischer Phase ermittelt wird. Ein Vergleich einer Simulation (Abb. 36 und 37) mit und ohne rhomboedrische Phase zeigt am

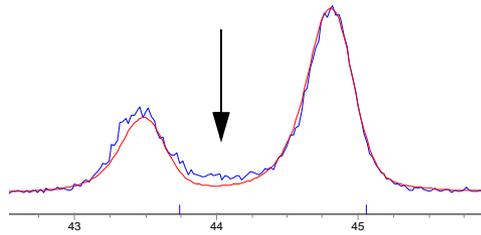


Abbildung 36: Rietveldverfeinerung unter der Annahme einphasigen Materials ( $\text{PbTiO}_3=56$  Mol-%,  $0,44 \mu\text{m}$ )

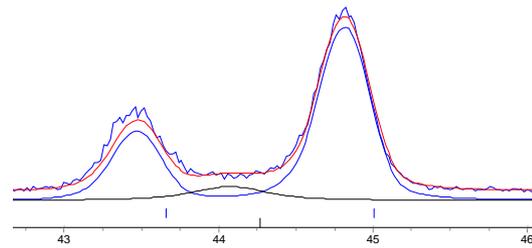


Abbildung 37: Rietveldverfeinerung unter der Annahme der Koexistenz der rhb. und tet. Phase ( $\text{PbTiO}_3=56$  Mol-%,  $0,44 \mu\text{m}$ )

Beispiel der (200)-Reflexgruppe die ungenügende Anpassung (siehe Pfeil) der Kurve für den einphasigen Fall, was durch die Verschlechterung des R-Wertes bestätigt wird. Eine solche diffuse Streuung wurde ebenfalls von Endriss [144] beobachtet und auf einen diffusen Übergang zwischen den einzelnen Domänen zurückgeführt. Die hohe Fluktuation der d-Werte (Abb. 34) bestätigt diese Interpretation.

#### 4.5.2 Gemörserte Proben

Bei der Annahme von inneren Spannung als Ursache für die Veränderung der Elementarzelle und des Phasenbestandes stellt sich die Frage nach der Herkunft der dafür verantwortlichen Kräfte. Häufig wird in der Literatur eine mechanische Klemmung der einzelnen Körner in der umgebenden keramischen Matrix als Ursache angenommen [30, 60]. Aus diesem Grund wurden vergleichende Messungen an gemörserten Proben durchgeführt.

Die Beugungsdiagramme zeigen zunächst wie erwartet eine deutliche Verbesserung der Meßstatistik durch die verbesserte Präparation. Die gemörserten Proben weisen im Vergleich zu Tabletten eine niedrigere Rauigkeit und eine höhere Packungsdichte auf. Die größere Rauigkeit der Tabletten kann durch den eingesetzten Göbelspiegel offenbar nur teilweise kompensiert werden.

Der Vergleich zwischen den für gemörserte und ungemörserte Proben ermittelten Gitterkonstanten, der in Abb. 38) für feinkörniges Material dargestellt ist, zeigt nur geringfügige Unterschiede. Die Elementarzellen entspannen im Mittel leicht, stimmen aber im Rahmen der Meßungenauigkeit überein. Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich aus der Analyse des Phasenbestandes (Abb. 39). Für die grobkörnigen Proben ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemörserten und ungemörserten Proben. Für feinkörniges Material ergeben sich größere Abweichungen, die jedoch nicht systematisch sind. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß auch diese Daten im Rahmen des Fehlers übereinstimmen.

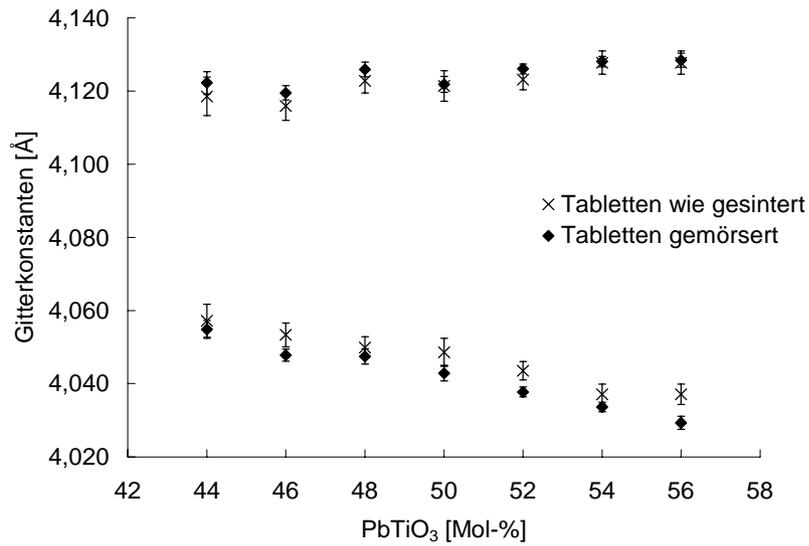


Abbildung 38: Vergleich der tetragonalen Gitterkonstanten feinkörniger Proben (0,44 µm) für gemörsertes und ungemörsertes Material

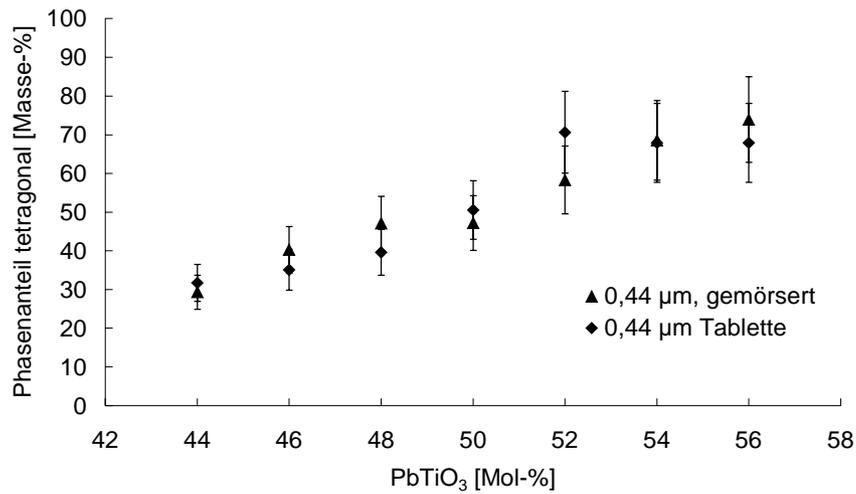


Abbildung 39: Quantitativer Phasenbestand feinkörniger Proben, Vergleich von gemörsertem und ungemörsertem Material

Aus den Strukturverfeinerungen für die PNdZT-Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Körngrößen ergeben sich daher zusammenfassend folgende Resultate:

- Für die Veränderung der Beugungsdiagramme sind mehrere Faktoren gleichzeitig verantwortlich:
  - die Veränderung der Elementarzellen
  - die Erhöhung der Halbwertsbreite
  - ein veränderter Phasenbestand
- Eine Verringerung der Korngröße verursacht:
  - die Kompression der Elementarzellen entlang der c-Achse und eine Dilatation entlang der a-Achsen
  - die Stabilisierung der rhomboederischen Phase und damit die Verschiebung der MPG und Verbreiterung des Koexistenzbereiches
  - eine erhöhte Fluktuation der d-Werte
- Wesentliche Unterschiede zwischen gemörserten und ungemörserten Proben wurden nicht beobachtet. Die inneren Spannungen resultieren nur zu einem geringen Teil aus einer Matrixklemmung und müssen daher einen anderen Ursprung haben.

Die starken Fluktuationen der d-Werte und die Veränderung der tetragonalen Elementarzellen lassen darauf schließen, daß innere Spannungen in den Kristalliten für die veränderte Phasenstabilität verantwortlich sind. Der Einfluß dieser Spannungen auf die Stabilität der tetragonalen Phase kann nach der Devonshire-Theorie berechnet werden. Die Ergebnisse einer solchen Modellierung sind im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

#### **4.6 Berechnung der MPG nach der Devonshire-Theorie**

Nach der Devonshire-Theorie können die Umwandlungspunkte von ferroelektrischen Kristallen unter Zuhilfenahme experimenteller Befunde ermittelt werden. Wie in Kap. 2.5 dargestellt, wurden von verschiedenen Autoren für PZT die Devonshire-Koeffizienten entwickelt, so daß das gesamte Phasendiagramm von PZT berechnet werden kann. Bei Kenntnis der entsprechenden Parameter ist es möglich, in die Devonshire-Berechnungen Randbedingungen wie elektrische Felder oder mechanische Spannungen einzubeziehen.

Die Bedeutungen und die Herleitung der nachfolgend verwendeten Gleichungen und Koeffizienten sind im Anhang dargestellt und näher erläutert.

Anhand der in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten experimentellen Befunde wird angenommen, daß innere Spannungen in den feinkörnigen Keramiken für die gemessenen

Effekte verantwortlich sind. Diese Spannungen resultieren aus der Veränderung der Kristallstruktur nach der Abkühlung unter die Curietemperatur und sind für die Berechnungen aus der Sicht eines einzelnen Kristallits zu betrachten. Zunächst könnte vereinfachend angenommen werden, daß die Spannungen als ein allseitiger (hydrostatischer) Druck wirken. Entsprechende Berechnungen [42, 97] ergeben jedoch keine Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit dargestellten experimentellen Ergebnissen. Zusätzlich zeigen einfache geometrische Betrachtungen, daß diese Vereinfachung nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann. Die rhomboedrischen Kristalle besitzen nach der ferroelektrischen Umwandlung entlang der Raumdiagonalen ihre größte Ausdehnung. In dieser Richtung ist somit auch die größte Druckspannung zu erwarten. Die tetragonalen Kristallite dehnen sich bei der Umwandlung unter die Curietemperatur entlang der c-Achse aus und ziehen sich in Richtung der a-Achsen zusammen. Die auf diese Kristalle wirkende mechanische Spannung ist dementsprechend in die Berechnungen einzusetzen. Dabei gilt für die rhomboedrische Phase:

$$X_1 = X_2 = X_3$$

und für die tetragonale Phase:

$$X_1 = X_2; X_3$$

Unter Verwendung der im Anhang aufgeführten Gleichungen und Koeffizienten und der oben beschriebenen Kräfte auf die Elementarzellen wurden die Freie Enthalpie der rhomboedrischen Phase bei Raumtemperatur wie folgt berechnet:

$$G_{rhh} = (3a_1 - 3Q_{11}X_3 - 6Q_{12}X_3)P_3^2 + 3(a_{11} + a_{12})P_3^4 \quad (3)$$

$$+ (3a_{111} + 6a_{112} + a_{123})P_3^6 - 1,5s_{11}^P X_3^2 - 3s_{12}^P X_3^2$$

für die tetragonale Phase gilt entsprechend:

$$G_{tet} = (a_1 - Q_{11}X_3 - 2Q_{12}X_1)P_3^2 + a_{11}P_3^4 + a_{111}P_3^6 \quad (4)$$

$$- 0,5s_{11}^P (2X_1^2 + X_3^2) - s_{12}^P (X_1^2 + 2X_3X_1)$$

Die Berechnungen wurden auf den Bereich des Phasendiagramms zwischen 30 Mol-% PbTiO<sub>3</sub> und 70 Mol-% PbTiO<sub>3</sub> beschränkt. Die rhomboedrische Tieftemperaturphase wurde in die Berechnungen nicht einbezogen. Für die Bestimmung der Phasengrenze müssen zunächst die spontane Polarisation und damit die Freie Enthalpie des stabilen Zustands für verschiedene Zusammensetzungen (repräsentiert durch den Parameter a<sub>1</sub>) ermittelt werden. Diese Enthalpiewerte werden in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die einzelnen Phasen gegenübergestellt. In Abb. 40 ist der Verlauf der Freien Enthalpie des spannungsfreien Zustands in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die rhomboedrische und tetragonale Phase dargestellt. Die Abszisse gibt die Zusammensetzung des Materials, die Ordinate die Freie Enthalpie wieder. Für den Ti-reichen Bereich ist die tetragonale Phase die energetisch günstigste, für den Zr-

reichen Abschnitt die rhomboedrische. Der Kreuzungspunkt der beiden Kurven entspricht dem Punkt, an dem beide Phasen die gleiche Freie Enthalpie besitzen und somit der morphotropen Phasengrenze.

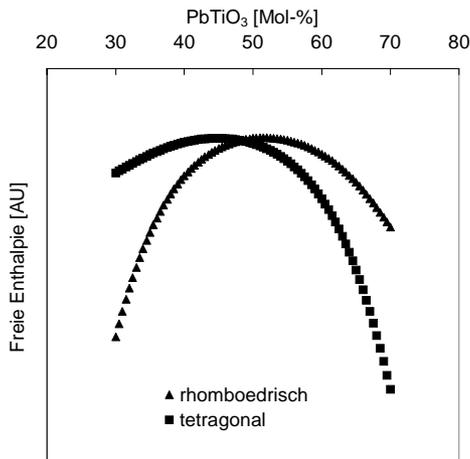


Abbildung 40: Freie Enthalpie für die tetragonale und die rhomboedrische Phase für den spannungsfreien Fall

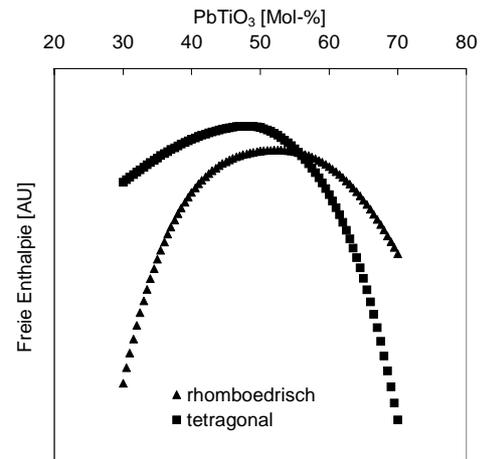


Abbildung 41: Freie Enthalpie für die tetragonale und die rhomboedrische Phase für eine Kompression der rhb. Phase entlang der Raumdiagonale mit 50 MPa und einer Kompression der tet. Phase entlang der c-Achse mit 50 MPa und einer Zugspannung entlang der a-Achsen mit 25 MPa

Die Berechnung der Freien Enthalpie wurde für verschiedene Drücke zwischen 0 und 200 MPa durchgeführt. Die Abbildungen 40 und 41 zeigen den Vergleich zwischen dem spannungsfreien Fall und einer Kompression von 50 MPa. Durch den Druck auf die c-Achse und die Zugspannungen entlang der a-Achsen der tetragonalen Elementarzelle erhöht sich die Freie Enthalpie dieser Phase, so daß sich der Phasenübergang in den tetragonalen Bereich verschiebt. Aus den in Abb. 42 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß dieser Verschiebungsbetrag um so höher ist, je größer die angenommene Verspannung ist.

Die für Keramiken mit einer Korngröße von 0,4  $\mu\text{m}$  aus den dielektrischen, ferroelektrischen und strukturellen Eigenschaften experimentell bestimmte Verschiebung der Phasengrenze (siehe Kapitel 4.4 und 4.7) liegt bei 6 Mol-%. Das entspricht nach den Devonshire-Berechnungen einer Druckspannung von etwa 50 MPa.

Anhand der Berechnungen nach der Devonshire-Theorie wird somit bestätigt, daß in feinkörnigen PZT-Keramiken, bezogen auf den einzelnen Kristallit, gerichtete Spannungen auftreten, die als Druckspannungen entlang der Polarisationsrichtung wirken. Unter dieser auf geometrischen Betrachtungen basierenden Annahme besteht eine qualitative Übereinstimmung zwischen der an feinkörnigen Keramiken experimentell bestimmten Verschiebung der

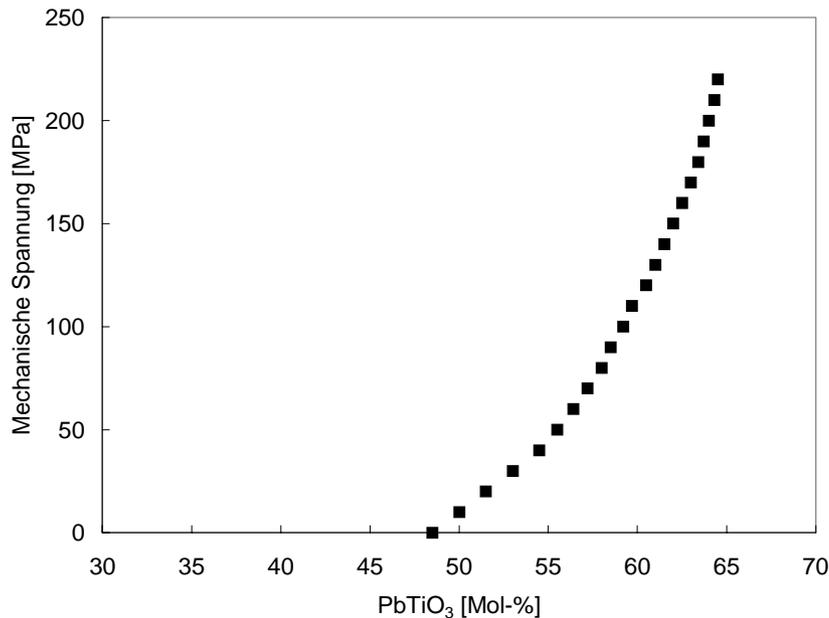


Abbildung 42: Abhängigkeit der Lage der morphotropen Phasengrenze rhomboedrisch-tetragonal von gerichteten mechanischen Spannungen. Kompression der rhb. Phase entlang der Raumdiagonalen, Kompression der tet. Phase entlang der c-Achse, Zugspannungen mit der Hälfte des Betrages entlang der a-Achsen

morphotropen Phasengrenze in den titanreichen Zusammensetzungsbereich und der oben dargestellten Berechnung der MPG unter solchen gerichteten Drücken. Die gerichteten inneren Spannungen führen zu einer stärkeren Destabilisierung der tetragonalen gegenüber der rhomboedrischen Phase und verursachen so die Verschiebung der MPG zu titanreicheren Zusammensetzungen.

#### 4.7 Diskussion der Ergebnisse

Die bei feinkörnigen PNdZT-Keramiken auftretenden Besonderheiten deuten auf starke innere Spannungen in den Kristalliten hin: Die Elementarzellen der tetragonalen Phase sind entlang der c-Achse gestaucht, die Form der ferroelektrischen Hysterese ist verändert, aus der Röntgenbeugung ergibt sich eine hohe Fluktuation der d-Werte und die rhomboedrische Phase ist in den tetragonalen Bereich stabilisiert. Berechnungen nach der Devonshire-Theorie bestätigen, daß gerichtete innere Spannungen zu einer solchen Veränderung der Phasenstabilität führen.

Betrachtet man die hier untersuchten Keramiken, besonders deren hohe Porosität, stellt sich die Frage nach der Herkunft der inneren Spannungen.

Als Ursache für die Verspannung von PZT-Keramiken gilt im allgemeinen die Veränderung der Gittermetrik am ferroelektrischen Phasenübergang. In grobkörnigen Keramiken werden diese geometrischen Veränderungen und die damit verbundenen mechanischen Spannungen

durch die Bildung von Domänen weitgehend kompensiert [32, 79]. Die Form des Kornes kann nahezu vollständig beibehalten werden, die verbleibenden Spannungen sind auf die Randbereiche der Körner und die Domänenwände beschränkt [79, 80].

In feinkörnigem Material ist dieser Spannungsabbau offenbar zum Teil gestört. Als Ursache dafür wäre denkbar, daß in den untersuchten feinkörnigen Keramiken die Domänenbildung in vollständig unterbleibt. Die Profilanalyse der Pulverbeugungsdiagramme wiesen zunächst auf diesen Sachverhalt hin. In einem solchen Fall könnte sich ein in einer Matrix geklemmter Kristallit bei der ferroelektrischen Umwandlung nicht entsprechend verformen und würde vollständig verspannt sein.

Tatsächlich wird in feinkörnigen Ferroelektrika dieses Verhalten beobachtet [145]. Die Grenzkorngröße für die Unterdrückung der Domänenbildung liegt jedoch sehr niedrig, nämlich unterhalb von 170 nm [82, 145]. Ein solcher Mechanismus kommt also für die hier untersuchten Keramiken nicht in Frage. Zudem entfällt bei einer Porosität von etwa 30 Vol-% für einen Großteil der Kristallite der Klemmeffekt der Matrix.

Es muß deshalb davon ausgegangen werden, daß in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten feinkörnigen Keramiken ein anderer Mechanismus für die Verspannung der Elementarzellen und die Stabilisierung der rhomboedrischen Phase verantwortlich ist. Der Schlüssel zur Erklärung des Verhaltens liegt in der Domänenkonfiguration.

Cao und Randall [82] gelang anhand von TEM-Untersuchungen der Nachweis, daß in Nbdotierten PZT-Keramiken noch bis zu einer Korngröße von 170 nm Domänen gebildet werden. Die Grenzkorngröße für den Übergang in den eindomänigen Zustand wurde bisher nicht genau ermittelt, liegt aber nach Cao et al. [82] und den oben zitierten Ergebnissen von Jiang et al. [145] zwischen 60 und 170 nm.

Oberhalb einer Korngröße von 170 nm, das heißt, in dem für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien relevanten Bereich, konnten von verschiedenen Autoren Domänen nachgewiesen werden [82, 136-138]. Die Größe solcher Domänen ist sehr gering und liegt im Bereich von 10-20 nm. Das bedeutet, daß im Vergleich zu grobkörnigen Keramiken der Anteil der Domänenwände pro Volumen steigt. Betrachtet man die Struktur einer Domänenwand detaillierter, wird deutlich, daß damit auch der Anteil an verspannten Bereichen zunimmt.

Die Entstehung und die Auswirkungen dieser Verspannungen sollen am Beispiel einer 90°-Domänenwand in tetragonalem PZT verdeutlicht werden. Bei einem Wechsel der Kristallorientierung um 90° muß die längere c-Gitterkonstante an die kürzere a-Achse angepaßt werden (Abb. 43). Bei Annäherung an die Domänenwand wird die c-Achse gestaucht und die a-Achse verlängert. Die Dicke einer solchen Domänenwand, das heißt des deformierten und unter Spannung stehenden Bereichs liegt für PZT bei etwa 80 Å [80]. Die geometrische Veränderung der Elementarzellen an einer 90°-Domänenwand entspricht genau den in Kap. 4.5 dargestellten Ergebnissen aus den Gitterkonstantenmessungen. Damit ist der Ort im Kristallit gefunden, an dem eine gerichtete Kompression der c-Achse auftritt. Die dafür erforderlichen

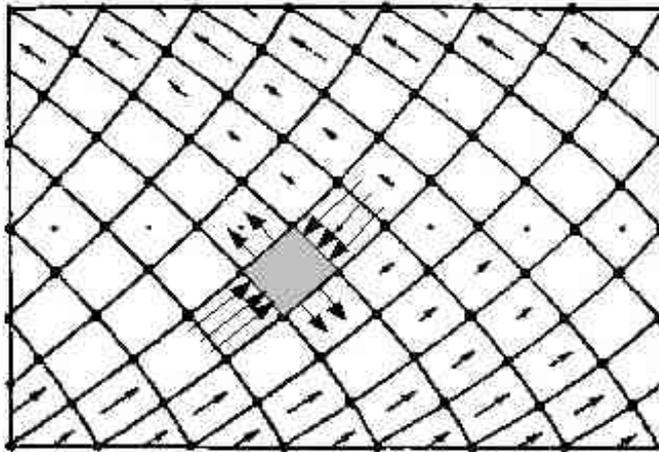


Abbildung 43: Gitterstruktur in der Umgebung einer 90°-Domänenwand in einem tetragonalen Perowskit. An der grau unterlegten Zelle sind exemplarisch die durch den Strukturausgleich wirkenden Kräfte dargestellt. (nach [80])

Kräfte stabilisieren nach den Berechnungen in Kap. 4.6 die rhomboedrische Phase. Im Bereich einer 90°-Domänenwand bilden sich demnach innerhalb der tetragonalen Struktur einige Lagen mit rhomboedrischer Verzerrung. Eine derartige Struktur der Domänenwände wurde bereits von Lucuta et al. [135, 146] vorgeschlagen. Triplett-Aufspaltungen in TEM-Feinbereichsbeugungsbildern (SAD) und Berechnungen der elastischen Energie von Domänenwänden tetragonal-tetragonal ( $T_1$ - $T_2$ ) und rhomboedrisch-tetragonal (T-R) zeigen, daß die elastische Energie einer T-R-Wand niedriger liegt und daher diese Anordnung bevorzugt wird. Für die Domänenkonfiguration von PZT-Keramiken wird daher, wie in Abb. 44 dargestellt, eine alternierende Abfolge der beiden Strukturen postuliert:  $T_1$ -R- $T_2$ -R- $T_1$  [146].

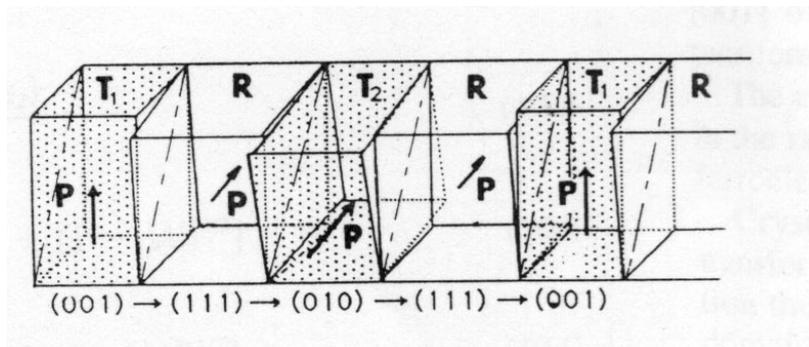


Abbildung 44: Alternierende Abfolge rhomboedrischer und tetragonaler Elementarzellen an einer Domänenwand [146]

Ist der Abstand zwischen zwei Domänenwänden sehr klein und erreicht die Dicke einer Domänenwand, kann sich der verspannte Bereich fast über die gesamte Domäne erstrecken. Die kubische Hochtemperaturphase wandelt aufgrund dieser Spannungen bei der Abkühlung direkt in die rhomboedrische Struktur um. Abbildung 45 zeigt in Anlehnung an den Vorschlag von Goo et al. [80] und in Analogie zu Untersuchungen an  $\text{ZrO}_2$  [147] diesen Stabilisierungsprozeß. Es können so Volumenanteile erzeugt werden, die über die Röntgenbeugung detektierbar sind und makroskopisch eine Verschiebung der morphotropen Phasengrenze bewirken. Diese Verschiebung kann wiederum indirekt anhand der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften nachgewiesen werden.

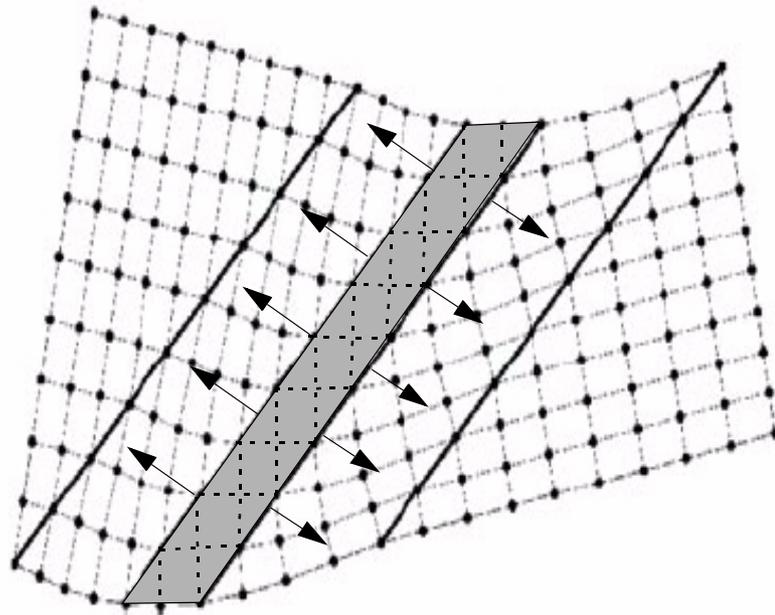


Abbildung 45: Struktur einer Domänenwand mit verzerrten Bereichen und einer Lage stabilisierter rhomboedrischer Phase (nach [147])

Es bleibt zu klären, wie die charakteristische Reflexverbreiterung der Pulverbeugungsdiagramme entsteht. Die besten Anpassungsergebnisse werden, wie oben erwähnt, unter der Annahme einer großen Kohärenzlänge erzielt. Die Existenz von Domänen im Nanometerbereich scheint jedoch diesem Ergebnis zu widersprechen. Die Lösung des Problems liegt wiederum in der Struktur der Domänenwand. Aufgrund des diffusen Übergangs zwischen den einzelnen Netzebenen wird die Braggsche Beugungsbedingung nicht mehr durch Inkohärenz sondern durch Veränderungen der Netzebenenabstände gestört.

In Verbindung mit den in der Literatur dargestellten Befunden zu feinkörnigen Keramiken kann hiermit ein vollständiges Modell der inneren Spannungen in PZT-Keramiken in Abhängigkeit der Korngröße aufgestellt werden.

Bei sehr kleinen Kristallitgrößen im Bereich einiger weniger Nanometer ist der Effekt der Grenz- bzw. Oberfläche so stark, daß die ferroelektrische Umwandlung unterbleibt. Die kubische Hochtemperaturphase ist auch bei Raumtemperatur noch stabil. Ähnliche Effekte, nämlich die Stabilisierung der tetragonalen Phase, wurden an  $ZrO_2$  beobachtet und sind auf den Einfluß der Ober- bzw. Grenzflächenenergie zurückzuführen [148]. Für Ferroelektrika wird bei sehr kleinen Korngrößen eine von der Oberfläche ausgehende Reduzierung der Polarisation diskutiert [149]. Als Ursache dafür wird von Huang et al. [150, 151] eine Kontraktion der Bindungen angesehen ("surface bond contraction"), die zu einer Kompression und damit zur Verringerung der spontanen Polarisation führt. Bei sehr kleinen Partikeln im Bereich unter 15 nm kann so die Curietemperatur unter die Raumtemperatur sinken [149].

Oberhalb dieses Bereichs bis zu einer Korngröße von etwa 100 nm liegen bisher nur wenige Daten vor. Als gesichert gilt, daß die ferroelektrische Umwandlung ab einer Korngröße von 60 nm abläuft. In diesem Material sind jedoch noch keine Domänen beobachtbar [137]. Aufgrund der Domänenwandenergien ist die Bildung von Domänen in diesem Bereich thermodynamisch unterdrückt [79]. Über die Beeinflussung des Kristallgitters durch diese Unterdrückung der Domänenbildung ist bisher nur wenig bekannt. Neuere TEM-Untersuchungen an undotierten und Nd-dotierten PZT-Dünnschichten zeigen, daß Kristallite in dieser Größenordnung in Abhängigkeit der umgebenden Matrix eine Veränderung der Gitterparameter zeigen [152].

Ist die Korngröße groß genug (170 nm im Fall von PZT), um die Domänenbildung ablaufen zu lassen, entstehen an den Domänenwänden verspannte Bereiche. Für den Bereich bis etwa 1  $\mu\text{m}$  steigt die Domänengröße nur unwesentlich an [82]. Es ist somit davon auszugehen, daß PZT-Keramiken mit Korngröße zwischen 170 nm und 1  $\mu\text{m}$  aufgrund der oben beschriebenen Domänenwandeffekte starken inneren Spannungen ausgesetzt sind. Diese Spannungen, die nach Chattopadhyay et al. [153] auch in freien Pulvern auftreten, führen bei Zusammensetzungen in der Nähe der MPG zur makroskopischen Stabilisierung der rhomboedrischen Phase und damit zur Verschiebung der MPG.

Die hier untersuchten grobkörnigen Keramiken mit einer Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$  sind nach den dielektrischen, ferroelektrischen und strukturellen Untersuchungen als weitgehend spannungsfrei anzusehen. Die Bildung von etwa 30 nm großen Domänen genügt, um den verspannten Anteil der Keramik so weit zu reduzieren, daß die Materialeigenschaften bis auf eine geringfügige Veränderung der Gitterkonstanten nicht wesentlich beeinflusst werden.

Aus technologischer Sicht ist daher bei speziellen Keramiken wie Kompositmaterialien, Fasern und Dünnschichten zu beachten, daß die Verschiebung der MPG durch eine entsprechende Veränderung im Versatz, eine Erhöhung des Titangehalts, kompensiert werden muß.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Bleizirkonattitanat-Keramiken (PZT) werden für die Anwendung als Sensor oder Aktuator in vielfältigen Geometrien und über sehr unterschiedliche Verfahren hergestellt. Aus technologischen Gründen ergeben sich bei einigen dieser Verfahren Besonderheiten im Gefüge wie z.B. ein hoher Porenanteil oder kleine mittlere Korngrößen.

Da sich diese Parameter auf die Eigenschaften eines ferroelektrischen Materials auswirken, ist die Gefügeabhängigkeit der Materialeigenschaften von PZT-Keramiken von verschiedenen Arbeitsgruppen detailliert untersucht worden. Über die Auswirkungen sehr kleiner Korngrößen bestand in der Literatur dennoch bisher Uneinigkeit.

Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit feinkörnige PZT-Keramiken, die über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, im Bezug auf die Material- und strukturellen Eigenschaften untersucht. Dabei war besonders die morphotrope Phasengrenze (MPG) rhomboedrisch-tetragonal von Interesse.

Messungen der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften zeigten unterhalb einer Grenzkorngröße von etwa  $1\ \mu\text{m}$  einen starken Einfluß des Gefüges und führten zu der Annahme, daß sich die MPG mit abnehmender Korngröße zu titanreicheren Zusammensetzungen verschiebt. Diese Vermutungen konnten durch quantitative Phasenanalysen auf der Basis von Pulverbeugungsdiagrammen bestätigt werden.

In Analogie zu in der Literatur dokumentierten Arbeiten müssen innere Spannungen als Ursache dieser Verschiebung angenommen werden. Bisher wurde davon ausgegangen, daß solche inneren Spannungen bei der ferroelektrischen Umwandlung durch die Klemmung der Körner in der keramischen Matrix entstehen und nur in dichtgesinterten Keramiken auftreten können. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben weisen aufgrund der Herstellungsmethode gleichzeitig mit der Abnahme der Korngröße jedoch einen erhöhten Porenanteil auf. Dennoch wurde mit abnehmender Korngröße eine zunehmende Klemmung beobachtet. Ergänzend dazu wurden keine signifikanten Unterschiede in der Kristallstruktur und im Phasenbestand zwischen gemörserten und ungemörserten Proben festgestellt.

Die Klemmung muß daher in den Kristalliten selbst auftreten und ist auf die Verzerrung des Kristallgitters im Bereich von Domänenwänden zurückzuführen. Die bei kleinen Körnern ausgebildeten Domänen im nm-Bereich sind fast vollständig verspannt. Diese Verspannung führt zu einer Deformation der Elementarzellen, und wie durch Berechnungen nach der Devonshire-Theorie nachgewiesen wurde, zur Veränderung der Freien Enthalpie der tetragonalen und rhomboedrischen Phase. Die tetragonale Struktur wird destabilisiert und die MPG verschiebt sich zu höheren Titangehalten.

Für die technische Anwendung solcher feinkörniger Keramiken muß diese Verschiebung der Phasengrenze berücksichtigt werden. Der Versatz ist mit einem entsprechen höheren Titange-

halt zu versehen, um die optimalen Materialeigenschaften im Bereich der morphotropen Phasengrenze nutzen zu können.

Einige Fragen und Details konnten mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Analysemethoden nicht geklärt werden.

So kann die Domänenstruktur der feinkörnigen Proben im Rasterelektronenmikroskop nicht abgebildet werden. Diese Strukturen müssen im Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden. Dabei sollte speziell die Struktur der Domänenwand von Interesse sein.

Bisher liegen keine Untersuchungen der elektromechanischen Eigenschaften vor. Als Voraussetzung für solche Messungen muß die Struktur der Proben und damit die Polarisierbarkeit der Proben verbessert werden.

Die Strukturuntersuchungen an Labor-Pulverdiffraktometern zeigen nicht, ob an der MPG auch die monokline Phase vorliegt und eine Rolle für die veränderten Phasenstabilitäten spielt. Diese Frage ist nur anhand von hochauflösender Röntgenbeugung zu beantworten. Sollte die monokline Phase tatsächlich auftreten, muß die Devonshire-Modellrechnung über die Veränderung der entsprechenden Koeffizienten und Variablen angepaßt werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind auf Faserkomposite und Dünnschichtproben anzuwenden und damit in die technologische Anwendung zu überführen.

---

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Jaffe, B. ; Roth, R.S. ; Marzullo, S.: Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate- Lead Zirconate-Lead Oxide: Tin Oxide and Lead Titanate-Lead Hafnate. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 55(5), 1955, S. 239-254
- [2] Ruschmeyer, K. [Hrsg.]: *Piezokeramik*. expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1995
- [3] Bauer, A. ; Bühling, D. ; Gesemann, H.-J. ; Helke, G. ; Schreckenbach, W.: *Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika*. Akademische Verlagsanstalt Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1976
- [4] Safari, A. ; Sa-gong, G. ; Giniewicz, J. ; Newnham, R.E.: *Composite Piezoelectric Sensors*. Proc. 21st University Conference on Ceramic Science 20, 1986, S. 445-454
- [5] Newnham, R.E. ; Skinner, D.P. ; Cross, L.E.: *Connectivity and Piezoelectric-pyroelectric Composites*. *Mat. Res. Bull.* Vol. 13, 1978, S. 525-536
- [6] Klicker, K.A. ; Biggers, J.V. ; Newnham, R.E.: *Composites of PZT and Epoxy for Hydrostatic Transducer Applications*. *J. Am. Ceram. Soc.* 64(1), 1981, S. 5-9
- [7] Savakus, H.P. ; Klicker, K.A. ; Newnham, R.E.: *PZT-Epoxy Piezoelectric Transducers: A Simplified Fabrication Procedure*. *Mat. Res. Bull.* 16, 1981, S. 677-680
- [8] Gebhardt, S.: *Herstellung und Charakterisierung von feinskaligen 1-3-Piezokompositen für Ultraschallwandler*. Univ.-Diss., Freiberg(Sa.), 2000
- [9] Seth, V.K. ; Schulze, W.A.: *Fabrication and Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Films and Fibers*. *Ferroelectrics*, 112, 1990, S. 283-307
- [10] Boulton, J.M. ; Teowee, G. ; Uhlmann, D.R.: *Sol-Gel Derived PZT Fibers*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 271, 1992, S. 517-522
- [11] Glaubitt, W. ; Jahn, R. ; Merklein, S.: *Formkörper auf der Basis von PZT (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, Bleizirkonat-Bleititanat, Verfahren und Zwischenprodukt zu deren Herstellung*. Patentschrift, DE 43 32 831 C1, 1994
- [12] Shimono, I. ; Sugawara, T. ; Ishimori, F. ; Ohara, Y.: *Preparation of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Fibers by the Alginate Method*. *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Edition*, 101, 1993, S. 700-703
- [13] Toyoma, M. ; Hamaji, Y. ; Kunisaburo, T.: *Fabrication of Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ceramic Fibers by Sol-Gel Processing. II. Viscosity Change and Spinnability of Pb, Ti, Zr Complex Alkoxide Aolutions and Hydrolysis and Morphology of Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ceramic Fibers*. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1995, S. 150-155

- 
- [14] Watzka, W. ; Seifert, S. ; Scholz, H. ; Sporn, D.:  
PZT-Fiber / Polymer Composites – Preparation and Properties.  
Fifth Euro Ceramics Vol. 1 S. 217-220 Electroceramics, 1996
- [15] Meyer, R. ; Shrout, T. ; Yoshikawa, S.: Lead Zirconate Titanate Fine Fibers  
Derived from Alkoxide-Based Sol-Gel Technology.  
J. Am. Ceram. Soc. 81(4), 1998, S. 861-868
- [16] Watzka, W. ; Scholz, H. ; Sporn, D. ; Franke, K.:  
Preparation and Ferroelectric Behaviour of PZT-Fibers.  
Fourth Euro Ceramics Vol. 5 S. 189-196, Electroceramics
- [17] Watzka, W. ; Seifert, S. ; Scholz, H. ; Sporn, D. ; Schönecker, A. ; Seffner, L.:  
Dielectric and Ferroelectric Properties of 1-3 Composites Containing Thin PZT-  
Fibers. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications  
of Ferroelectrics, East Brunswick, N.J. USA, Aug. 18-21, 1996, Vol. II,  
IEEE Cat. Nr. 96 CH 35948
- [18] Hansch, R.: Optimierung des PbO-Haushaltes in undotierten und SKN-substituierten  
PZT-Fasern: Gefüge und Eigenschaften. Univ.-Diss., Würzburg, 2003
- [19] Roßner, W.: Sinterverhalten und elektrische Eigenschaften von Neodym dotierter  
Bleizirkonat-Titanat-Keramik, hergestellt nach dem Mixed-Oxide-Verfahren.  
Univ.-Diss., Erlangen-Nürnberg, 1985
- [20] Hammer, M.: Herstellung und Gefüge-Eigenschaftskorrelationen von PZT-  
Keramiken. Univ.-Diss., Karlsruhe, 1996
- [21] Hammer, M. ; Hoffmann, M.J.: Detailed X-ray Diffraction Analysis and Correlation  
of Microstructural and Electromechanical Properties of La-doped PZT  
Ceramics. J. of Electroceramics 2:2, 1998, S. 75-84
- [22] Haertling, G.H.: Hot-Pressed Lead Zirconate-Lead Titanate Ceramics Containing  
Bismuth. Am. Ceram. Soc. Bull., 43(12), 1964, S. 875-879
- [23] Gesemann, H.J.: Einfluß der Gefügekorngröße auf piezoelektrische Eigenschaften  
und auf den Polarisationsprozeß von Bleititanatzirkonatkeramik.  
Ber. Dt. Ker. Ges. 42, 1965, S. 60
- [24] Webster, A.H. ; Weston, T.B.: The Grain Size Dependence of the Electromechanical  
Properties in Lead Zirconate – Titanate Ceramics.  
J. Can. Ceram. Soc. 37, 1968, S. 51-54
- [25] Martirena, H.T. ; Burfoot, J.C.: Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric  
Ceramics. J. Phys. C, Solid State Phys. 7, 1974, S. 3182-3192
- [26] Rossner, W. ; Lubitz, K. ; Tomandl, G.: Densification and Crystallite Growth in  
PZT Ceramics with Variable Neodymium Content.  
Silicates Industriels, 3-4, 1985, S. 31-34

- 
- [27] Kim, N.: Grain Size Effect on the Dielectric and Piezoelectric Properties in Compositions which are near the Morphotropic Phase Boundary of Lead Zirconate-Titanate Based Ceramics.  
Univ.-Diss., Pennsylvania State University, USA, 1994
- [28] Randall, C.A. ; Kim, N. ; Kucera, J.-P. ; Cao, W. ; Shrout, T.R. : Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (3), 1998, S. 677-688
- [29] Fernandes, J.C. ; Hall, D.A. ; Cockburn, M.R. ; Greaves, G.N.: Phase Coexistence in PZT Ceramic Powders. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B97*, 1995, S. 137-141
- [30] Härdtl, K.H. ; Hennings, D.: Wechselwirkungen zwischen Gefüge und Gitterstruktur in der ferroelektrischen Mischkristallreihe  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ . *Science of Ceramics*, 6, S.VII/1-VII/15
- [31] Devonshire, A.F.: Theory of  $\text{BaTiO}_3$  – Part I. *Phil. Mag.* 49, 1949, S. 1040-1063
- [32] Jaffe, B.: *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, New York, 1971
- [33] Xu, Y. [Hrsg.]: *Ferroelectric Materials and their Applications*. North-Holland, Amsterdam, 1991
- [34] Kleber, W.: *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990
- [35] Goldschmidt, V.M.: *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. VII: Die Gesetze der Kristallchemie. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I Mat. Naturv. Kl.* 1926, Nr. 2; VIII: Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen. *ibid.* 1927, Nr. 8
- [36] Shirane, G. ; Suzuki, K.: Crystal Structure of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 1952, S. 333
- [37] Noheda, B. ; Cox, D.E. ; Shirane, G. ; Gonzalo, J.A. ; Cross, L.E. ; Park, S.-E.: Monoclinic Ferroelectric Phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Solid Solution. *Appl. Phys. Lett.* 74, 1999, S. 2059-2061
- [38] Comès, P.R. ; Lambert, M. ; Guinier, A.: Désordre Linéaire dans le Cristaux (cas du Silicium, du Quartz, et des Pérovskites Ferroelectriques). *Acta Crystallographica A26*, 1970, S. 244-254
- [39] Cohen, R.E.: Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. *Nature* 358, 1992, S. 136-138
- [40] Kakegawa, K.; Mohri, J.; Takahashi, T.; Yamamura, H.; Shirasaki, S.: A Compositional Fluctuation and Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . *Solid State Communications*, 24, 1977, 769-772

- 
- [41] Noheda, B. ; Gonzalo, J.A. ; Cross, L.E. ; Guo, R. ; Park, S.-E. ; Cox, D.E. ; Shirane, G.: Tetragonal-to-monoclinic Phase Transition in a Ferroelectric Perovskite: The Structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B* 61(13), 2000, S. 8687-8695
- [42] Yamamoto, T. ; Makino, Y.: Pressure Dependence of Ferroelectric Properties in  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Solid State System under Hydrostatic Stress. *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 Part I, 5B, 1996, S. 3214-3217
- [43] Sawaguchi, E.: Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ . *J. Phys. Soc. Japan* 8(5), 1953, S. 615-629
- [44] Samara, G.A.: Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Ferroelectric Perovskites:  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ . *Ferroelectrics* 2, 1971, S. 277-289
- [45] Glazer, M. ; Mabud, S.A. ; Clarke, R.: Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at Several Temperatures. I.  $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . *Acta Cryst.* B34, 1978, S. 1060-1065
- [46] Gavriyachenko, V.G. ; Spinko, R.O. ; Martynenko, M.A. ; Fresenko, E.G.: Spontaneous Polarization and Coercive Field of Lead Titanate. *Sov. Phys. Solid State*, 12(5), 1970, S. 1203-1204
- [47] Sawaguchi, E. ; Maniwa, H. ; Hoshino, S.: Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate. *Phys. Rev.* 83, 1951, S. 1078
- [48] Megaw, H.D.: Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type. *Proc. Phys. Soc.* 58, 1946, S. 133-152
- [49] Shirane, G.; Takeda, A.: Phase Transition in Solid Solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  (I) Small Concentrations of  $\text{PbTiO}_3$ . *J. Phys. Soc. Japan* 7(1), 1952, S. 5-11
- [50] Ito, H. ; Shiozaki, Y. ; Sawaguchi, E.: Crystal Structure of Ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  Studied by X-Ray and Neutron Diffraction Profile Analysis Method. *J. phys. Soc. Jpn.* 52(3), 1983, S. 913-919
- [51] Barnett, H.M.: Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric Lead Zirconate-Lead Titanate System. *J. Appl. Phys.* 33, 1962, S.1606
- [52] Dai, X. ; Wang, Y.: Study on the Order of the  $F_{R(LT)}-F_{R(HT)}$  Phase Transition of PZT Ceramics. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1991, S. 435-440
- [53] Clarke, R. ; Glazer, A.M. ; Ainger, F.W.: Phase Transitions in Lead Zirconate-Titanate and their Applications in Thermal Detectors. *Ferroelectrics* 11, 1976, S. 359-364
- [54] Noheda, B. ; Cox, D.E. ; Shirane, G. ; Guo, R. ; Jones, B. ; Cross, L.E.: Stability of the Monoclinic Phase in the Ferroelectric Perovskite  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B* 63, 2000, 014103-1-9

- 
- [55] Guo, R. ; Cross, L.E. ; Park, S.-E. ; Noheda, B. ; Cox, D.E. ; Shirane, G.: Origin of the High Piezoelectric Response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* 84(23), 2000, S. 5423-5426
- [56] Ari-Gur, P. ; Benguigui, L.: X-ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition. *Solid State Comm.* 15, 1974, S. 1077-1079
- [57] Wersing, W.: Analysis of Phase Mixtures in Ferroelectric Ceramics by Dielectric Measurements. *Ferroelectrics*, 7, 1974, S. 163-165
- [58] Ari-Gur, P. ; Benguigui, L.: Direct Determination of the Coexistence Region in the Solid Solutions  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.* 8, 1975, S. 1856-1862
- [59] Thomann, H. ; Wersing, W.: Principles of Piezoelectric Ceramics for Mechanical Filters. *Ferroelectrics*, 40, 1982, S. 189-202
- [60] Wersing, W. ; Rossner, W. ; Eckstein, G. ; Tomandl, G.: The Morphotropic Phase Boundary in PZT Ceramics Prepared by Spray Drying of Salt Solutions and by the Mixed Oxide Method. *Silicates Industriels*, 3-4, 1985, S. 41-46
- [61] Cao, W. ; Cross, E.: The Ratio of Rhombohedral and Tetragonal Phases on the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate Titanate. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 1992, S. 1399-1402
- [62] Cao, W. ; Cross, E.: Theoretical Model for the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution. *Phys. Rev. B*, 47(9), 1993, S. 4825-4830
- [63] Berlincourt, D. ; Cmolik, C. ; Jaffe, H.: Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions. *Proc. IRE*, 1960, S. 220-229
- [64] Amin, A. ; Cross, L.E. ; Newnham, R.E.: Calorimetric and Phenomenological Studies of the  $\text{PbZrO}_3$ :  $\text{PbTiO}_3$  System. *Ferroelectrics*, 37, 1981, S. 647-650
- [65] Thomann, H.: Piezoelektrische Mechanismen in Bleizirkonat-Titanat. *Z. Angew. Phys.* 20(6), 1966, S. 554-559
- [66] Carl, K. ; Härdtl, K.H.: Strukturelle und elektromechanische Eigenschaften Laddotierter  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ -Keramiken. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 47, 1970, S. 687-691
- [67] Atkin, R.B. ; Fulrath, R.M.: Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 54(5), 1971, S. 265-270
- [68] Wersing, W.: Devonshire Betrachtungen zum elastischen Verhalten piezoelektrischer Keramiken. *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Joint Meeting Electron and Magnetoceramics Dt. Keram. Ges., Celle*, 1981, S. 162-182
- [69] Heywang, W. ; Schöfer, R.: Aufbau ferroelektrischer Phasensysteme in Perowskiten. *Z. Angewandte Physik* 20(1), 1965, S. 10-15

- 
- [70] Hammer, M. ; Monty, C. ; Endriss, A. ; Hoffmann, M.J.: Correlation between Surface Texture and Chemical Composition in Undoped, Hard, and Soft Piezoelectric PZT Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81(3) 1998, S. 721-724
- [71] Haertling, G.H. ; Land, C.E.: Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 1971, S. 1-11
- [72] Kulcsar, F.: Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions. *J. Am. Ceram. Soc.* 42(7), 1959, S. 343-349
- [73] Langman, R.A. ; Runk, R.B. ; Butler, S.R.: Isothermal Grain Growth of Pressure-Sintered PLZT Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 56(9), 1973, S. 486-488
- [74] Hammer, M. ; Hoffmann, M.J.: Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81(12), 1998, S. 3277-3284
- [75] Surowiak, Z. ; Kupriyanov, M.F. ; Czekaj, D.: Properties of Nanocrystalline Ferroelectric PZT Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2001, S. 1377-1381
- [76] Yamamoto, T.: Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation. *Ceramic Bulletin* 71(6), 1992, S. 978-985
- [77] Burggraf, A.J. ; Keizer, K.: Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted PbTiO<sub>3</sub> and Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Ceramics. *Mat. Res. Bull* 10, 1975, S. 521-528
- [78] Kittel, C.: Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. *Phys. Rev.* 70(11-12), 1946, S. 965-971
- [79] Arlt, G.: The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics* 104, 1990, S. 217-227
- [80] Goo, E. ; Mishra, R. ; Thomas, G.: Electron Microscopy Study of the Ferroelectric Domains and Domain Wall Structure in PbZr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* 52(4), 1981, S. 2940-2943
- [81] Mitsui, T. ; Furuichi, J.: Domain Structure of Rochelle Salt and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Phys. Rev.* 90(2), 1953, S. 193-202
- [82] Cao, W. ; Randall, C.A.: Grain Size and Domain Size Relations in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials. *J. Phys. Chem. Solids* 57(10), 1996, S. 1499-1505
- [83] Arlt, G.: Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramics: Stress Relief. *J. Mater. Sci.* 25, 1990, S. 2655-2666
- [84] Buessem, W.R. ; Cross, L.E. ; Goswami, A.K.: Effect of Two-Dimensional Pressure on the Permittivity of Fine- and Coarse-Grained Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 49(1), 1966, S. 36-39
- [85] Kinoshita, K. ; Yamaji, A.: Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics. *J. Appl. Phys.* 47(1), 1976, S. 371-373

- 
- [86] Yamaji, A. ; Enomoto, Y. ; Kinoshita, K. ; Murakami, T.: Preparation, Characterization, and Properties of Dy-Doped Small- Grained BaTiO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 60(3-4), 1977, S. 97-101
- [87] Dunn, M.L. ; Taya, M.: Electromechanical Properties of Porous Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 76(7), 1993, S. 1697-1706
- [88] Getman, I. ; Lopatin, S.: Theoretical and Experimental Investigation of Porous PZT Ceramics. *Ferroelectrics* 186, 1996, S. 301-304
- [89] Craciun, F. ; Galassi, C. ; Roncari, E. ; Filippi, A. ; Guidarelli, G.: Electro-Elastic Properties of Porous Piezoelectric Ceramics Obtained by Tape Casting. *Ferroelectrics* 205, 1998, S. 49-67
- [90] Geis, S. ; Fricke, J. ; Löbmann, P.: Electrical Properties of PZT Aerogels. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 2002, S. 1155-1161
- [91] Gupta, S.M. ; Kulkarni, A.R.: Role of Excess PbO on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate. *J. Mater. Res.* 10(4), 1995, S. 953-961
- [92] Frey, M.H. ; Xu, Z. ; Han, P. ; Payne, D.A.: The Role of Interfaces on Apparent Grain Size Effect on the Dielectric Properties for Ferroelectric Barium Titanate Ceramics. *Ferroelectrics* 206/207, 1998, S. 337-353
- [93] Arlt, G. ; Hennings, G. ; de With, G.: Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics. *J. Appl. Phys.* 58(4), 1985, S. 1619-1625
- [94] Hsiang, H.I. ; Yen, F.S.: Effect of Crystallite Size on the Ferroelectric Domain Growth of Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 79(4), 1996, S. 1053-1060
- [95] Goswami, A.K.: Theory on the Effect of Hydrostatic Pressure on the Permittivity and Curie Point of Single Crystal Barium Titanate. *J. Phys. Soc. Japan* 21(6), 1966, S. 1037-1040
- [96] Cieminski, J. von ; Kleint, C. ; Beige, H. ; Höche, R.: Effects of Internal Mechanical Stress on the Electromechanical Properties of Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics*, 109, 1990, S. 95-100
- [97] Amin, A. ; Newnham, R.E. ; Cross, L.E.: Effect of Elastic Boundary Conditions on Morphotropic Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Piezoelectrics. *Phys. Rev. B* 34(3), S. 1595-1598
- [98] Isupov, V.A.: Dielectric Polarization of PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> Solid Solutions. *Sov. Phys. Solid State* 12(5), 1970, S. 1084-1088
- [99] Halemane, T.R. ; Haun, M.J. ; Cross, L.E. ; Newnham, R.E.: A Phenomenological Theory for Phase Transitions in Perovskite Ferroelectrics with Oxygen Octahedron Tilts. *Ferroelectrics* 62, 1985, S. 149-165

- 
- [100] Halemane, T.R. ; Haun, M.J. ; Cross, L.E. ; Newnham, R.E.: First Order Transitions in Perovskite Ferroelectrics with Oxygen Octahedron Tilts: Application to PZT. *Ferroelectrics* 70, 1986, S. 153-159
- [101] Amin, A. ; Haun, M.J. ; Badger, B. ; McKinstry, H. ; Cross, L.E.: A Phenomenological Gibbs Function for the Single Cell Region of the  $\text{PbZrO}_3$  :  $\text{PbTiO}_3$  Solid Solution System. *Ferroelectrics* 65, 1985, 107-130
- [102] Zhuang, Z.Q. ; Haun, M.J. ; Jang, S.J. ; Cross, L.E.: Low Temperature Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of Pure (Undoped) PZT Ceramics. *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, 6<sup>th</sup>, 1986, S. 394-397
- [103] Haun, M.J. ; Furman, E. ; Jang, S.J. ; Cross, L.E.: Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part I: Phenomenology. *Ferroelectrics* 99, 1989, S. 13-25
- [104] Haun, M.J. ; Furman, E. ; McKinstry, H.A. ; Cross, L.E.: Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part II: Tricritical Behavior. *Ferroelectrics* 99, 1989, S. 27-44
- [105] Haun, M.J. ; Zhuang, Z.Q. ; Furman, E. ; Jang, S.J. ; Cross, L.E.: Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part III: Curie Constant and Sixth-Order Polarization Interaction Dielectric Stiffness Coefficients. *Ferroelectrics* 99, 1989, S. 45-54
- [106] Haun, M.J. ; Furman, E. ; Halemane, T.R. ; Cross, L.E.: Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part IV: Tilting of the Oxygen Octahedra., *Ferroelectrics* 99, 1989, S. 55-62
- [107] Haun, M.J. ; Furman, E. ; Jang, S.J. ; Cross, L.E.: Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part V: Theoretical Calculations. *Ferroelectrics* 99, 1989, S. 63-86
- [108] Stotz, S.: Shift of the Morphotropic Phase Boundary in the PZT System under the Influence of Electric Fields and Uniaxial Stress. *Ferroelectrics*, 76, 1987, S. 123-132
- [109] Oh, S.H. ; Jang, H.M.: Three-Dimensional Phase Diagram of the  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  System under Hydrostatic Pressure. *Ceramics International* 26, 2000, S. 565-569
- [110] Haun, M.J. ; Zhuang, Z.Q. ; Furman, E. ; Jang, S.-J. ; Cross, L.E.: Electrostrictive Properties of the Lead Zirconate Titanate Solid-Solution System. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (7), S. 1140-1144
- [111] Brown, L.M. ; Mazdiyasi, K.S.: Cold-Pressing and Low-Temperature Sintering of Alkoxy-Derived PLZT. *J. Am. Ceram. Soc.* 55(11), 1972, S. 541-544
- [112] Zhuang, Z.Q. ; Haun, M.J. ; Jang, S.-J. ; Cross, L.E.: Fabrication and Characterization of Pure Homogeneous PZT Ceramics from Sol-Gel Derived Powders. *Advanced Ceramic Materials* 3(5), 1988, S. 485-490

- 
- [113] Härdtl, K.H. ; Rau, H.: PbO Vapour Pressure in the  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  System. Solid State Communications, 7, 1969, S. 41-45
- [114] Kingon, Angus I. ; Clark, J. Brian: Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control. J. Am. Ceram. Soc. 66(4), 1983, S. 253-256
- [115] Kingon, Angus I. ; Clark, J. Brian: Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics. J. Am. Ceram. Soc. 66(4), 1983, S. 256-260
- [116] Cheng, S. ; Lloyd, I.K.: Modification of Surface Texture by Grinding and Polishing Lead Zirconate Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 75(8), 1992, S. 2293-2296
- [117] Schuster, M. ; Göbel, H.: Application of Graded Multilayer Optics in X-Ray Diffraction. Advances in X-Ray Analysis 39, 1997, S. 57-71
- [118] Young, R.A.: Introduction into the Rietveld method. in: Young, R.A. [Hrsg.]: The Rietveld Method. Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, New York, 1995
- [119] Cheary, R.W. ; Coelho, A.: A Fundamental Parameters Approach to X-Ray Line-Profile Fitting. J. Appl. Cryst. 25, 1992, S. 109-121
- [120] Kern, A. ; Coelho, A.: A New Fundamental Parameters Approach in Profile Analysis of Powder Data. Proc. Int. School on Powder Diffraction, Allied Publishers Ltd., 1998, S. 144-151
- [121] Ramminger, P. ; Tessadri, R. ; Krismer, R. ; Wilhartitz, P.: Application of High Temperature X-Ray Diffraction as a Tool of Material Characterization and Product Optimization. 15th Intern Plansee Proc GT48, Reutte, 2001
- [122] Bruggemann, D.A.G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. Annalen der Physik 24, 1935, S.636-679
- [123] Wersing, W. ; Lubitz, K. ; Mohaupt, J.: Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of Porous PZT Ceramics. Ferroelectrics 68, 1986, S. 77-97
- [124] Hollemann, A.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin, 1995
- [125] Deb, N. ; Baruah, S. ; Sarma, N. ; Dass, N.: Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics of barium(II)-bis(oxalato)barium(II)dihydrate and lead(II)bis(oxalato)lead(II)monohydrate. Thermochemica Acta 329, 1999, S. 129-139
- [126] Chandratreya, S. ; Fulrath, R. ; Pask, J.: Reaction Mechanisms in the Formation of PZT Solid Solutions. J. Am. Ceram. Soc. 64(7), 1981, S. 422-425
- [127] Bertagnolli, H. ; Merkle, R.: Investigation of the Crystallization of Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate with X-Ray Diffraction and Differential Thermal Analysis. Ber. Bunsenges. 102(8), 1998, S. 1023-1031

- 
- [128] Wilkinson, A.P. ; Xu, J. ; Pattanaik, S. ; Billinge, S.J.L.: Neutron Scattering Studies of Compositional Heterogeneity in Sol-Gel Processed Lead Zirconate Titanates. *Chem. Mater.* 10, 1998, S. 3611-3619
- [129] Chae, H.K. ; Payne, D.A. ; Xu, Z. ; Ma, L.: Molecular Structure of a New Lead Titanium Bimetallic Alkoxide Complex,  $[\text{PbTi}_2(\mu_4\text{-O})(\text{OOCCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_7]_2$ : Evolution of Structure on Heat Treatment and the Formation of Thin Layer Dielectrics. *Chem. Mater.* 6(10), 1994, S. 1589-1592
- [130] Ma, L. ; Payne, D.A.: Studies on the Nature of a Lead Zirconate Titanate (PZT) Precursor Solution. Isolation and Structural Characterization of  $[\text{PbZr}_2(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]_2$ . *Chem. Mater.* 6(7), 1994, S. 875-877
- [131] Faure, S.P. ; Barboux, P. ; Gaucher, P. ; Livage, J.: Colloidal Processing of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  Thin Films. *J. Mater. Chem.* 2(7), 1992, S.713-717
- [132] Glaubitt, W. ; Sporn, D. ; Jahn, R.: Sol-Gel Processing of PZT Long Fibers. *Advances in Science and Technology 10 Vol.: Intelligent Materials and Systems*, Ed.: Vincenzini, P., 1995, S. 47-54
- [133] Ahlfänger, R. ; Bertagnolli, H. ; Ertel, T. ; Kolb, D. ; Peter, D. ; Naß, R. ; Schmidt, H.: First Evidence of the Preformation of an Inorganic Network in Sol-Gel Processing of Lead Zirconate Titanate, Obtained by EXAFS Spectroscopy. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95(10), 1991, S. 1286-1289
- [134] Streiffer, S.K. ; Parker, C.B. ; Romanov, A.E. ; Lefevre, M.J. ; Zhao, L. ; Speck, J.S. ; Pompe, W. ; Foster, C.M. ; Bai, G.R.: Domain Patterns in Epitaxial Rhombohedral Ferroelectric Films. I. Geometry and Experiments. *J. Appl. Phys.* 83(5), 1998, S. 2742-2753
- [135] Lucuta, P.G. ; Teodorescu, V. ; Vasiliu, F.: SEM, SAED, and TEM Investigations of Domain Structure and PZT-Ceramics at Morphotropic Phase Boundary. *Appl. Phys. A* 37, 1985, S. 237-242
- [136] Madsen, L.D. ; Griswold, E.M. ; Weaver, L.: Domain Structures in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Films. *J. Mater. Res.* 12(10), 1997, S. 2612-2616
- [137] Ren, S. ; Lu, C. ; Liu, J. ; Shen, H. ; Wang, Y.: Size-Related Ferroelectric-Domain-Structure Transition in a Polycrystalline  $\text{PbTiO}_3$  Thin Film. *Phys. Rev. B* 54(20), 1996, S. 14337-14340
- [138] Zybill, C.E. ; Radojkovic, P. ; Franz, H. ; Koch, F.: Domänenstruktur ferroelektrischer PZT-Filme. DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 1998, 62. Physikertagung 23.3.98-27.3.98
- [139] Roncari, E. ; Galassi, C. ; Craciun, F. ; Capiiani, C. ; Piancastelli, A.: A Microstructural Study of Porous Piezoelectric Ceramics Obtained by Different Methods. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2001, S. 409-417

- 
- [140] Park, Y.I. ; Miyayama, M. : Electrical Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  [PZT] Fibers Fabricated by Sol-Gel Technique.  
Key Engineering Materials Vols. 157-158 (1999), S. 33-40
- [141] Takahashi, M.: Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics by the Addition of Impurities. Jap. J. Appl. Phys. 9(10), 1970, S. 1236-1246
- [142] Wersing, W.: Hystereseeigenschaften ferroelektrischer Keramiken.  
Ber. Dt. Keram. Ges. 51, 1974, S. 318-323
- [143] Jonker, G.H.: Optimale keramische Struktur für verschiedene Anwendungen von Bariumtitanat. Ber. Dt. Keram. Ges. 44, 1967, S. 265-316
- [144] Endriss, A.: Reorientierungsverhalten von Domänen und mikroskopische Gitterdeformation in piezoelektrischen PZT-Keramiken. Univ.-Diss., Tübingen, 1996
- [145] Jiang, B. ; Peng, J.L. ; Bursill, L.A. ; Zhong, W.L.: Size Effect on Ferroelectricity of Ultrafine Particles of  $\text{PbTiO}_3$ . J. Appl. Phys. 87(7), 2000, S. 3462-3467
- [146] Lucuta, P.G.: Ferroelectric-Domain Structure in Piezoelectric Ceramics.  
J. Am. Ceram. Soc. 72(6), 1998, S. 933-937
- [147] Brunauer, G. ; Boysen, H. ; Frey, F. ; Ehrenberg, H.: Domain Structure and Phase Transition in Sc-Doped Zirconia. J. Phys. Condens. Matter 14, 2002, S. 135-144
- [148] Suresh, A. ; Mayo, M. ; Porter, W. ; Rawn, J.: Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttria-Doped Zirconia.  
J. Am. Ceram. Soc. 86(2), 2003, S. 360-362
- [149] Zhong, W. ; Wang, Y. ; Zhang, P. ; Qu, B.: Phenomenological Study of the Size Effect on Phase Transitions in Ferroelectric Particles.  
Phys. Rev. B 50(2), 1994, S. 698-703
- [150] Huang, H. ; Sun, Q. ; Hing, P.: Surface Bond Contraction and its Effect on the Nanometric Sized Lead Zirconate Titanate.  
J. Phys. Condens. Mater. 12, 2000, S. L127-L132
- [151] Huang, H. ; Sun, C.Q. ; Tianshu, Z. ; Hing, P.: Grain-Size Effect on Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Solid Solutions Induced by Surface Bond Contraction.  
Phys. Rev. B 63, 2001, 18112
- [152] Dutschke, A.: persönliche Mitteilung, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg
- [153] Chattopadhyay, S. ; Ayyub, P. ; Palkar, V.R. ; Multani, M.: Size-Induced Diffuse Phase Transition in the Nanocrystalline Ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$ .  
Physical Review B 52(18), 1995, S. 13177-13183



## 7 Anhang

### 7.1 Die Devonshire-Theorie

#### 7.1.1 Grundlagen

Bei der theoretischen Beschreibung verschiedener Ferroelektrika wird häufig die sogenannte Devonshire-Theorie verwendet. Auf der Grundlage dieser Theorie können die Stabilität bestimmter Kristallstrukturen und einige physikalische Materialgrößen vorhergesagt und beschrieben werden. Die Basis der Betrachtungen bildet die Berechnung der Freien Enthalpie des Materials. Die Freie Enthalpie wird in Abhängigkeit von Materialparametern wie der Polarisation und/oder mechanischen Spannungen beschrieben. Die direkten Zusammenhänge zwischen den Größen sind nicht bekannt und werden daher über ein Polynom an den tatsächlichen Wert angenähert. Für die Ferroelektrika hat es sich bewährt, als freie Variable im Polynom die Polarisation zu wählen [31].

Eine Reihe von Randbetrachtungen führen zu qualitativen Aussagen über den Verlauf der Freien Enthalpie in Abhängigkeit der Polarisation. Dadurch kann die allgemeine Form des Polynoms auf einen Spezialfall eingeschränkt werden. Zusätzlich können erste Aussagen über die Werte der einzelnen Koeffizienten getroffen werden:

- Die Freie Enthalpie ist nur vom Betrag, nicht von der Richtung der spontanen Polarisation abhängig. Die Kurve ist also symmetrisch zur Ordinate, das Polynom enthält nur gerade Terme.
- Ein stabiler Zustand entspricht einem Minimum der Kurve. Der Wert der Polarisation an diesem Minimum ist die spontane Polarisation. Unterhalb der Curietemperatur hat die Kurve zwei solcher Minima, oberhalb ein Minimum bei  $P = 0$ .
- Ferroelektrisches Material mit einer unendlich hohen Polarisation wird in der Natur nicht beobachtet, das heißt, die Freie Enthalpie muß für solche Zustände immer weiter anwachsen.

Die Funktion der Freien Enthalpie in Abhängigkeit der Polarisation hat also für die hier betrachteten Ferroelektrika die allgemeine Form:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\beta P^2 + \frac{1}{4}\xi P^4 + \frac{1}{6}\zeta P^6 \quad (5)$$

Für einen ferroelektrischen Kristall hat die Kurve für die Freie Enthalpie in Abhängigkeit der Polarisation die unten abgebildete Form. Die beiden Minima entsprechen dem positiven und negativen Wert der spontanen Polarisation (siehe Abb. 46).

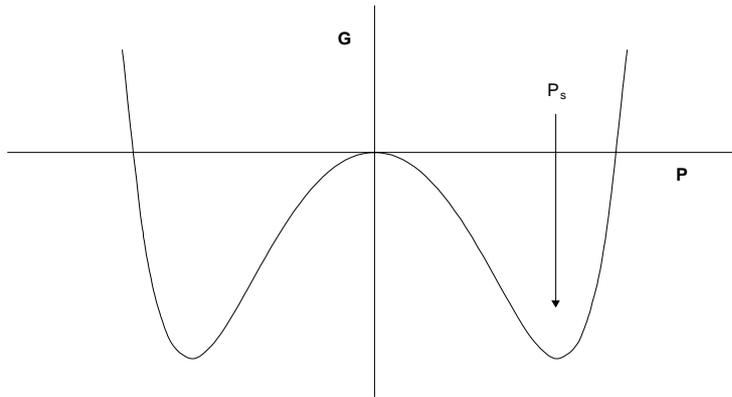


Abbildung 46: Freie Enthalpie eines ferroelektrischen Materials in Abhängigkeit der Polarisation.

### 7.1.2 Berechnung der spontanen Polarisation

Wie oben erwähnt, sind stabile Zustände mit Minima in der Funktion der Freien Enthalpie korreliert. Die Lage dieser Minima und damit die Bestimmung der spontanen Polarisation erfolgt über die Berechnung der ersten und zweiten Ableitung des Polynoms.

Die erste Ableitung des Polynoms ist:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \beta P + \xi P^3 + \zeta P^5 \quad (6)$$

die zweite Ableitung ist:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \beta + 3\xi P^2 + 5\zeta P^4 \quad (7)$$

Für ein lokales Minimum muß die erste Ableitung den Wert Null annehmen:

$$0 = \beta P + \xi P^3 + \zeta P^5 \quad (8)$$

Für diese Gleichung existiert zunächst die triviale Lösung  $P = 0$  (paraelektrische Phase). Einsetzen dieser Lösung in die zweite Ableitung und Kombination mit der Minimumsbedingung (2. Ableitung  $> 0$ ) ergibt die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \beta > 0 \quad (9)$$

Bedingung  $\beta > 0$ . Diese Kombination  $P=0$  und  $\beta > 0$  entspricht dem paraelektrischen Zustand.

Die nichttrivialen Lösungen (ferroelektrische Phase) ergeben sich nach Ausklammern und Substitution:

$$P^2 = [(-\xi) \pm (\xi^2 - 4\beta\zeta)^{1/2}] / 2\zeta \quad (10)$$

Diese Gleichung hat reelle Lösungen für  $\beta < 0$  und nur für die Addition der beiden Terme innerhalb der eckigen Klammer.

Einsetzen der Lösungen in die zweite Ableitung und Ergänzen der mathematischen Minimumsbedingungen (2. Ableitung  $> 0$ ) ergibt für verschiedene Vorzeichen von  $\xi$  folgende Näherungsgleichungen für  $\beta$ :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = -2\beta > 0 \quad (11)$$

für  $\xi > 0$  und:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = -4\beta > 0 \quad (12)$$

für  $\xi < 0$ . Die verschiedenen Vorzeichen von  $\xi$  führen zu verschiedenen Kurvenformen in Abhängigkeit der Temperatur und sind mit der Klassifizierung des Phasenübergangs verbunden. Darauf und auf die physikalische Bedeutung der Gleichungen (11) und (12) wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

### 7.1.3 Bestimmung der Koeffizienten aus Materialparametern

Um die Theorie auf ein Material anwenden zu können, das heißt, um physikalische Größen vorherzusagen, müssen für die Koeffizienten Zahlenwerte gefunden werden, die eine gute Anpassung der errechneten Freien Enthalpie an die tatsächlichen Werte ermöglichen. Diese Anpassung geschieht über die Verknüpfung der Koeffizienten mit meßbaren physikalischen Größen.

Da die im Polynom als Variable und abhängige Größe gewählten Parameter physikalische Größen sind, ergeben sich für die Ableitungen wiederum physikalische Größen. Die erste Ableitung, der Differentialquotient Freie Enthalpie nach der Polarisation entspricht der elektrischen Feldstärke; die zweite Ableitung (elektrische Feldstärke nach der Polarisation) ist die reziproke dielektrische Suszeptibilität.

$$\frac{\partial G}{\partial P} = E \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{P}^2} = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{P}} = \chi^{-1} \quad (14)$$

Die Verknüpfung dieser Gleichung mit der Gleichung 10 ergibt für den paraelektrischen Fall ( $\mathbf{P} = 0$ ):

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{P}^2} = \chi^{-1} = \beta > 0 \quad (15)$$

Damit ist eine Gleichung für die Abhängigkeit eines der Koeffizienten von einer physikalischen Größe gefunden, der dielektrischen Suszeptibilität. Die Gleichung (15) gilt nur für paraelektrische Phasen, das heißt oberhalb der Übergangstemperatur. Für den Kristall mit einer endlichen spontanen Polarisierung, (unterhalb der Curietemperatur) gilt ein anderer Zusammenhang. Er ergibt sich wiederum aus der Kombination der Gleichungen (11) und (12) und der zweiten Ableitung (Gleichung 14):

$$\chi^{-1} = -2\beta \quad (16)$$

$\xi > 0$  und:

$$\chi^{-1} = -4\beta \quad (17)$$

$\xi < 0$

Über die Messung der Dielektrizitätskonstante und damit der dielektrischen Suszeptibilität kann also der Wert von  $\beta$  bestimmt werden. Die Parameter  $\xi$  und  $\zeta$  hängen von  $\beta$  ab und können direkt daraus berechnet werden [31]. Damit kann ein Parametersatz entwickelt werden, der die Berechnung der Freien Enthalpie des Materials bei definierter Zusammensetzung und konstanter Temperatur erlaubt.

#### 7.1.4 Temperatur- und Zusammensetzungsabhängigkeit der Freien Enthalpie

Die spontane Polarisierung eines ferroelektrischen Kristalls hängt von der Temperatur ab. Im allgemeinen existiert eine paraelektrische Hochtemperaturphase, die sich bei Erniedrigung der Temperatur über einen Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung in die ferroelektrische Tieftemperaturphase umwandelt. Diese Vorgänge können mit der Devonshire-Theorie wiedergegeben werden.

Die Veränderung der Freien Enthalpie mit der Temperatur wird mathematisch über die Änderung der Koeffizienten des Polynoms mit der Temperatur beschrieben. Im allgemeinen erreicht man eine hinreichende Näherung an die tatsächlichen Materialeigenschaften, wenn man nur für den Koeffizienten zweiter Ordnung ( $\beta$ ) eine lineare Temperaturabhängigkeit annimmt. Der

einfachste denkbare Zusammenhang zwischen  $\beta$  und der Temperatur ist eine Funktion der Form:

$$\beta = aT + b \quad (18)$$

Die Werte für  $a$  und  $b$  lassen sich aus dem Temperaturverhalten der dielektrischen Suszeptibilität oberhalb der Umwandlungstemperatur ableiten. Die Dielektrizitätskonstante und damit  $\chi^{-1}$  folgt einem Curie-Weiß-Gesetz. Aus der Kombination von Gleichung (18) und dem Curie-Weiß-Gesetz folgt:

$$\chi^{-1} = \beta = (T - T_0)/C \quad (19)$$

Daraus ergibt sich die Bedeutung von  $a$  und  $b$  zu:  $a = 1/C$ ,  $b = T_0/C$

Experimentell bestimmt man die Curie-Weiß-Temperatur und die Curiekonstante über die Messung des Temperaturverlaufs der Dielektrizitätskonstante. Die dielektrische Suszeptibilität wird gegen die Temperatur aufgetragen und eine lineare Gleichung an die experimentellen Werte angepaßt. Aus der Steigung der Geraden und der Nullstelle lassen sich  $T_0$  und  $C$  bestimmen.

Die Devonshire-Theorie hat besondere Bedeutung für die Beschreibung von Phasenübergängen. Bei ferroelektrischen Materialien verändert sich die spontane Polarisierung in Abhängigkeit der Temperatur. Oberhalb der Curietemperatur existiert eine paraelektrische Phase mit der Polarisierung Null. Der Übergang in die Hochtemperaturphase kann über eine Umwandlung zweiter Ordnung (die Polarisierung nähert sich kontinuierlich dem Wert Null, siehe Abb. 47) oder einen Übergang erster Ordnung erfolgen. Im letzten Fall koexistieren am Umwandlungs-

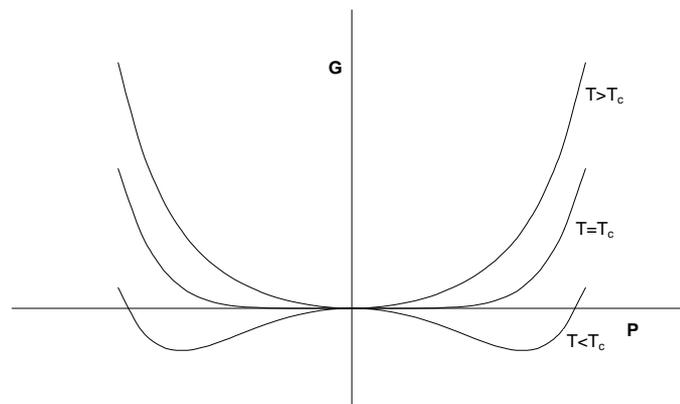


Abbildung 47: Freie Enthalpie in Abhängigkeit der Polarisation bei einem Übergang zweiter Ordnung

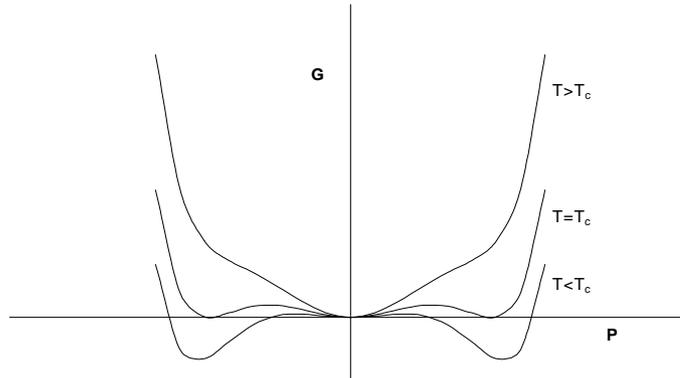


Abbildung 48: Freie Enthalpie in Abhängigkeit der Polarisierung bei einem Übergang erster Ordnung

punkt zwei Phasen: die paraelektrische Hochtemperaturphase und die ferroelektrische Tieftemperaturphase.

Bei einem Übergang zweiter Ordnung ist der Umwandlungspunkt derjenige, an dem bei Erhöhung der Temperatur der Verlauf der Freien Enthalpie nur noch ein Minimum hat. Die Position der beiden Extremwerte läuft mit Erhöhung der Temperatur immer weiter aufeinander zu, bis schließlich am Phasenübergang nur noch ein stabiler Zustand vorliegt (siehe Abb. 47). Mathematisch ergibt sich, wie oben erwähnt, dieses Verhalten der Kurvenschar in Abhängigkeit der Temperatur aus dem positiven Vorzeichen des Koeffizienten vierter Ordnung  $\xi$ . Für die Berechnung der Übergangstemperatur muß der Wert für den temperaturabhängigen Koeffizienten  $\beta$  bestimmt werden, für den die Kurvenform gerade in die parabelähnliche Form mit einem Minimum wechselt. Mathematisch bedeutet das, die Gleichung (6) hat nur noch die triviale Lösung, das Vorzeichen von  $\beta$  wechselt von positiv nach negativ. Die Umwandlungstemperatur entspricht also der Nullstelle der Funktion (19), die Übergangstemperatur  $T_c$  (Curietemperatur) ist gleich der Temperatur  $T_0$ .

Phasenübergänge erster Ordnung sind durch die Koexistenz zweier Zustände am Phasenübergang gekennzeichnet. Das Polynom für die Freie Enthalpie bei der Übergangstemperatur hat drei Minima auf gleichem Niveau, zwei für den polarisierten Zustand und das Minimum bei Null für die paraelektrische Phase (Abb. 48). Der Koeffizient vierter Ordnung hat in diesem Fall ein negatives Vorzeichen. Am ferroelektrischen Übergang koexistieren die paraelektrische Phase mit der Polarisierung Null und die ferroelektrische Phase mit einer endlichen spontanen Polarisierung. Dementsprechend hat die Kurve der Freien Enthalpie zwei Minima, welche die Tieftemperaturphase repräsentieren und ein Minimum für die paraelektrische Hochtemperaturphase. Eine bestimmte Kombination der Parameter  $\beta$ ,  $\xi$  und  $\zeta$  erzeugt genau diesen Kurvenverlauf:

$$\beta_C = 3\xi^2/16\zeta \quad (20)$$

Aus  $\beta_C$  kann über das Curie-Weiß-Gesetz die Umwandlungstemperatur berechnet werden.

Der Wert für  $\beta_C$  ist immer positiv ( $\zeta > 0$ ) und damit liegt die Übergangstemperatur für Materialien mit einem Übergang erster Ordnung oberhalb der Temperatur  $T_0$ .

Um die Theorie auch auf ein Mischkristallsystem wie PZT anwenden zu können, müssen die Formeln für die Freie Enthalpie mit der Zusammensetzung des Materials korreliert werden. Es wird ähnlich wie für das Temperaturverhalten eine einfache lineare Abhängigkeit des Parameters  $\beta$  von der Zusammensetzung angenommen.

### 7.1.5 Allgemeine und spezielle Form der Freie Enthalpie-Funktion

Die oben angegebene Gleichung für die Freie Enthalpie (Gleichung 5) gilt für den (mechanisch) spannungsfreien Fall und enthält die Polarisation in allgemeiner vektorieller Form. In die einzelnen Komponenten für die Polarisation und die mechanische Spannung ausformuliert lautet die allgemeine Gleichung:

(21)

$$\begin{aligned} G_1 = & a_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + a_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + a_{111}(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2) \\ & + a_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + a_{112}(P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_3^2 + P_1^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)) \\ & + a_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 - 0,5s_{11}^P(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) - s_{12}^P(X_1X_2 + X_2X_3 + X_3X_1) \\ & - 0,5s_{44}^P(X_4^2 + X_5^2 + X_6^2) - Q_{11}(X_1P_1^2 + X_2P_2^2 + X_3P_3^2) - Q_{12}(X_1(P_2^2 + P_3^2) \\ & + X_2(P_3^2 + P_1^2) + X_3(P_1^2 + P_2^2)) - Q_{44}(X_4P_2P_3 + X_5P_1P_3 + X_6P_1P_2) \end{aligned}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich aufgrund der Symmetrieeigenschaften der ferroelektrischen Phasen.

In der tetragonalen Struktur besitzt die Polarisation nur eine Komponente in c-Richtung, in der rhomboedrigen Struktur einen gleichwertigen Betrag in alle drei Richtungen des Kristalls. Sollen mit der Devonshire-Theorie verschiedene Strukturen bearbeitet werden, ist die Polarisation als Vektor zu behandeln.

Für die tetragonale Struktur ergibt sich:  $P_1 = 0$ ,  $P_2 = 0$ ,  $P_3$ , nur die Komponente in einer Richtung hat einen endlichen, von Null verschiedenen Wert.

In einer rhomboedrischen Struktur ist die Richtung der spontanen Polarisation eine der Raumdiagonalen. Der Vektor für die spontane Polarisation setzt sich aus drei gleichen Beträgen zusammen:  $P_1 = P_2 = P_3$

Die allgemeine Formel für die Freie Enthalpie in Komponentenschreibweise der Polarisation (Gl. 21) reduziert sich für die einzelnen Spezialfälle:

tetragonal:

$$G_{tet} = (a_1 - Q_{11}X_3 - 2Q_{12}X_1)P_3^2 + a_{11}P_3^4 + a_{111}P_3^6 \quad (22)$$

$$- 0,5s_{11}^P(2X_1^2 + X_3^2) - s_{12}^P(X_1^2 + 2X_3X_1)$$

rhomboedrisch:

$$G_{rhh} = (3a_1 - 3Q_{11}X_3 - 6Q_{12}X_3)P_3^2 + 3(a_{11} + a_{12})P_3^4 \quad (23)$$

$$+ (3a_{111} + 6a_{112} + a_{123})P_3^6 - 1,5s_{11}^PX_3^2 - 3s_{12}^PX_3^2$$

Es ergeben sich für die einzelnen Gleichungen (Strukturen) verschiedene Lösungen für den Betrag der spontanen Polarisation und damit auch für den Betrag der Freien Enthalpie des stabilen (polarisierten) Zustands. Um Umwandlungspunkte zwischen verschiedenen Phasen berechnen zu können, wird die Freie Enthalpie des stabilen Zustands für die jeweilige Struktur in Abhängigkeit der Zusammensetzung und/oder Temperatur berechnet.

Aus dem Vergleich der Beträge der Freien Enthalpie kann die Stabilität einzelner Strukturen vorhergesagt und ein Phasendiagramm berechnet werden.

#### 7.1.6 Bestimmung der Koeffizienten für das Stoffsystem PZT

Für die Berechnung des Phasendiagramms sind, wie oben erwähnt, die Werte für die einzelnen Koeffizienten erforderlich. Die notwendigen Messungen und die Berechnungen der Koeffizienten aus Materialdaten wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt [101, 103-107]. Die Berechnungen der morphotropen Phasengrenze nach der Devonshire-Theorie, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden, basieren auf den Koeffizienten, die von Amin et al. [101] und Yamamoto et al. [42] angegeben wurden. Die Parameter für einige ausgewählte Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Koeffizienten der für die Devonshire-Berechnung der Funktion der Freien Enthalpie, Werte für einige ausgewählte Titangehalte (berechnet nach den Gleichungen aus [101])

Ti in Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
T <sub>c</sub> [°C]	334	366	394	419	440
T <sub>0</sub> [°C]	330	361	389	413	434
C [10 <sup>5</sup> °C]	2,900	5,774	7,700	5,774	2,900
P <sub>s</sub> (T <sub>c</sub> ) [C/m <sup>2</sup> ]	0,183	0,207	0,231	0,256	0,282
φ	3,26	1,08	-1,10	-3,28	-5,46
a <sub>1</sub> (T <sub>c</sub> ) [10 <sup>5</sup> m/F]	8,668	4,757	3,816	5,494	12,475
a <sub>1</sub> (25°C) [10 <sup>7</sup> m/F]	-5,938	-3,289	-2,669	-3,795	-7,963
a <sub>11</sub> [10 <sup>7</sup> m <sup>5</sup> /C <sup>2</sup> F]	-5,151	-2,226	-1,431	-1,676	-3,138
a <sub>12</sub> [10 <sup>7</sup> m <sup>5</sup> /C <sup>2</sup> F]	-16,792	-2,404	1,574	5,498	17,134
a <sub>111</sub> [10 <sup>8</sup> m <sup>9</sup> /C <sup>4</sup> F]	7,653	2,603	1,341	1,279	1,973
a <sub>112</sub> [10 <sup>9</sup> m <sup>9</sup> /C <sup>4</sup> F]	3,116	1,565	1,173	1,565	3,116
a <sub>123</sub> [10 <sup>9</sup> m <sup>9</sup> /C <sup>4</sup> F]	-14,604	-6,846	-4,767	-5,868	-10,710
s <sub>11</sub> <sup>P</sup> [10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N]	8,595	9,565	11,397	9,405	8,569
s <sub>12</sub> <sup>P</sup> [10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N]	-2,594	-3,564	-7,136	-2,738	-2,107
Q <sub>11</sub> [10 <sup>-2</sup> m <sup>4</sup> /C <sup>2</sup> ]	6,175	7,260	9,660	8,116	7,887
Q <sub>12</sub> [10 <sup>-2</sup> m <sup>4</sup> /C <sup>2</sup> ]	-1,997	-2,708	-4,600	-2,950	-2,480
Q <sub>44</sub> [10 <sup>-2</sup> m <sup>4</sup> /C <sup>2</sup> ]	5,522	6,293	8,190	6,710	6,356

---

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

a,b	lineare Koeffizienten
$a_i, a_{ik}, a_{ikl}$	Koeffizienten des Freie-Enthalpie-Polynoms
$A_O$	antiferroelektrische orthorhombische Phase
$A_T$	antiferroelektrische tetragonale Phase
$\beta, \xi, \zeta$	Koeffizienten des Freie-Enthalpie-Polynoms
$\chi$	dielektrische Suszeptibilität
C	Curiekonstante
d-Wert	Netzebenenabstand
$d_{33}$	piezoelektrischer Koeffizient
E	Elektrische Feldstärke
$\epsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
$F_M$	monokline Phase
$F_{R(HT)}$	ferroelektrische Hochtemperaturphase
$F_{R(LT)}$	ferroelektrische Tieftemperaturphase
G	Freie Enthalpie
ISC	Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
$k_{33}$	radialer Kopplungsfaktor
MPG	morphotrope Phasengrenze
p	Porosität
P	spontane Polarisation
$P_c$	paraelektrische kubische Phase
PNdZT	Neodym-dotiertes Bleizirkonattitanat
$P_r$	remanente Polarisation
PZT	Bleizirkonattitanat
Q	Elektrostriktionskoeffizient

---

$Q_{ik}$	Tensorkomponenten des Elektrostriktionskoeffizienten
$Q_m$	mechanische Güte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rhb/R	rhomboedrisch
SAD	selected area diffraction (Feinbereichsbeugung)
$s_{ik}$	Tensorkomponenten der Elastizitätskonstante
T	Temperatur
$T_0$	Curie-Weiß-Temperatur
$T_c$	Curietemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
tetr./T	tetragonal
th.D.	theoretische Dichte
$X_i$	mechanische Spannung



---

## Lebenslauf

<b>Name:</b>	<b>Uta Lange</b>
<b>Familienstand:</b>	<b>ledig</b>
<b>Geburtsdatum:</b>	<b>10.11.1970 in Dresden</b>
<b>Schulische Ausbildung:</b>	
09/1977-07/1979	Grundschule in Dresden (59. POS)
09/1979-07/1985	Oberschule mit erweitertem Russischunterricht (22. POS, Dresden)
09/1985-07/1987	Erweiterte Oberschule (EOS) Kreuzschule Dresden (altsprachliche Spezialklasse)
01/1986	Antrag auf Ausreise in die Bundesrepublik Deutschland
07/1987	aus politischen Gründen Verweis von der EOS Kreuzschule
09/1988-10/1989	Hilfstätigkeit in der Verwaltung der Ev. Kreuz- und Annenkirchgemeinde Dresden
08.11.1989	Ausreise in die Bundesrepublik Deutschland
11/1989-10/1990	Gymnasium Schongau
11/1990-07/1992	Röntgen-Gymnasium Würzburg
07/1992	Abitur
<b>Studium:</b>	
WS 1992/93-SS1995	Studium der Mineralogie an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
SS1995-WS1997/98	Studium der Mineralogie an der Universität Leipzig und Gaststudium an der Hochschule für Musik und Theater "Felix Mendelssohn-Bartholdy" Leipzig
07/96-10/96	ERASMUS-Stipendium für einen Forschungsaufenthalt an der Kgl. Techn. Hochschule Stockholm, Schweden
05/1998	Diplomabschluß im Studiengang Mineralogie (Thema der Diplomarbeit: "PLD-Synthese und Charakterisierung von ZnS-CuInS <sub>2</sub> - Dünnschichten")
<b>Berufliche Tätigkeit:</b>	
04/1998-04/2003	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Institut für Silicatchemie Würzburg
seit 06/2003	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Silicatchemie, Universität Würzburg

## Danksagungen

Herrn Prof. Dr. G. Müller danke ich für die Möglichkeit, die Arbeiten am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durchzuführen. Seine Hinweise und Ratschläge haben wesentlichen Anteil am Gelingen der Arbeit.

Ich danke Herrn W. Watzka für die fachliche Betreuung in der Anfangszeit und die Einführung in das Thema.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Helbig für die sehr guten und ausführlichen fachlichen Diskussionen und die aufgebrachte Geduld und Unterstützung.

Ganz herzlicher Dank gilt Frau M. Rothenburger-Glaubitt, Frau I. Mospan für die Herstellung der Ansätze und Sinterproben, Herrn N. Götz für die Anfertigung der Schliffproben und Herrn Dr. B. Brunner für die Großsignalmessungen.

Herrn Dr. P. Löbmann danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für die wertvollen Hinweise.

Stellvertretend für alle hier nicht genannten Mitarbeiter des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben, möchte ich mich bei der Haustechnik und der EDV für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken.

Darüber hinaus danke ich der Küchenrunde im TKII, den "SiBNClern", meinen Büro- und Technikums-Kollegen nicht nur für den "Spruch der Woche", Schokolade und Dispute vom Thema Zimmerpflanzen bis Kommunistisches Manifest, sondern für die herzliche Atmosphäre und den guten Zusammenhalt.