

Werner Krauss

Untersuchung der Dehnungscharakteristik von
Bismut-Alkali-Titanaten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der technischen Wissenschaften

erreicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit der Christian-Doppler-Gesellschaft
und der Firma EPCOS OHG

unter der Betreuung von
Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Klaus Reichmann
Institut für Chemische Technologie von Materialien

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Inhaltsverzeichnis

1.1	Kurzfassung.....	5
1.2	Abstract.....	6
2	Wissenschaftliche Fragestellung der Doktorarbeit	7
3	Grundlagen	8
3.1	Elektrokeramische Werkstoffe	8
3.2	Eigenschaften von elektrokeramischen Werkstoffen	9
3.2.1	Mechanische Eigenschaften	9
3.2.2	Elektrische Eigenschaften	12
3.2.3	Defektchemie.....	15
3.3	Polarisation und der piezoelektrische Effekt.....	19
3.3.1	Dielektrische Polarisation	19
3.3.2	Piezoelektrische Polarisation	20
3.3.3	Pyroelektrische Polarisation	20
3.3.4	Ferroelektrische Polarisation.....	21
3.4	Ferroelektrische Werkstoffe	21
3.4.1	Reversible spontane Polarisation und Domänenbildung	21
3.4.2	Anisotropie von ϵ_r und Domänenwandbeiträge.....	24
3.4.3	Domänenstruktur.....	24
3.5	Piezoelektrische Keramiken.....	26
3.5.1	Grundlagen	26
3.5.2	Anwendungen.....	29
4	Stand der Wissenschaft/Technik	30
4.1	Allgemeiner Teil	30

4.2	Aktuatoren	36
4.3	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN)	41
4.4	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT)	43
4.4.1	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ - $BaTiO_3$	43
4.4.2	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ mit Erdalkalien	47
4.4.3	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ - $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$	50
4.4.4	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ mit Alkalien	51
4.4.5	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ mit Lanthanoiden.....	56
4.4.6	Dotierung am B-Platz	58
5	Material und Methoden	61
6	Ergebnisse und Diskussion	65
6.1	Phasendiagramm BNT-ST.....	65
6.2	Nd dotiertes BNT-BKT	79
6.3	Sekundärphasenbildung und Schottkygleichgewicht.....	84
6.4	Nd-Dotierung im Phasendiagramm BNT-BKT-BLT	89
6.5	Vielschichtbauteil wasserbasiert	106
6.6	Vielschichtbauteil mit reduzierter Sintertemperatur	109
7	Zusammenfassung	114
8	Literaturverzeichnis	116
9	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	120
10	Abkürzungsverzeichnis	124

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Klaus Reichmann für hervorragende Betreuung dieser Doktorarbeit danken.

An zweiter Stelle möchte ich mich vor allem bei meiner Familie für die Unterstützung und vor allem für die Möglichkeit nochmals diesen Weg einzuschlagen bedanken.

Weiterer Dank gilt der Christian Doppler Gesellschaft und der EPCOS OHG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dank gilt auch den Herren Dr. Hoffmann, Dr. Athenstedt, Dr. Schossmann, Dr. Wang und Dr. Dotta der CMRD-Abteilung der Fa. EPCOS für ihre Unterstützung und so manche Diskussion.

Ebenfalls recht herzlich bedanken möchte ich mich bei den Labormitarbeitern (Heidi, Irmi, Grete, Walter, Manuela, Conny und Werner) der Fa. EPCOS.

Großer Dank gilt auch den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe für sehr viele Stunden anregender Diskussionen und ausgezeichneter Zusammenarbeit.

Fr. Sanja Simic vom Felmi-ZFE danke ich für die REM-Aufnahmen meiner zahlreichen Proben.

Für die messtechnische Unterstützung dieser Arbeit möchte ich Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Franz Mautner, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Jörg Albering, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Otto Fruhwirth danken.

Abschließend möchte ich mich noch beim gesamten ICTM-Institut bedanken.

1.1 Kurzfassung

Das Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung der Struktur- Eigenschaftsbeziehungen bleifreier Piezomaterialien für die Anwendung als Aktoren auf der Basis von Bismutnatriumtitanat. Aus den bestehenden Literaturdaten wurden Konzepte abgeleitet, die es ermöglichen das bleifreie Keramiksistem $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ dahingehend zu modifizieren, dass die erhaltenen Eigenschaften mit denen von bleibasierten Keramiken vergleichbar sind. Ausgehend von einem feldinduzierten Phasenübergang von antiferroelektrischer zu ferroelektrischer Phase wurden Dotierungsmöglichkeiten aufgezeigt, die die hohen Dehnungen von 0,2 % über einen weiten Temperaturbereich (RT bis 150 °C) stabilisieren. Diese Konzepte wurden anhand von Vielschichtbauteilen geprüft und bestätigt.

1.2 Abstract

The subject of this work was the study of the structure property relationship of lead free piezoelectric materials for the use as actuators based on bismuth sodium titanate. Out of the existing literature data concepts were derived, which for the ceramic system $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ yielded properties comparable to lead-based ceramics. Based on the fact of a field induced phase transition from an antiferroelectric to ferroelectric phase we showed possibilities of doping that stabilized the large strain of 0,2 % over a broad temperature range (RT to 150 °C). These concepts were approved on multi-layer components.

2 Wissenschaftliche Fragestellung der Doktorarbeit

Ziel der Doktorarbeit war die Untersuchung der Struktur- Eigenschaftsbeziehungen bleifreier piezoelektrischer Bismut-Alkali-Titanat-Keramiken für die Anwendung in Aktoren.

Bereits sehr gut erforscht und auch sehr stark eingesetzt sind piezoelektrische Bauteile auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Durch Umweltauflagen wird die Verwendung von Blei jedoch sehr stark eingeschränkt und ist nur mehr in Fällen erlaubt, wo es zur bestehenden Anwendung noch keine oder nur unzureichende Alternativen gibt.

Deshalb gilt es Konzepte zu finden, die einen Einsatz von bleifreien piezoelektrischen Keramiken möglich machen. Dazu müssen bleifreie Materialien durch Dotierung so modifiziert werden, dass vergleichbare Dehnungen mit einer reduzierten Temperaturabhängigkeit und geringen Verlusten erhalten werden. Diese Materialien sind dann auch an Funktionsmustern (Vielschichtprobekörpern) zu überprüfen.

3 Grundlagen

Das Kapitel „Grundlagen“ ist ein Auszug aus den Büchern „Keramik“, Schaumburg, H.; 1994^[1] und „Keramik“, Salmang, H.; Scholze, H.; 2007^[2]. Die Abbildungen werden zur genaueren Zuordnung gesondert zitiert.

3.1 Elektrokeramische Werkstoffe

Die elektrokeramischen Werkstoffe sind eine Untergruppe der Technischen Keramiken die wie folgt eingeteilt werden:

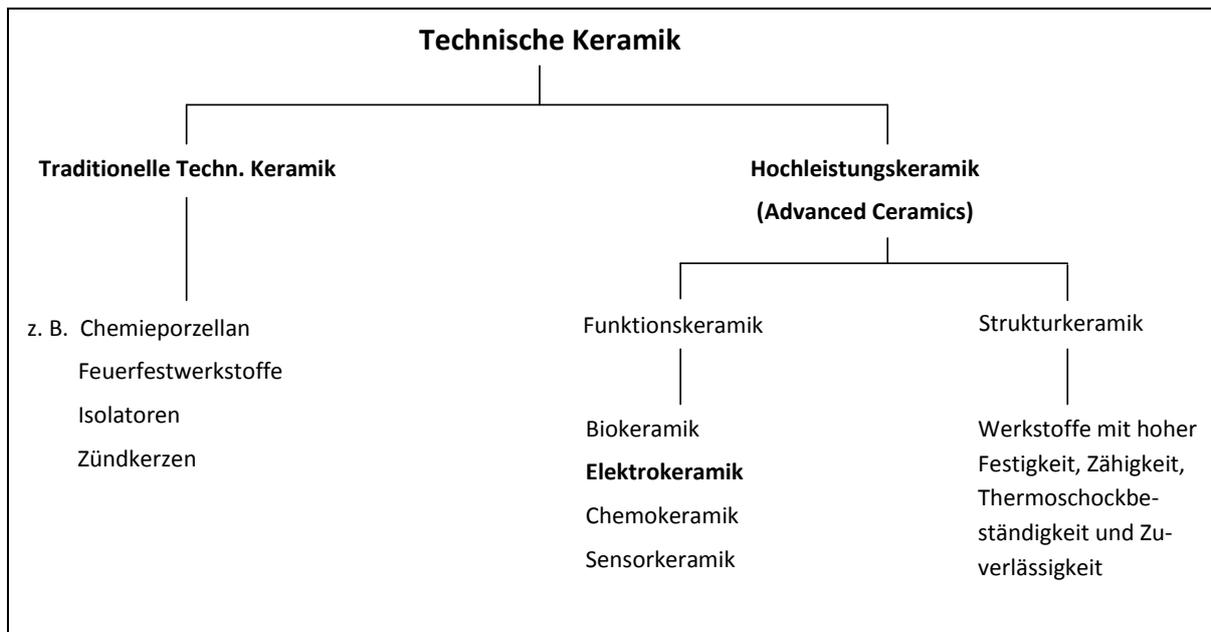


Abb. 1: Einteilung der Technischen Keramiken^[2]

Allgemein als Technische Keramik werden Keramiken bezeichnet, die ausschließlich oder überwiegend für technische Anwendungen entwickelt wurden und sich so von den „Gebrauchskeramiken“ wie Geschirr, Sanitärartikeln oder Kunsthandwerk unterscheiden, ebenso wie von Baukeramiken (Ziegeln, Fliesen usw.).

3.2 Eigenschaften von elektrokeramischen Werkstoffen

Die Eigenschaften von elektrokeramischen Werkstoffen werden unterteilt in die thermischen, mechanischen, elektrischen, magnetischen, optischen und chemischen Eigenschaften. In diesem Kapitel wird nur auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften näher eingegangen, da diese von größerer Relevanz für piezoelektrische Keramiken (bei diesen Werkstoffen tritt mechanische Dehnung unter elektrischem Feld bzw. elektrisches Feld unter mechanischer Belastung ein) sind. Den dielektrischen – und folglich auch den piezoelektrischen – Eigenschaften ist ein eigenes Kapitel gewidmet.

3.2.1 Mechanische Eigenschaften

Bedingt durch ihre Sprödigkeit stoßen die Anwendungsmöglichkeiten von Keramiken an bestimmte Grenzen. Wirken mechanische Kräfte auf eine Keramik ein, tritt eine Verformung auf, die bis zu einem gewissen Grad reversibel ist, man spricht dabei von Elastizität. Bei höheren Belastungen kann – durch plastische Verformung oder Kriechen – eine bleibende Verformung auftreten. Dieser Bereich ist bei Keramiken üblicherweise sehr eng. Bei Überbeanspruchung tritt dann der Bruch der Keramik auf.

Bei den meisten keramischen Werkstoffen (Ausnahme sind ferroelastische Materialien) ist die Verformung proportional der wirkenden Kraft und geht nach Entlastung vollständig in ihren Ausgangszustand zurück. Es gilt das *Hookesche Gesetz*. Bei einer Zugspannung σ_M bzw. Scherspannung τ_S ergibt sich eine Dehnung ϵ_D bzw. eine Verdrillung γ_V nach

$$\sigma_M = \epsilon_D \cdot E \text{ bzw. } \tau_S = \gamma \cdot G$$

mit der Proportionalitätskonstanten E (Elastizitätsmodul) und G (Torsionsmodul).

Wenn mechanische Spannungen eine bestimmte Höhe erreichen, entstehen Risse, die zum Bruch führen können oder die Festigkeit der Keramik beeinträchtigen. Ein Ansatz nach Orowansch nimmt an, dass die aufgebrachte Energie in einem Zugversuch so groß sein muss, dass benachbarte Ionen im Abstand r_0 ständig getrennt werden, wobei mindestens die Energie γ_0 aufgebracht werden muss, die zur Bildung der neuen Oberfläche nötig ist. Dies führt zur theoretischen Festigkeit σ_{th}

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma_0}{r_0}}$$

σ_{th} ist umso größer, je steifer der Werkstoff, je größer die Oberflächenenergie γ_0 und je geringer der Ionenabstand ist.

Die mechanischen Eigenschaften von Keramiken ändern sich nur wenig mit der Temperatur, da die elastischen Konstanten ebenfalls nur wenig temperaturabhängig sind. Mit steigender Temperatur nehmen auch die Oberflächenenergien nur wenig ab, wodurch keramische Werkstoffe über eine gute Festigkeit verfügen. Dieses hervorragende Hochtemperaturverhalten keramischer Werkstoffe bleibt so lange erhalten, bis die einzelnen Gefügebestandteile sich verformen können. Dies betrifft vor allem eventuell vorhandene Glasphasen, die oberhalb der Transformationstemperatur zu fließen beginnt. Aber auch bei polykristallinen Werkstoffen ohne Glasphase oder bei Einkristallen hat man bei Belastungsversuchen gefunden, dass nach einer rein elastischen Verformung vor dem Bruch eine plastische Verformung eintreten kann.

Anhand von Fließkurven wird dieses Verhalten charakterisiert, indem man Probenkörper kontinuierlich verlängert und die entstehenden Spannungen misst. Hält man die Spannung konstant und stellt trotzdem Fließen fest, dann bezeichnet man dieses Verhalten als Kriechen. Abb. 2 zeigt Kriechkurven mit der Abhängigkeit der Verlängerung über die Zeit für verschiedene Spannungen.

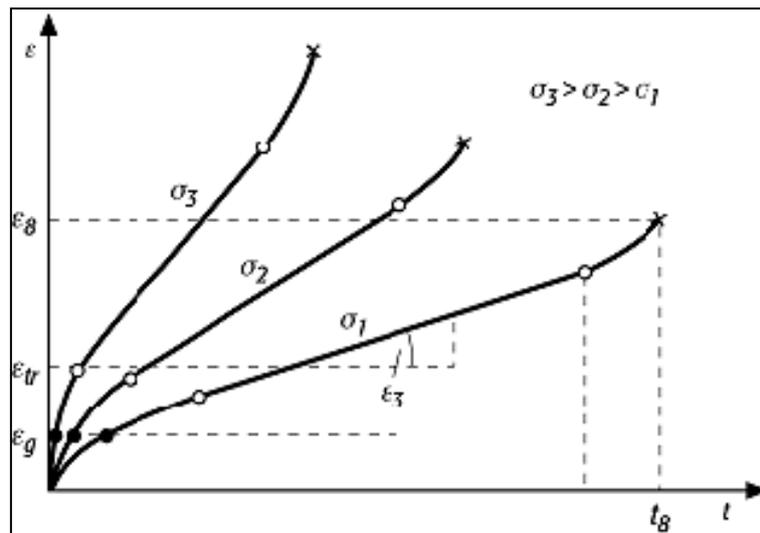


Abb. 2: Kriechkurven für verschiedene Spannungen^[2]

Wie zu erkennen ist, werden die Kurven mit größerer Spannung steiler, d. h. der Bruch tritt früher ein. Dieses Verhalten gilt auch für steigende Temperatur.

Die Härte ist der Widerstand eines Materials gegenüber plastischer Verformung durch einen Prüfkörper. Bei den Metallen liegt die Ursache für die Verformbarkeit in der Bildung und Bewegung von Versetzungen. Da die hierfür erforderliche Energie bei Keramiken jedoch sehr groß ist, zeichnen sich diese durch eine hohe Härte aus, aber auch durch eine geringe Elastizität und geringe Zähigkeit.

3.2.2 Elektrische Eigenschaften

Keramiken zeigen elektrische Leitfähigkeit, wenn Ladungsträger vorhanden und diese über große Distanz beweglich sind. D. h., dass die elektrische Leitfähigkeit mit der Zahl der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit steigt. Die hohe Leitfähigkeit der Metalle ist durch die metallische Bindung bedingt, bei der im Gitter leicht bewegliche Elektronen vorliegen, die als Ladungsträger fungieren. Keramische Stoffe enthalten meist keine freien Elektronen wodurch ihre elektrische Leitfähigkeit um viele Größenordnungen kleiner ist als in Metallen. Als Ladungsträger in Keramiken fungieren hauptsächlich Ionen deren Beweglichkeit – bedingt durch ihre Masse und den Einbau in der Struktur der Keramik – erheblich geringer ist als die der Elektronen.

Nach der Nernst-Einstein-Beziehung ist die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} proportional dem Selbstdiffusionskoeffizient. Über die Diffusion ergibt sich die Temperaturabhängigkeit

$$\sigma_{\text{ion}} = A * \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Q ... Aktivierungsenergie der Diffusion

R ... Gaskonstante

T ... absolute Temperatur

D. h. mit steigender Temperatur erhöht sich die Leitfähigkeit. Festkörper mit hoher Ionenleitfähigkeit haben interessante Anwendungsgebiete, wie z. B. in der Abgassensorik und in Brennstoffzellen. Man bezeichnet solche Stoffe – mit elektrischer Leitfähigkeit von mehr als 1 S/m als Superionenleiter.

Bei höherer Temperatur spielt auch elektronische Leitfähigkeit eine Rolle. Dieses Verhalten resultiert aus der Bildung/Vernichtung von Leerstellen im Sauerstoffgitter und wird im nächsten Kapitel über Defektchemie behandelt.

Allgemein ist für ferroelektrische Anwendungen Leitfähigkeit unerwünscht!

Bringt man ein ideales Dielektrikum in ein elektrisches Feld, dann findet kein Transport von elektrischer Ladung über eine makroskopische Distanz statt, da keine freien ungebundenen Ladungsträger vorhanden sind. Dielektrika sind jedoch wie jeder Stoff aus positiv und negativ geladenen Bausteinen aufgebaut. Diese werden unter der Einwirkung des elektrischen Feldes gegeneinander um einen kleinen Weg verschoben wodurch ein Dipolmoment entsteht. Die Gesamtheit der Dipolmomente pro Volumeneinheit wird Polarisation eines Stoffes genannt. In bestimmten Materialien können anstelle eines elektrischen Feldes auch andere äußere Einflüsse wie mechanische Spannung oder Temperaturänderungen zu einer Polarisation führen.

Die vier Grundtypen der dielektrischen Polarisation sind die elektronische Polarisation (a), die ionische Polarisation (b), die Orientierungspolarisation (c) und die Raumladungspolarisation (d).

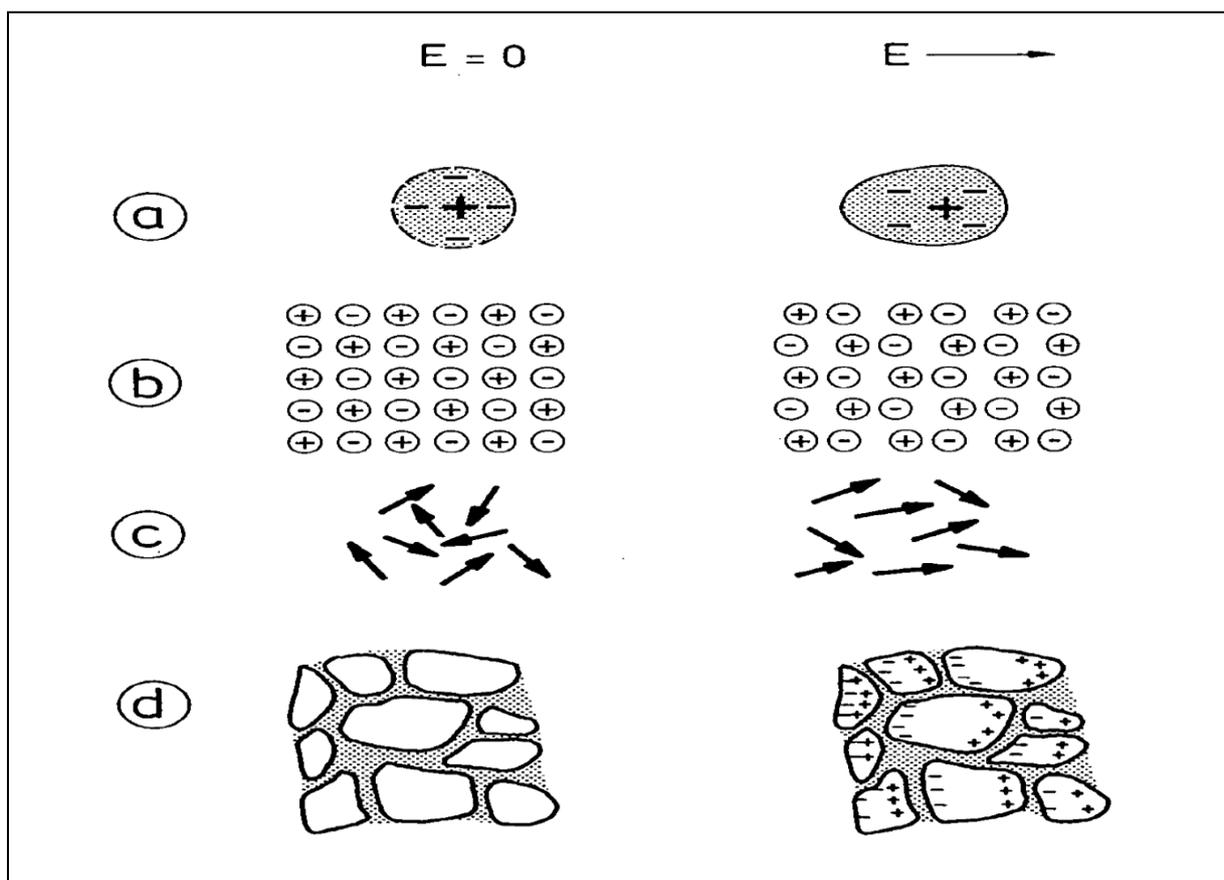


Abb. 3: Grundtypen der dielektrischen Polarisation^[1]

Elektronische Polarisation entsteht durch die Verschiebung der Elektronenhülle gegen den Atomkern im elektrischen Feld, wodurch ein Dipol induziert wird. Diese Art der Polarisation tritt in allen Materialien auf. Die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage ist sehr klein aber weitgehend temperaturabhängig.

Ionische Polarisation tritt in Materialien mit Ionenbindung und damit in allen oxidkeramischen Dielektrika auf. Die Polarisation im elektrischen Feld wird durch die Verschiebung der positiven und negativen Ionen gegeneinander induziert.

In vielen Stoffen liegen Bausteine vor, die ein permanentes Dipolmoment besitzen. Diese Bausteine können polare Moleküle oder Assoziate beweglicher, gegensinnig geladener Punktdefekte im Kristallgitter sein. Aufgrund der durch die thermische Bewegung bedingten Richtungsunordnung kompensieren sich alle Dipolmomente. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so wird eine Vorzugsrichtung für die Dipole und damit eine **Orientierungspolarisation** induziert.

Die **Raumladungspolarisation** unterscheidet sich insofern von den zuvor beschriebenen Mechanismen, als bei ihr nicht Ladungen über atomare und molekulare Distanzen, sondern über viele Gitterabstände hinweg bewegt werden. Das bedeutet, es müssen in räumlich begrenzten Bereichen freie Ladungsträger vorhanden sein. Raumladungspolarisation tritt beim Anlegen eines äußeren Feldes in Materialien mit freien Ladungsträgern auf, wenn in dem Material Leitfähigkeitsinhomogenitäten vorliegen.

3.2.3 Defektchemie

Auf Grund des großen Einflusses der Defektchemie auf die Eigenschaften von Elektrokeramiken ist dieser ein eigenes Kapitel gewidmet. Darüber hinaus wird auch die Kröger-Vink-Notation – die Nomenklatur der Defektchemie – behandelt.

Reale Kristallgitter sind nie perfekt geordnet sondern weisen stets Gitterstörungen auf. Je nach ihrer Dimensionalität werden diese Gitterstörungen wie folgt eingeteilt:

0-dimensionale Defekte:

Punktdefekte werden durch fehlende, substituierte oder überschüssige Ionen oder Elektronen gebildet.

1-dimensionale Defekte:

Liniendefekte werden durch Versetzungen im Kristallgitter hervorgerufen und können einen Einfluss auf den (insbesondere ionischen) Ladungstransport im Gitter haben.

2-dimensionale Defekte:

Als Flächendefekte haben Grenzflächen (Oberflächen als äußere Grenzflächen und insbesondere Korngrenzen als innere Grenzflächen) einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Keramiken.

In kristallinen Oxiden führen zahlreiche Ursachen zu Abweichungen von der idealen Stöchiometrie und zur Bildung von Punktdefekten. Z. B. durch das thermodynamische Gleichgewicht in reinen, stöchiometrischen Oxiden, durch eine Nichtstöchiometrie oder durch heterovalente Dotierung (Einbau von Akzeptoren oder Donatoren).

Zur Beschreibung von ionische Punktdefekten wird die Kröger-Vink-Nomenklatur verwendet.

Die Gitterionen in Kristallen besitzen eine dem Element und der Kristallstruktur entsprechende Ladung. In der *Kröger-Vink Notation* wird jedoch die jeweilige Ladungsdifferenz zum ideal besetzten Gitterplatz angegeben. Siehe Tab. 1.

Außerdem gilt:

Elektroneutralität:

Der gesamte Kristall muss elektrisch neutral bleiben.

Massenerhaltung:

Die Masse der an einer Festkörperreaktion beteiligten Atome/Ionen bleibt konstant.

Platzverhältnis:

Die Anzahl der Kationenplätze (K) einer Verbindung K_xA_y muss immer im richtigen Verhältnis zur Anzahl der Anionenplätze (A) stehen.

Symbol	Bezeichnung
M_M	Metallkation M^{x+} auf einem regulären Gitterplatz
O_O	Sauerstoffion O^{2-} auf einem regulären Gitterplatz
V_M^x, V_M', V_M''	Neutrale, einfach negative und zweifach negative Kationenleerstellen
$V_O^x, V_O^{\circ\circ}, V_O^\circ$	Neutrale, einfach positiv und zweifach positive Anionenleerstellen
$M_i^x, M_i^\circ, M_i^{\circ\circ}$	Neutrales, einfach positives und zweifach positives Zwischengitterkation
O_i^x, O_i', O_i''	Neutrales, einfach negatives und zweifach negatives Zwischengitteranion

Tab. 1: Kröger-Vink-Nomenklatur für ionische Punktdefekte und reguläre Gitterbausteine^[1]

Da Punktdefekte zu einem Gewinn an Konfigurationsentropie und damit zu einer Verringerung der freien Enthalpie des Festkörpers führen bilden sich diese bei höheren Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht.

Die zwei Grundtypen der Eigenfehlordnung sind die Schottky- bzw. die Frenkelfehlordnung.

Die Schottkyfehlordnung entspricht dem Einbau von Anionen- und Kationenleerstellen gemäß



Dabei werden die Ionen unter Erweiterung des Gitters an einer Oberfläche des Kristalls angebaut. Die Schottky-Fehlordnung tritt typischerweise in dichtgepackten Gittern auf.

In relativ offenen Kristallstrukturen findet man meist eine Frenkelfehlordnung. Sie kommt zustande, wenn ein Ion seinen regulären Gitterplatz verlässt und einen Zwischengitterplatz einnimmt.



Darüber hinaus weisen viele Metalloxide eine Sauerstoffunterschuss $MO_{1-\delta}$ oder Sauerstoffüberschuss $MO_{1+\delta}$ auf. Bei höheren Temperaturen ist δ vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre abhängig.

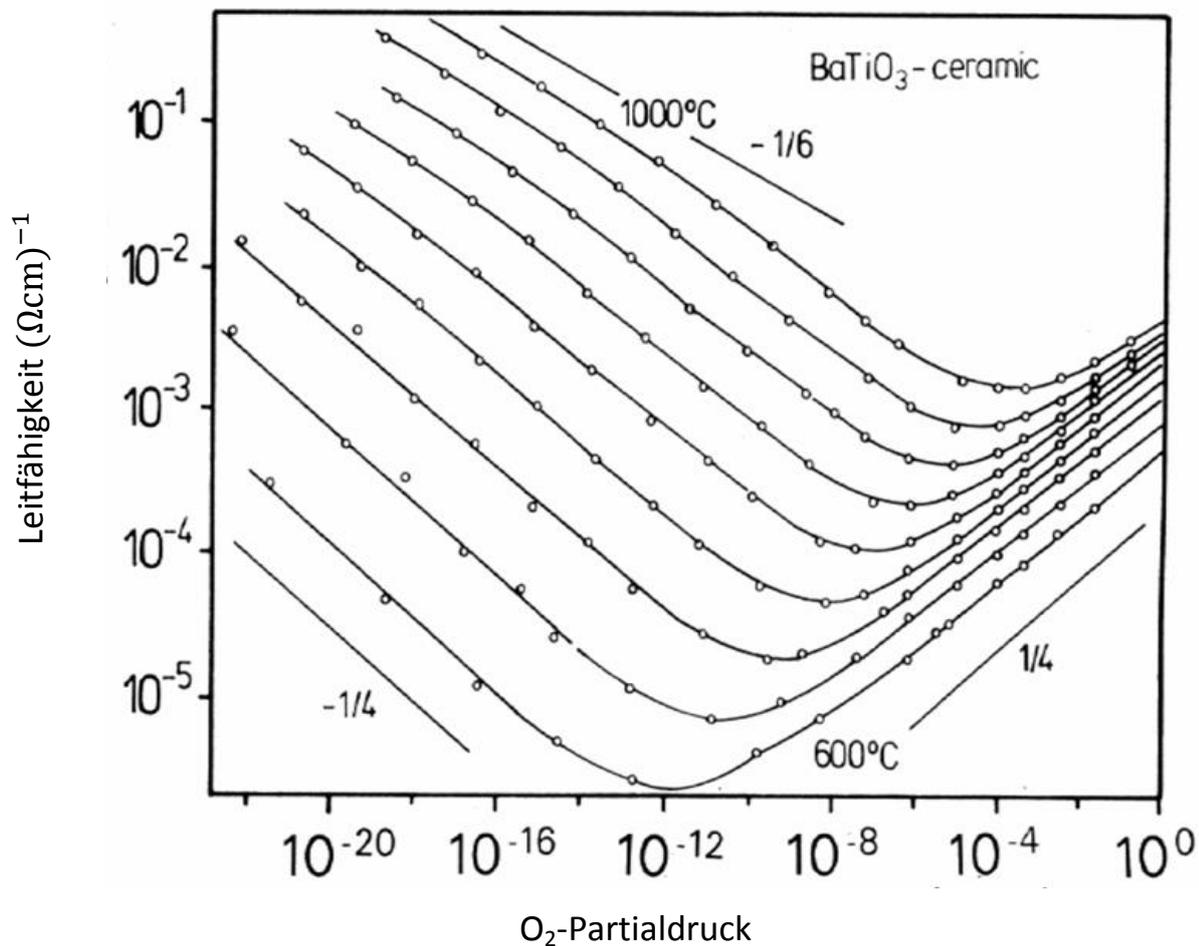
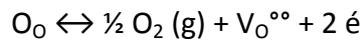
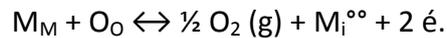


Abb. 4: Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck^[2]

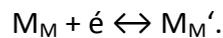
Im Falle von Sauerstoffunterschuss kommt die Nichtstöchiometrie durch Bildung von Sauerstoffleerstellen



oder interstitiellen Kationen zustande



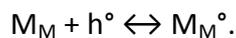
Die entstandenen Elektronen können entweder ins Leitungsband übergehen oder ändern die Valenz von Kationen



Sauerstoffüberschuss kann in Oxide über Kationenleerstellen



eingebaut werden. Die entstehenden Löcher werden von Kationen eingefangen



Punktdefekte können auch durch die Dotierung mit Fremdionen gebildet werden. Tragen die Dotierungionen negative Relativladungen, so werden sie als Akzeptoren bezeichnet. Ihre Ladung wird durch die Bildung positiver Punktdefekte wie Sauerstoffleerstellen, Zwischengitterkationen oder Löcher kompensiert. Positiv geladene Dotierungionen heißen Donatoren und werden durch Kationenleerstellen, interstitielle Sauerstoffionen oder Elektronen kompensiert.

Die Defektchemie eines Oxids wird nicht nur durch die Thermodynamik der Gleichgewichtsreaktion sondern auch durch die Kinetik bestimmt. D. h. es gibt Temperaturbereiche in denen die Gleichgewichtsreaktion als aktiv oder als eingefroren betrachtet werden kann.

3.3 Polarisation und der piezoelektrische Effekt

3.3.1 Dielektrische Polarisation

Da jede Materie aus elektrischen Ladungen aufgebaut ist, kann die dielektrische Polarisation P_{el} in jedem Stoff und damit auch in Kristallen aller 32 Punktgruppen auftreten. Das elektrische Feld E_{el} bewirkt eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte.

$$P_{el} = \chi \epsilon_0 E_{el}$$

χ ... elektrische Suszeptilität

ϵ_0 ... Permittivität des Vakuums

Es gibt eine große Anzahl an dielektrischen Keramiken deren gemeinsames Merkmal die hohen spezifischen Widerstände sind. Unter die **Dielektrika** fallen Isolatoren, Substrate, Kondensatoren und Mikrowellenmaterialien.

Isolatoren dienen zur physikalischen Trennung von elektrischen Leitern. In der Mikroelektronik wird für integrierte Schaltungen häufig Siliziumdioxid als Isolatorfilm eingesetzt. In der Energieversorgungstechnik handelt es sich meist um Porzellanisolatoren.

Substrate geben den darauf aufgebrachtten Bauelementen mechanische Stabilität und sollen den Abtransport von erzeugter Wärme gewährleisten. Es werden kleine ϵ_r angestrebt, da die Laufzeit der Signale auf den Leiterbahnen, die im oder auf dem Substrat verlegt sind, sich proportional zur Wurzel aus ϵ_r verhält.

Mikrowellenmaterialien werden als Oszillatoren und als dielektrische Filter im Frequenzbereich zwischen 1 und 100 GHz für die Satellitenkommunikation, das mobile Telefon, usw. eingesetzt. Für die Materialien wird neben einem (relativ) hohen ϵ_r und sehr niedrigen dielektrischen Verlusten insbesondere eine hohe Temperaturkonstanz der Oszillator-Resonanzfrequenzen erwartet.

Kondensatoren dienen zu Speicherung elektrischer Energie, zur Wechselspannungskopplung, zur Frequenzfilterung, usw. Um die Kapazität pro Volumeneinheit zu maximieren sollte ϵ_r so groß als möglich sein. Daneben sind auch der Verlustfaktor und die Durchbruchfeldstärke von Bedeutung.

3.3.2 Piezoelektrische Polarisation

Piezoelektrische Eigenschaften treten nur in Punktgruppen ohne Symmetriezentrum auf. Die Ladungsverschiebung erfolgt durch mechanische Spannung σ_M .

$$P_{pi} = d\sigma_M$$

d ... piezoelektrische Konstante

P_{pi} ... piezoelektrische Polarisation

Die Ursache für die Piezoelektrizität ist die Tatsache, dass ein Druck unterschiedlich auf das Anion- und das Kationengitter wirkt, und damit die Einheitszellen zu Dipolen machen kann.

3.3.3 Pyroelektrische Polarisation

In 10 der 20 piezoelektrischen Punktgruppen liegt, ohne äußere Einwirkung, eine elektrische Polarisation vor. Da die Polarisationsladungen durch Oberflächenladungen kompensiert werden ist die Polarisation nicht messbar. Die thermische Ausdehnung durch eine Temperaturänderung ΔT ist im Allgemeinen jedoch mit einer Verschiebung der Untergitter verbunden. Damit kann eine pyroelektrische Polarisation P_{py} beobachtet werden.

$$P_{py} = p_{py} \Delta T$$

p_{py} ... pyroelektrische Konstante

3.3.4 Ferroelektrische Polarisation

Von Ferroelektrika spricht man, wenn sich die Richtung der Polarisation durch ein äußeres elektrisches Feld ändern lässt. Durch die Beeinflussbarkeit der Polarisationsrichtung lassen sich ferroelektrische Keramiken polen und haben danach piezo- und pyroelektrische Eigenschaften. Im nächsten Kapitel werden die Besonderheiten ferroelektrischer Werkstoffe behandelt.

3.4 Ferroelektrische Werkstoffe

3.4.1 Reversible spontane Polarisation und Domänenbildung

Die Suszeptibilität χ und damit P/E_{el} (Polarisation/elektrisches Feld) wird gemäß der Clausius-Mossotti-Gleichung beliebig groß, wenn aufgrund einer hinreichenden (ionischen) Polarisierbarkeit $c\alpha/(3\varepsilon_0)$ (c ... Konzentration, α ... Polarisierbarkeit, ε_0 ... Permittivität des Vakuums) gegen Eins strebt. Unter diesen Umständen verursacht die Polarisation ein lokales Feld, welches die Polarisation in einer Art Rückkopplung weiter stabilisiert. Es entsteht eine spontane Polarisation, die mit einer kollektiven Ladungsverschiebung verbunden ist. Da die verschobenen Ladungen Ionen sind, führt die spontane Polarisation zu einer Änderung der Kristallstruktur – bezogen auf den unpolarisierten Zustand.

In einigen Materialien ist der mit der spontanen Polarisation verbundene Gewinn an freier Energie nur gering, so dass ein äußeres elektrisches Feld genügt, um die Polarisationsrichtung zu ändern. Die betreffenden Materialien werden – in Anlehnung an einige phänomenologische Analogien mit den Ferromagneten – Ferroelektrika genannt.

Zum Verständnis des ferroelektrischen Phänomens und der damit verbundenen hohen ε_r -Werte (ε_r ... relative Permittivität) hat die Theorie der Gitterdynamik maßgeblich beigetragen.

Der ferroelektrische Zustand wird im Rahmen dieser Betrachtungsweise als eine eingefrorene, transversale optische Gitterschwingung angesehen. Diese entsteht aus der paraelektrischen Hochtemperaturphase, wenn die Kraftkonstante und damit die Frequenz der Gitterschwingung mit fallender Temperatur abnimmt. Wird eine Temperatur T_C (Curie-Punkt) erreicht, bei der die Schwingungsfrequenz Null wird, so entspricht der einfrierenden Schwingung ein kristallographischer Phasenübergang. Die betreffende Schwingung wird „Soft Mode“ genannt. Die abnehmende Frequenz dieser Soft Mode entspricht einer Zunahme der ionischen Polarisierbarkeit und erklärt damit den Anstieg der ϵ_r -Werte bei Annäherung an den Curie-Punkt T_C . Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von ϵ_r über T_C erfolgt durch das

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

C ... Curie-Weiss-Konstante

T_0 ... Curie-Temperatur

Curie-Weiss-Gesetz.

In Ferroelektrika treten an Phasenübergängen latente Wärmen auf oder auch nicht. Je nach der Thermodynamik der Phasenübergänge unterscheidet man zwischen Umwandlungen 1. oder 2. Ordnung. Bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung ändern sich die Temperaturfunktionen der meisten thermodynamischen Größen. Im Gegensatz dazu ist ein Phasenübergang 2. Ordnung nicht mit einer sprunghaften Änderung, sondern mit einer Unstetigkeit dieser Funktion verbunden.

1. Ordnung: $\Delta P, \Delta H, \Delta S \neq 0$ und $T_C \neq T_0$
2. Ordnung: $\Delta P, \Delta H, \Delta S = 0$ und $T_C = T_0$

Auch im dielektrischen Verhalten ergeben sich wichtige Unterschiede zwischen Ferroelektrika mit Phasenübergängen 1. und solchen 2. Ordnung, die sich besonders in der Höhe des dielektrischen Maximums $\epsilon_{r,\max}$ am Curiepunkt T_C äußern.

$$\epsilon_{r,\max} = \frac{C}{T_C - T_0}$$

Die Curie-Temperatur T_0 ist eine hypothetische Temperatur, die man durch Extrapolation der Funktion $1/\epsilon_r(T) \rightarrow 0$ erhält.

Für Phasenübergänge 1. Ordnung gilt stets $T_C > T_0$ und für Phasenübergänge 2. Ordnung $T_C = T_0$.

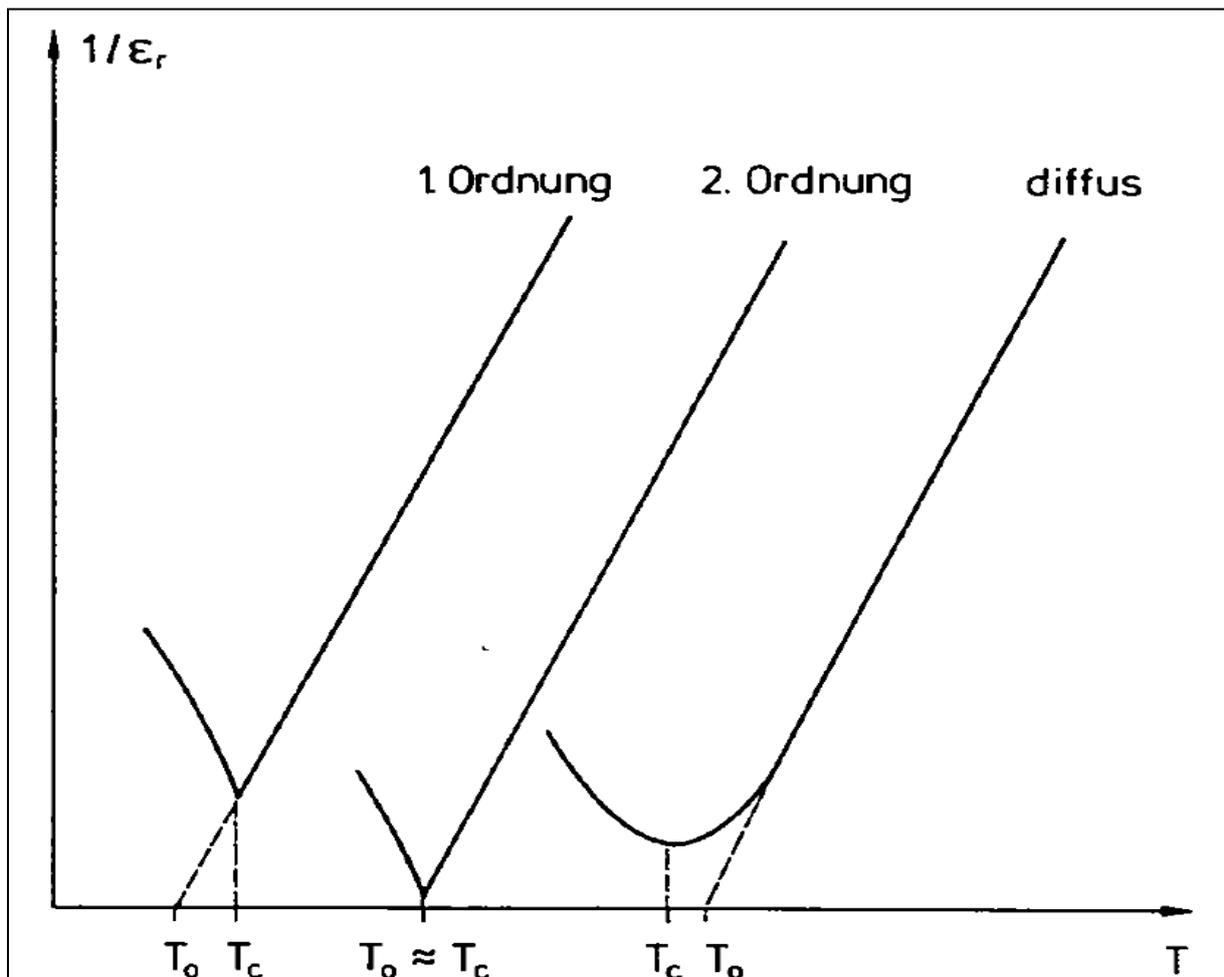


Abb. 5: Reziproke relative Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur für einen Phasenübergang 1. Ordnung, 2. Ordnung und einen diffusen Phasenübergang

3.4.2 Anisotropie von ϵ_r und Domänenwandbeiträge

Im Einkristall zeigt ϵ_r eine ausgeprägte Anisotropie in den ferroelektrischen Phasen. Für BaTiO_3 finde man bei $T = 298 \text{ °C}$ entlang der a-Achse $\epsilon_{r,a} \approx 4000$ und entlang der c-Achse $\epsilon_{r,c} \approx 200$. Unter der Annahme einer statistischen Verteilung wechselwirkungsfreier, einkristalliner Körner würde ein mittleres $\epsilon_{r,m}$ von 950 erwartet. Je nach Korngröße werden jedoch Werte von 2000 bis 5000 gefunden. Dieses Phänomen kann durch die Aufspaltung, der in die keramische Matrix „eingeklemmten“ Körner, in Domänen unterschiedlicher Polarisationsrichtung, erklärt werden. Durch die Domänenbildung kann die Keramik eine niedrigere freie Energie annehmen, da die elastische Energie, die bei der Änderung der Kristallstruktur bei Abkühlen unter T_C entsteht, stark reduziert werden kann. Die hohen ϵ_r -Werte in Keramiken lassen sich durch den Beitrag $\epsilon_{r,D}$ der entstandenen Domänenwände erklären.

$$\epsilon_r = \epsilon_{r,m} + \epsilon_{r,D}$$

In BaTiO_3 -Keramiken mit Korngrößen unterhalb eines kritischen Wertes wird die Domänenbildung in den Körnern energetisch ungünstig und ϵ_r nimmt mit weiter fallender Korngröße ab.

3.4.3 Domänenstruktur

Mit der spontanen Polarisierung unterhalb T_C ist auch eine spontane Deformation verbunden, wodurch die Körner die Tendenz haben in polarer Richtung zu expandieren. Dadurch entstehen innere, mechanische Spannungen, denn die umgebende Kornmatrix klemmt das individuelle Korn und verhindert seine freie Deformation. Der Abbau der inneren elastischen Energie erfolgt durch die Aufspaltung in Domänen, also in Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung bezüglich der Polarisierung und der Deformation. Das Domänenmuster wird entscheidend durch die Kristallitgröße bestimmt.

Der Übergang zwischen zwei benachbarten Domänen ist nicht abrupt, sondern kontinuierlich. Die Größe einer solchen Domänenwand kann bis zu 25 Gitterzellen entsprechen. Aufgrund der Kristallperiodizität in den einzelnen Körnern sind in Abhängigkeit von der Kristallstruktur nur bestimmte Winkel zwischen zwei Polarisationsorientierungen möglich. Tetragonale Strukturen haben 90°-, rhomboedrische 71°- und 109°-Domänen und orthorhombische 60°-, 90°- und 120°-Domänen. Zusätzlich finden sich in allen Phasen 180°-Domänen. Diese tragen allerdings nicht zum Abbau elastischer Energie bei.

Wird das Gleichgewicht der Domänenstruktur durch ein hinreichend großes, elektrisches Feld gestört, so erfolgt eine Ausrichtung der Domänenpolarisation in Richtung des angelegten Feldes. Der Mechanismus der Orientierung läuft in der Regel über Domänenwandbewegungen. Es sind auch Polarisations sprünge um 180° denkbar. Der Grad der Ausrichtung ist unvollständig, da eine Bewegung von Nicht-180°-Wänden eine Erhöhung der inneren mechanischen Spannungen verursacht, die diese Bewegung einschränken. Bei Ausschalten des Feldes wird die elastische Spannung teilweise durch eine Zurückbewegung der Wände (reversibel) verringert, ein Teil der Neuorientierung ist jedoch stabil (irreversible Wandbewegung). Für deren Richtungsänderung ist ein Gegenfeld nötig, im elektrischen Wechselfeld entsteht somit die Hysterese. Die von der Hysterese umschlossene Fläche ist ein Maß für die Energie, die durch die Reibung der Wandbewegung als Wärme verlorengeht.

Die Domänenstruktur kann auch mit einem mechanischen Feld wechselwirken (ferroelastischer Effekt). Unter Druck erfolgt ein Anwachsen der Domänen, deren polaren Achsen senkrecht zur Beanspruchung liegen, unter Zug vergrößern sich diejenigen mit parallel dazu orientierten Achsen. Dies gilt nur für Nicht-180°-Wände, da eine Bewegung von 180°-Wänden keine Änderung der elastischen Spannung verursacht.

3.5 Piezoelektrische Keramiken

3.5.1 Grundlagen

Deformiert man piezoelektrische Werkstoffe durch eine mechanische Spannung, so wird im Material eine Polarisierung P bzw. eine dielektrische Verschiebung D erzeugt, die in erster Näherung proportional zur angelegten Spannung T_{sp} ist (direkter piezoelektrischer Effekt).

$$D = d T_{sp}$$

Der Effekt wird beobachtet, wenn bei kurzgeschlossenen Elektroden einer piezoelektrischen Probe unter Änderung der mechanischen Spannung ein Strom gemessen wird. Aus der Integration des Stroms über die Zeit kann der piezoelektrische Koeffizient d bei bekanntem T berechnet werden.

Der Piezoeffekt ist umkehrbar (inverser piezoelektrischer Effekt). Ein elektrisches Feld verursacht eine relative Längenänderung $S = \Delta l/l$, die direkt proportional zum wirkenden Feld E_{el} ist.

$$S = d E_{el}$$

Die Proportionalitätsfaktoren des direkten und des indirekten Piezoeffekts sind identisch.

Der piezoelektrischen Eigenschaft ist die Elektrostriktion überlagert, die in allen Materialien auftritt. Unter Elektrostriktion versteht man die quadratische Abhängigkeit der relativen Längenänderung vom anliegenden elektrischen Feld bzw. von der dielektrischen Verschiebung. Die Deformation wird verursacht durch die Polarisierung aufgrund des elektrischen Feldes.

$$S = Q_{el} E_{el}^2$$

In der Regel ist die Elektrostriktionskonstante Q_{el} sehr klein, so dass für Piezoelektrika das elektrostriktive Verhalten zu vernachlässigen ist.

Voraussetzung für das Auftreten von Piezoelektrizität ist ein unsymmetrischer Kristallaufbau des Materials. Da polykristalline keramische Werkstoffe aus einer Vielzahl von kristallographisch zufällig orientierten Körnern aufgebaut sind unterdrückt die statistische Verteilung der polaren Achsen die piezoelektrische Aktivität des Materials.

Bei ferroelektrischen Keramiken wird durch Polen eine Vorzugsrichtung der Dipole aufgebracht. Ferroelektrika besitzen unterhalb der Curie-Temperatur eine spontane Polarisation auch ohne äußere mechanische Beanspruchung. Im elektrischen Wechselfeld zeigen sie eine Hysterese $P(E)$. Nach Einwirkung des elektrischen Feldes nimmt die Substanz nicht wieder den Ausgangszustand $P = 0$, sondern den Zustand der remanenten Polarisation P_r an (Abb. 6). Die Ursache liegt in der Dynamik der komplexen Domänenstruktur von ferroelektrischen Keramiken. Durch irreversible Domänenwandverschiebungen oder Polarisations sprünge wachsen günstig orientierte Domänen auf Kosten ungünstig orientierter. Im feldfreien Fall bleibt somit die piezoelektrische Eigenschaft erhalten. Neben der dielektrischen Hysterese zeigen ferroelektrische Substanzen auch unter dem Einfluss eines mechanischen Wechselfeldes einen irreversiblen Verlauf $S(E)$ (Schmetterlingskurve siehe Abb. 6).

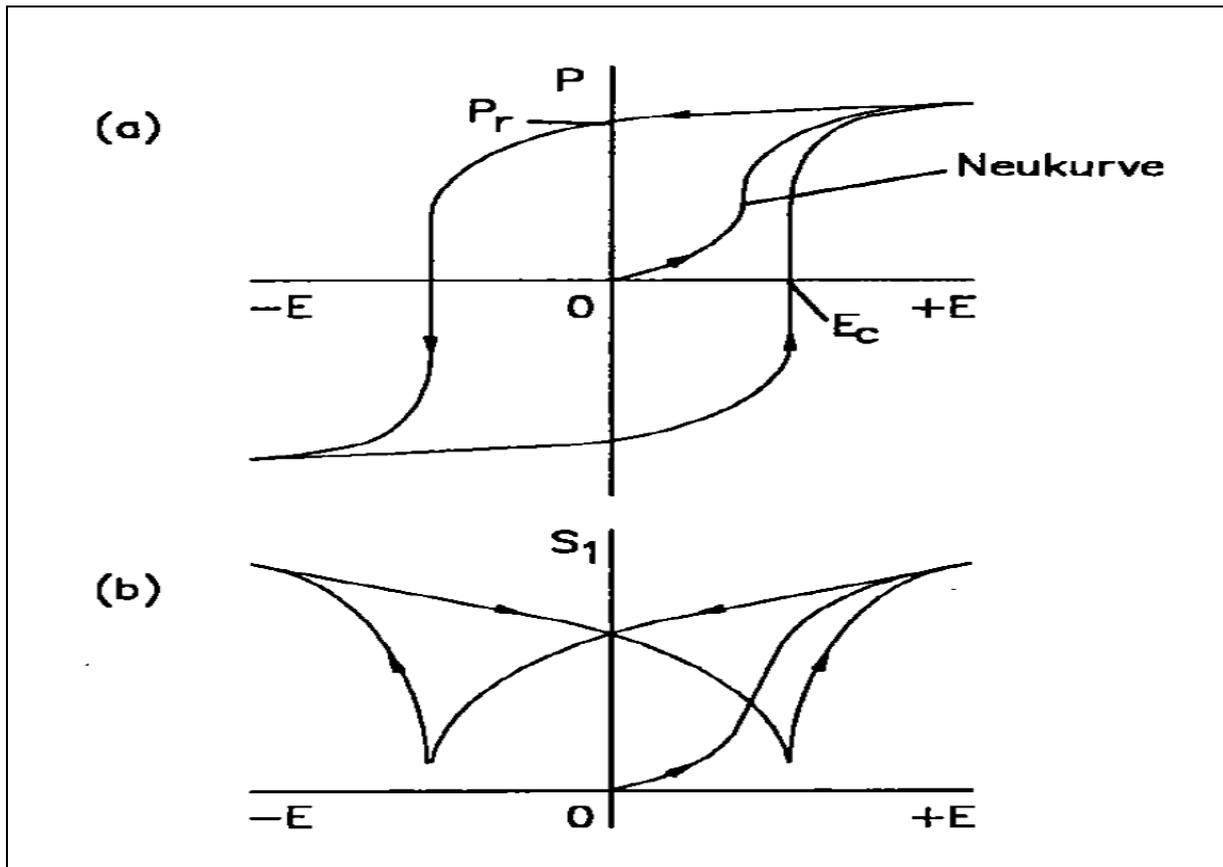


Abb. 6: (a) Dielektrische Hysterese $P(E)$ mit Koerzitivfeldstärke E_c und remanenter Polarisierung P_r und (b) Schmetterlingskurve $S(E)$ ^[1]

Eine Erwärmung über die Curie-Temperatur zerstört das piezoelektrische Verhalten von gepolten, ferroelektrischen Keramiken (thermische Depolarisation). Nach erneuter Abkühlung bildet sich wieder eine ferroelektrische Phase aus, die durch das Polen aufgeprägte Vorzugsrichtung geht aber verloren.

3.5.2 Anwendungen

Zu den Hauptanwendungsgebieten von keramischen piezoelektrischen Materialien zählen:

1. Die **Erzeugung von hohen elektrischen Spannungen** durch mechanische Belastung verlangt einerseits einen großen piezoelektrischen Spannungskoeffizienten g , andererseits eine hohe Stabilität der elektromechanischen Eigenschaften unter der mechanischen Belastung.
2. Für die **Detektion mechanischer Schwingungen (Sensor)** ist eine Kombination von großem g -Koeffizienten und kleiner Dielektrizitätszahl erforderlich.
3. Der Einsatz als **Aktuator** verlangt hohe piezoelektrische Koeffizienten d . Wegen $d = g \times \epsilon$ groß sein.
4. Zur **Erzeugung akustischer Schwingungen** und von Ultraschall wird ein Material benötigt, das unter dem Einfluss der anregenden elektrischen Felder niedrige Verluste aufweist.
5. Die **Frequenzstabilisierung** gewährleistet ein Werkstoff mit Eigenschaften, die kaum durch Änderungen in der Betriebsumgebung beeinflusst werden. Außerdem ist ein hoher Materialkopplungsfaktor wünschenswert.

4 Stand der Wissenschaft/Technik

Im ersten Teil der Dissertation sollte aus der bestehenden Literatur der Stand der Wissenschaft/Technik ermittelt werden, um daraus ein Konzept zu erarbeiten, das es uns möglich macht, bleifreie Systeme derart zu modifizieren, dass sie der gewünschten Anwendung entsprechen. Unser Fokus lag auf Materialien für Aktuatorenanwendungen.

4.1 Allgemeiner Teil

Die Bedeutung von bleifreien piezoelektrischen Materialien hat in den letzten Jahren sehr stark zugenommen. Abb. 7 zeigt den rasanten Anstieg der Publikationen im Bereich dieser für viele technische Anwendungen so wichtigen Materialien. Der Grund dafür sind gesundheits- und umweltpolitische Vorgaben, die die Verwendung von Blei – dem Hauptbestandteil (ca. 60 Gew.%) der momentan eingesetzten piezoelektrischen Materialien auf Basis von Blei-Zirkonat-Titanat – so weit als möglich einschränken sollen.

Eine große Anzahl an Reviews zu bleifreien Materialien wurde von Rödel^[3], Takenaka^[4,5] und Shrout^[6] veröffentlicht. Diese Kapitel stellt eine Zusammenfassung dieser Reviews dar. Die Abbildungen sind den einzelnen Reviews zugeordnet.

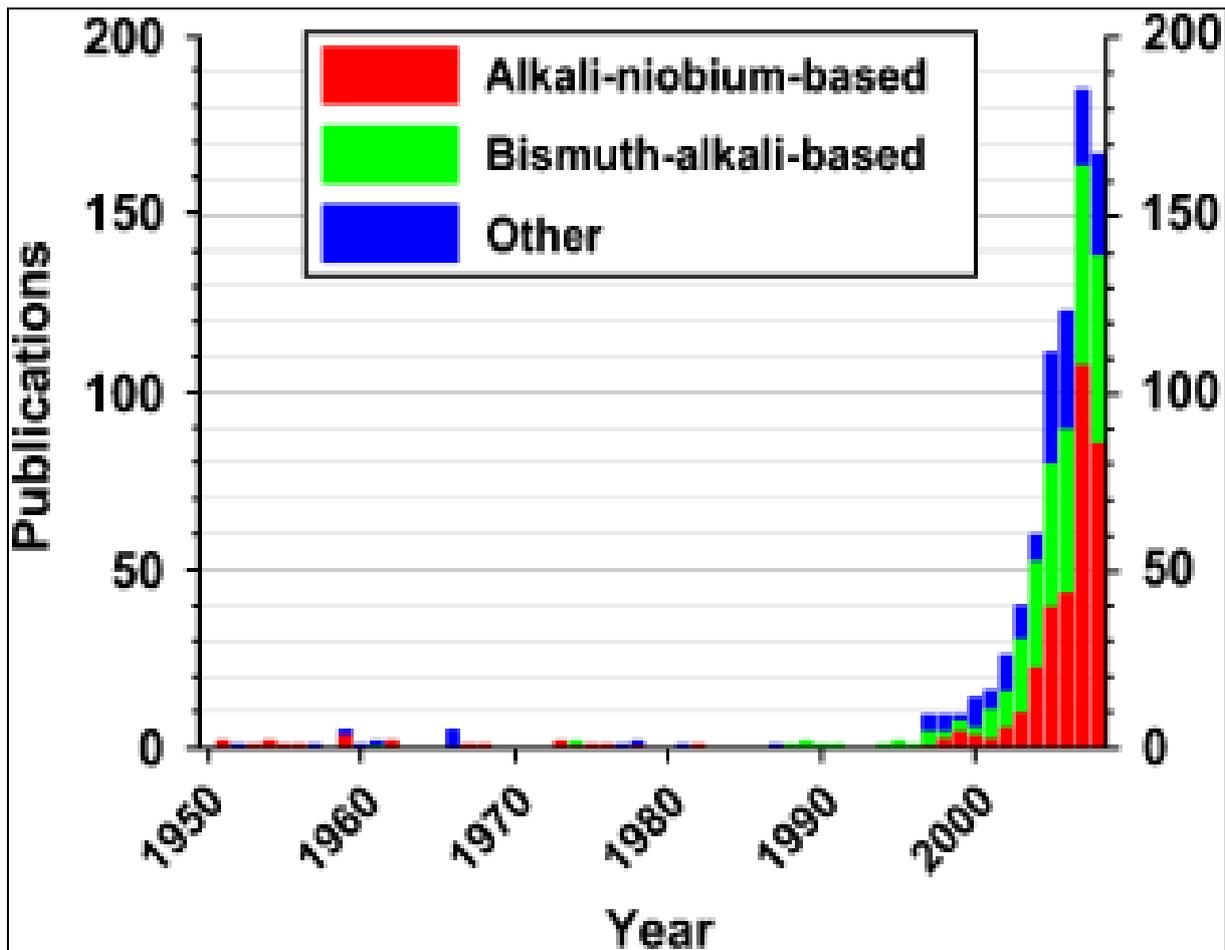


Abb. 7: Entwicklung der Publikationen im Bereich der bleifreie Piezomaterialien^[3]

Die Entwicklung bleifreier Keramiken für den Einsatz in piezoelektrischen Anwendungen beginnt mit der Auswahl der gewünschten Eigenschaften – die je nach Einsatzgebiet stark variieren – und dadurch auch separate Materialentwicklungen erfordern.

Bisherige Konzepte hatten zum Ziel, bleifrei Systeme zu finden, die gleich aufgebaut sind wie PZT, d. h. eine relativ hohe Einsatztemperatur (300 °C für PZT) und einen zur Zusammensetzung senkrechten Verlauf der morphotropen Phasengrenze um Temperaturunabhängigkeit der piezoelektrischen Eigenschaften zu erhalten.

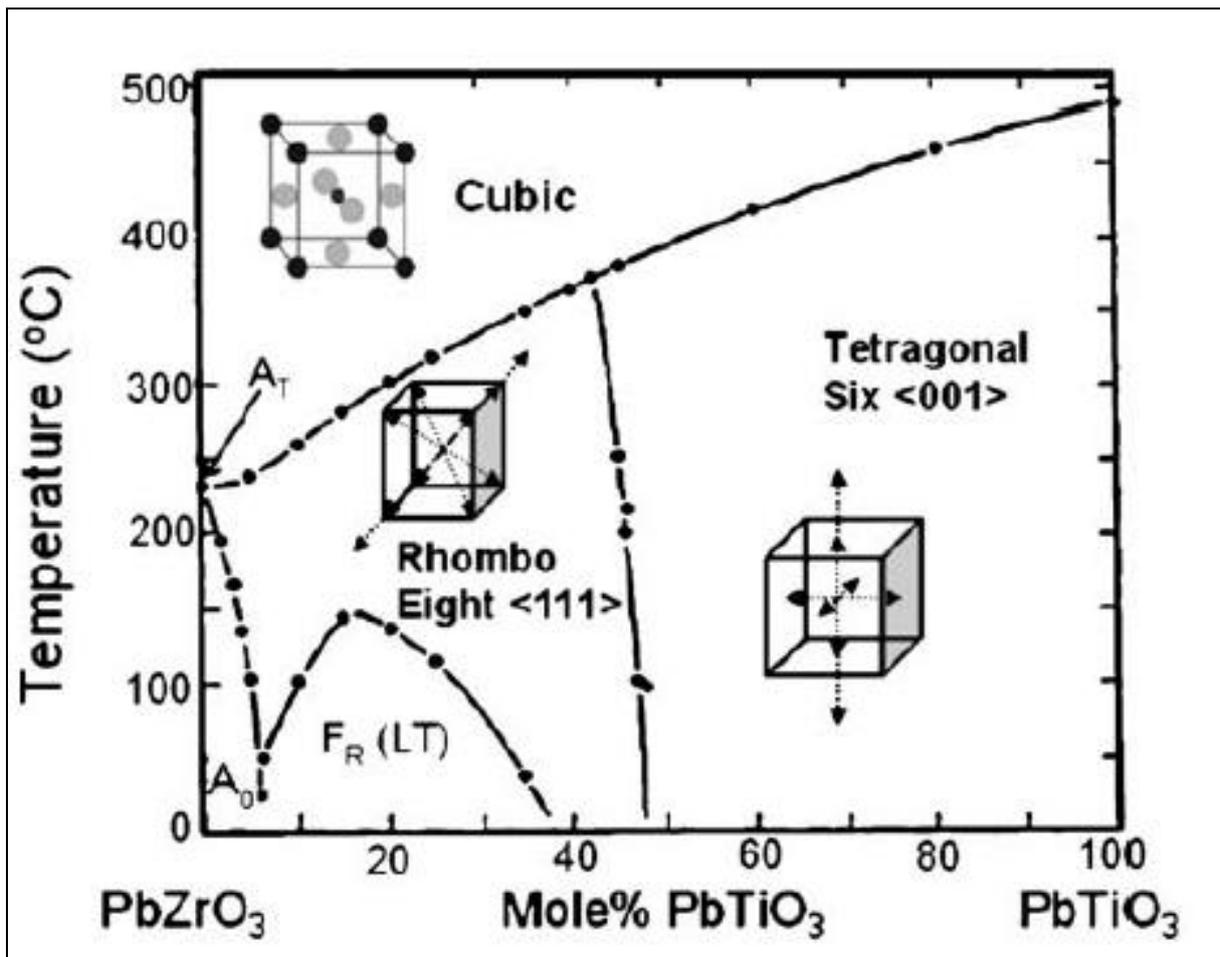


Abb. 8: Phasendiagramm des Mischsystems Bleizirkonat-Bleititanat (PZT)^[6]

Bis jetzt wurde aber noch kein bleifreies System gefunden, dass diese Voraussetzungen erfüllt. Darüber hinaus sind auch die erzielten Dehnungen nicht annähernd so groß wie in PZT (siehe Abb. 9). Einzig Saito et al.^[7] erzielten durch Texturierung von Kalium-Natrium-Niobat (KNN) mit PZT vergleichbare d_{33} -Werte. Die Texturierung von keramischen Materialien ist aber technisch nicht leicht zu realisieren und vor allem sehr kostenintensiv.

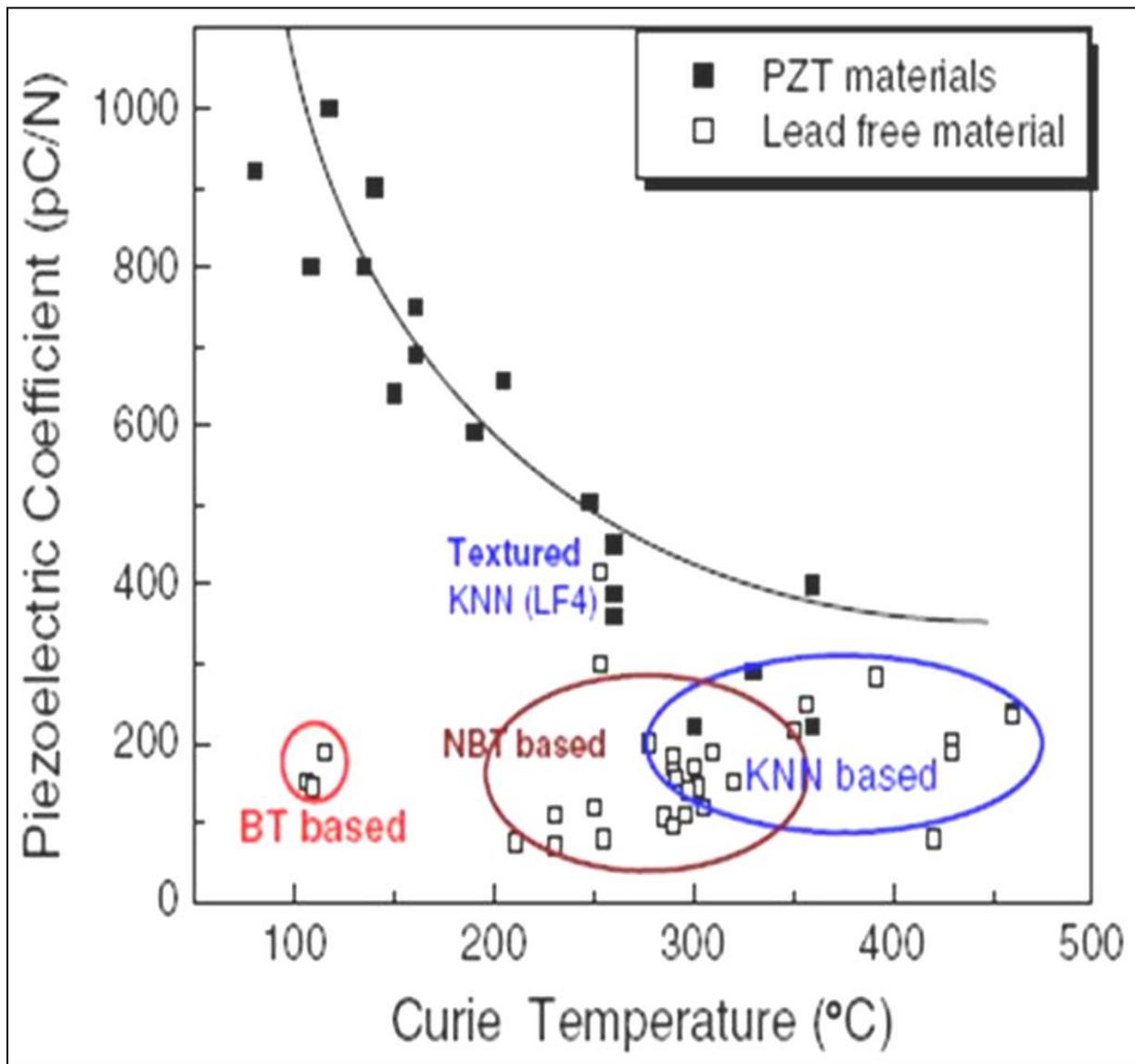


Abb. 9: Piezoelektrischer Koeffizient und Curie Temperatur wichtiger bleifreier Piezomaterialien im Vergleich mit PZT-Materialien^[6]

Der große Vorteil von PZT ist vor allem, dass es durch Dotierung sehr universell einsetzbar ist. Bei den bleifreien Piezomaterialien sind die Bismut-Layer-Systeme und vor allem KNN eher für Anwendungen geeignet, die harte Polarisationskurven benötigen und die Bismut-Alkali-Titanate eher für Anwendungen mit hohen Dehnungen und für Energiespeicher.

Die Familie der Ferroelektrika mit Bismut-Layer-Struktur ist vor allem wegen ihrer hohen Curie-Temperatur (über 900 °C) und ihren hohen Q_m -Faktoren (über 10.000) für Anwendungen wie piezoelektrische Sensoren, Filter, Resonatoren und pyroelektrische Sensoren interessant. Typische Vertreter sind $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiTa}_2\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TiTa}_2\text{O}_9$. Abb. 10 zeigt eine Bismut-Layer-Struktur.

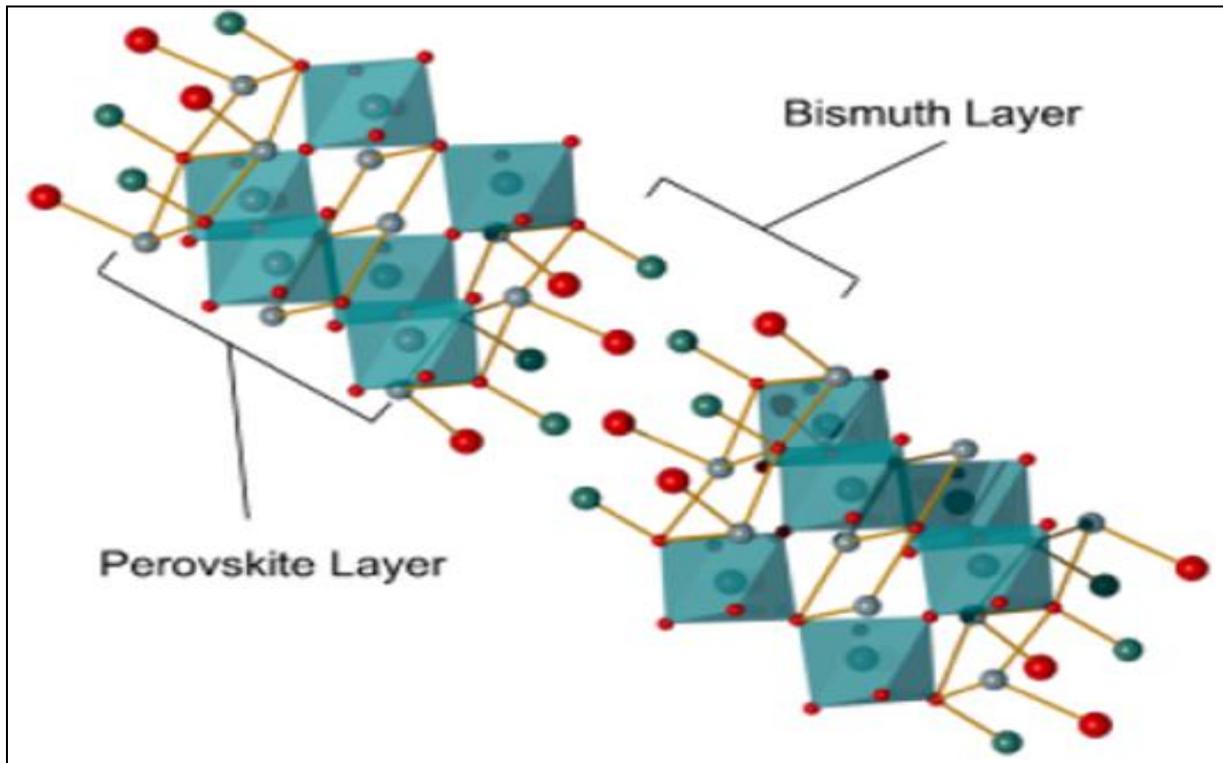


Abb. 10: Bismut-Layer-Struktur^[3]

Wichtige Entscheidungskriterien für die Auswahl geeigneter Materialien sind neben dem Preis natürlich die Toxizität, da es keinen Sinn macht ein giftiges Material wie Blei durch ein anderes giftiges Material zu ersetzen. Abb. 11 zeigt ein Periodensystem in dem der Preis und die Toxizität einzelner Elemente angeführt sind.

Abb. 12 zeigt die möglichen Plätze die ein Element im Perovskitgitter einnehmen kann. Das ist vor allem für Dotierungen sehr wichtig, da es einen großen Unterschied in den Eigenschaften macht, ob z. B ein zweiwertiges Ion auf den A- oder den B-Platz eingebaut wird.

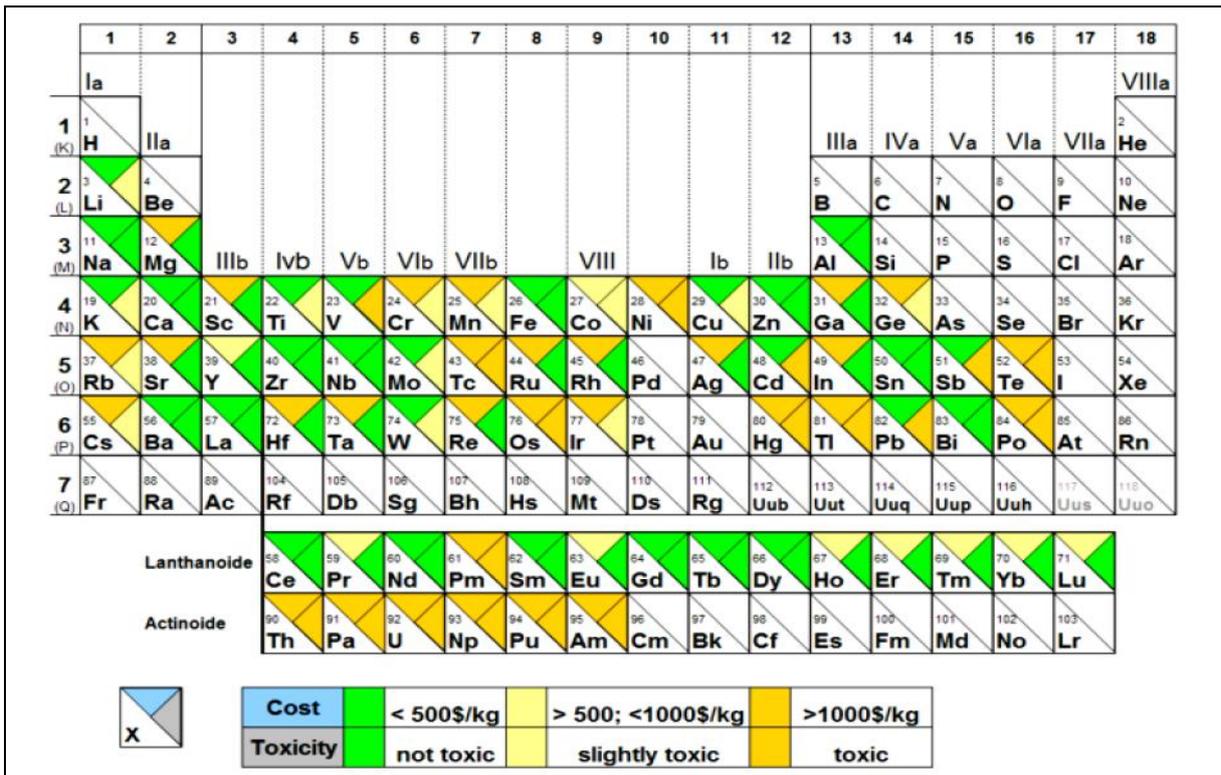


Abb. 11: Preise und Toxizität von möglichen Elementen^[3]

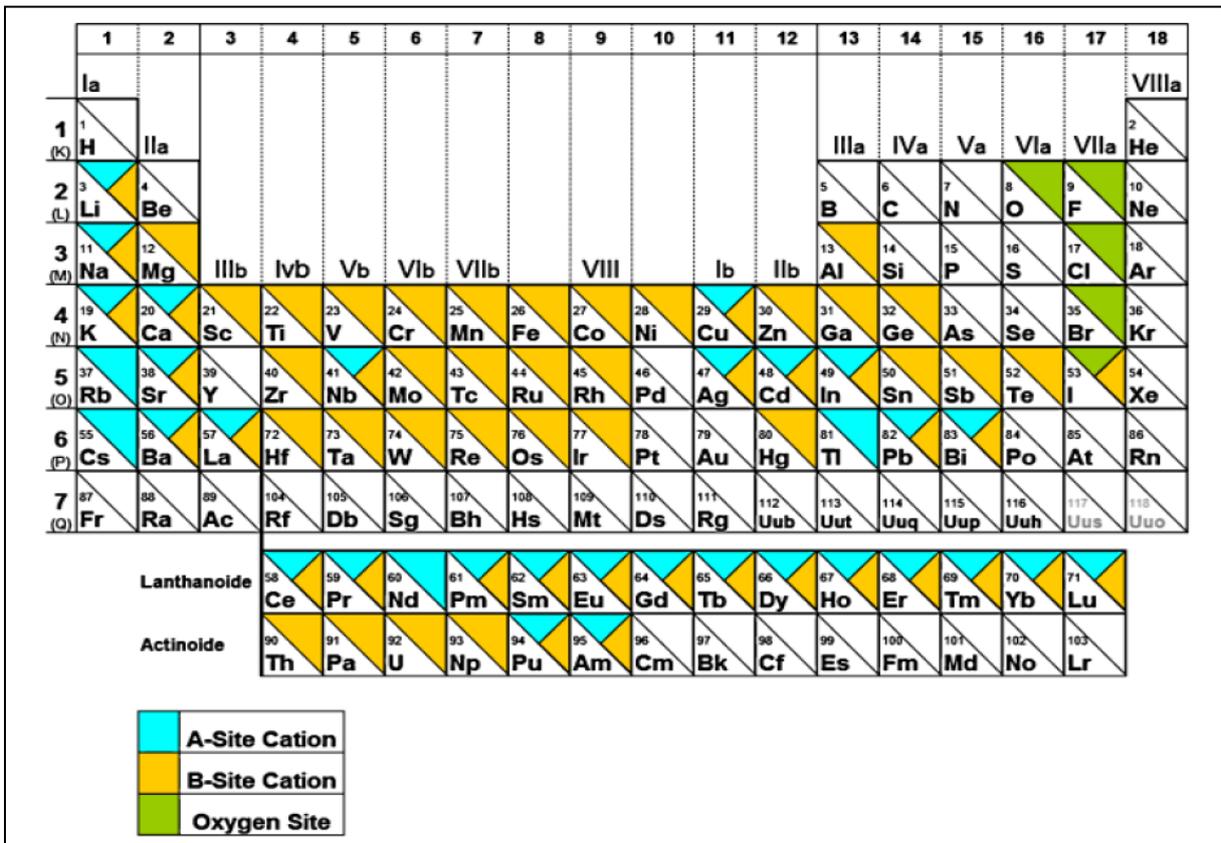


Abb. 12: Einnehmbare Plätze im Perovskitgitter^[3]

4.2 Aktuatoren

In diesem Kapitel wird auf piezoelektrische Eigenschaften von Aktuatoren, auf elektrostriktive Effekte und neue Ansätze, um hohe Dehnungen zu erhalten, eingegangen. Dieses Kapitel fasst die Arbeiten von Rödel^[3, 9] und Zhang^[8, 10-12] zusammen.

Aktuatoren und hochpräzise Positionierungssysteme müssen große Dehnungen aufweisen und hohe Kräfte aufbringen können, um Motoren anzutreiben, um Ventile (z. B. Kraftstoffeinspritzung) zu steuern, Hebel zu stellen, etc. Die Dehnung entsteht durch elektromechanische Kopplung entweder durch Piezoelektrizität oder Elektrostriktion.

Piezoelektrizität führt – wie in Abb. 13 gezeigt – mit steigender Feldstärke zu einer Sättigung.

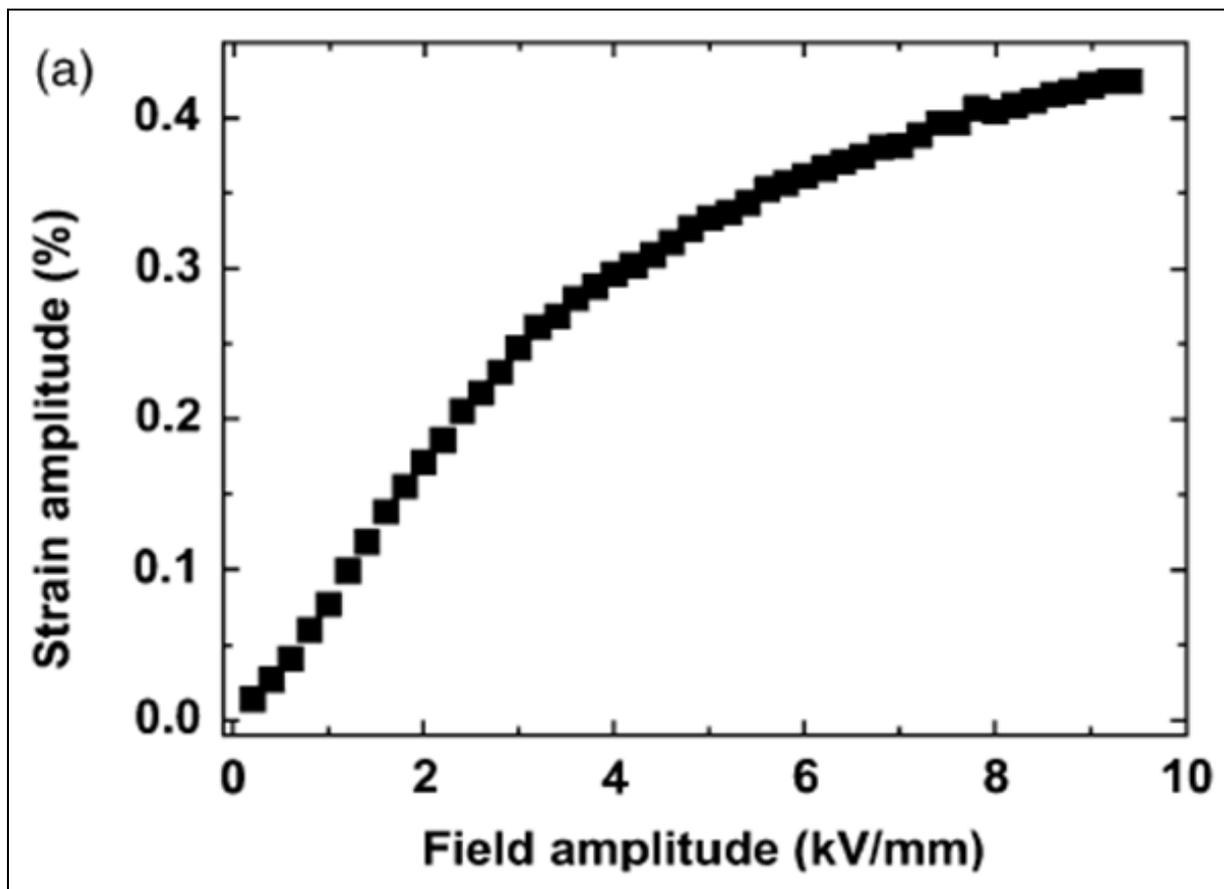


Abb. 13: Sättigung der Dehnung bei höheren Feldern^[3]

Elektrostriktion zeigt auch bei steigender Feldstärke beinahe quadratische Abhängigkeit der Dehnung (siehe Abb. 14).

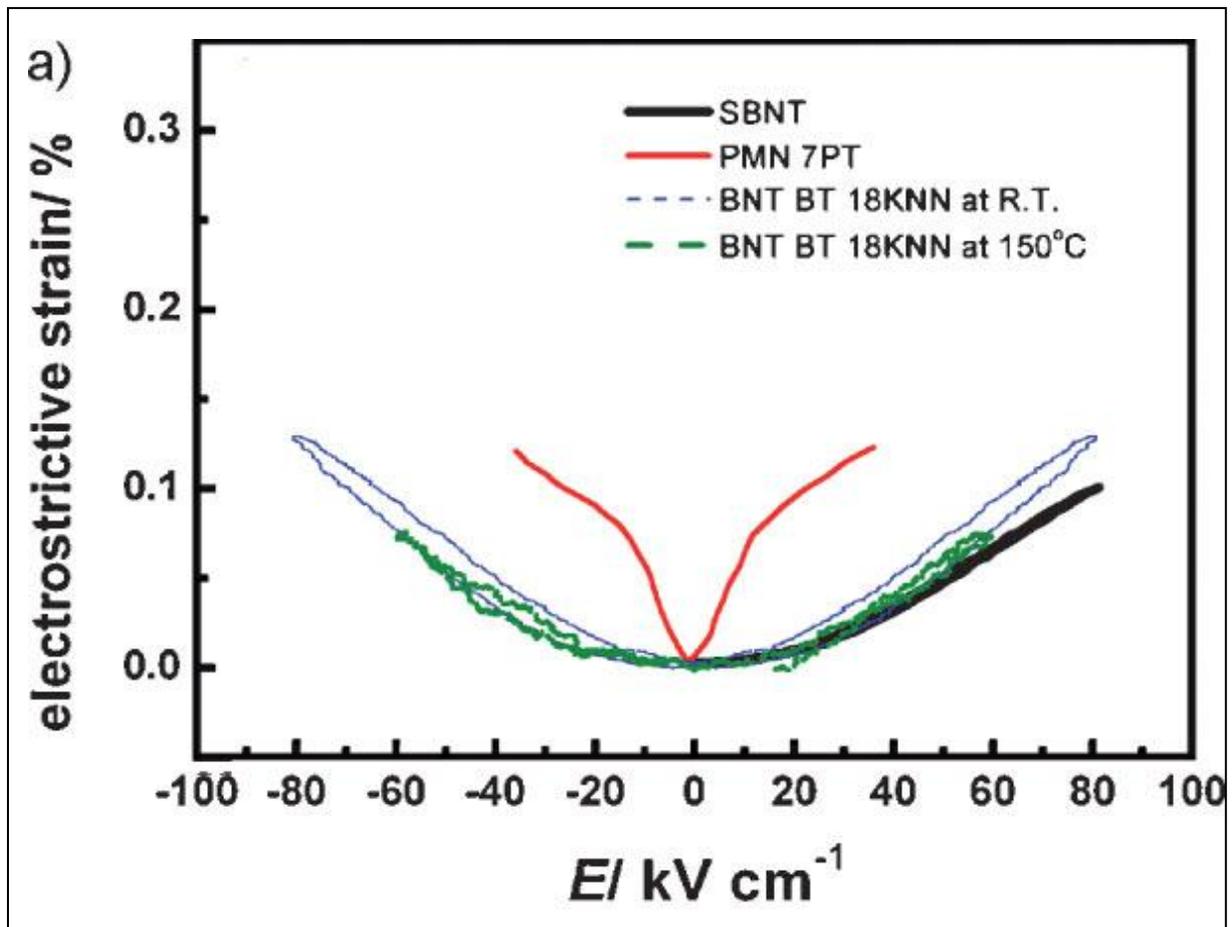


Abb. 14: Dehnung elektrostriktiver Materialien als Funktion der Feldstärke^[8]

Wie in Abb. 15 zu sehen haben BNT-basierte Materialien Relaxoreigenschaften. Die Dehnung zeigt ebenfalls – wie z. B. PTZ an der morphotropen Phasengrenze – ein Maximum am T_d -Übergang. Der T_d -Übergang (T_d = Depolarisationstemperatur) ist die Temperatur, an dem sich das Verhalten von ferroelektrischem zu antiferroelektrischem ändert.

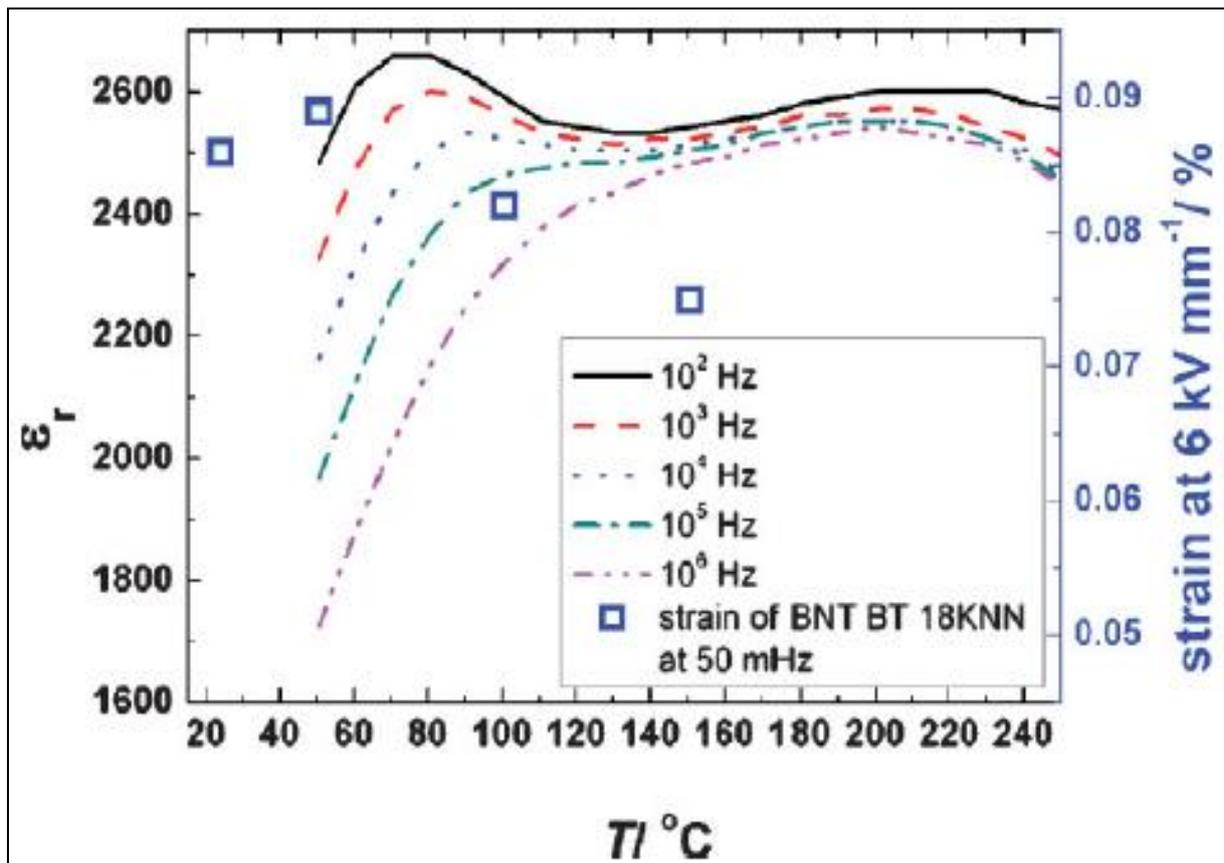


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Permittivität und der Dehnung für BNT-BT-18KNN^[8]

Abb. 16 zeigt TEM-Aufnahmen von bleifreien Piezomaterialien mit und ohne angelegtem Feld. Ohne Feld sind keine Domänen erkennbar. Ab einer Feldstärke von 2,5 KV/mm treten Domänen auf, die dann jedoch wieder verschwinden, nachdem das Feld ausgeschalten wird.

Dieses Phänomen kann mit der Annahme erklärt werden, dass eine ferroelektrische Phase durch Anlegen des Feldes induziert wird. Die antiferroelektrische Phase hat durch ihre antiparallele Anordnung schon ein Energieminimum erreicht, sodass eine Aufspaltung in Domänen nicht mehr nötig ist.

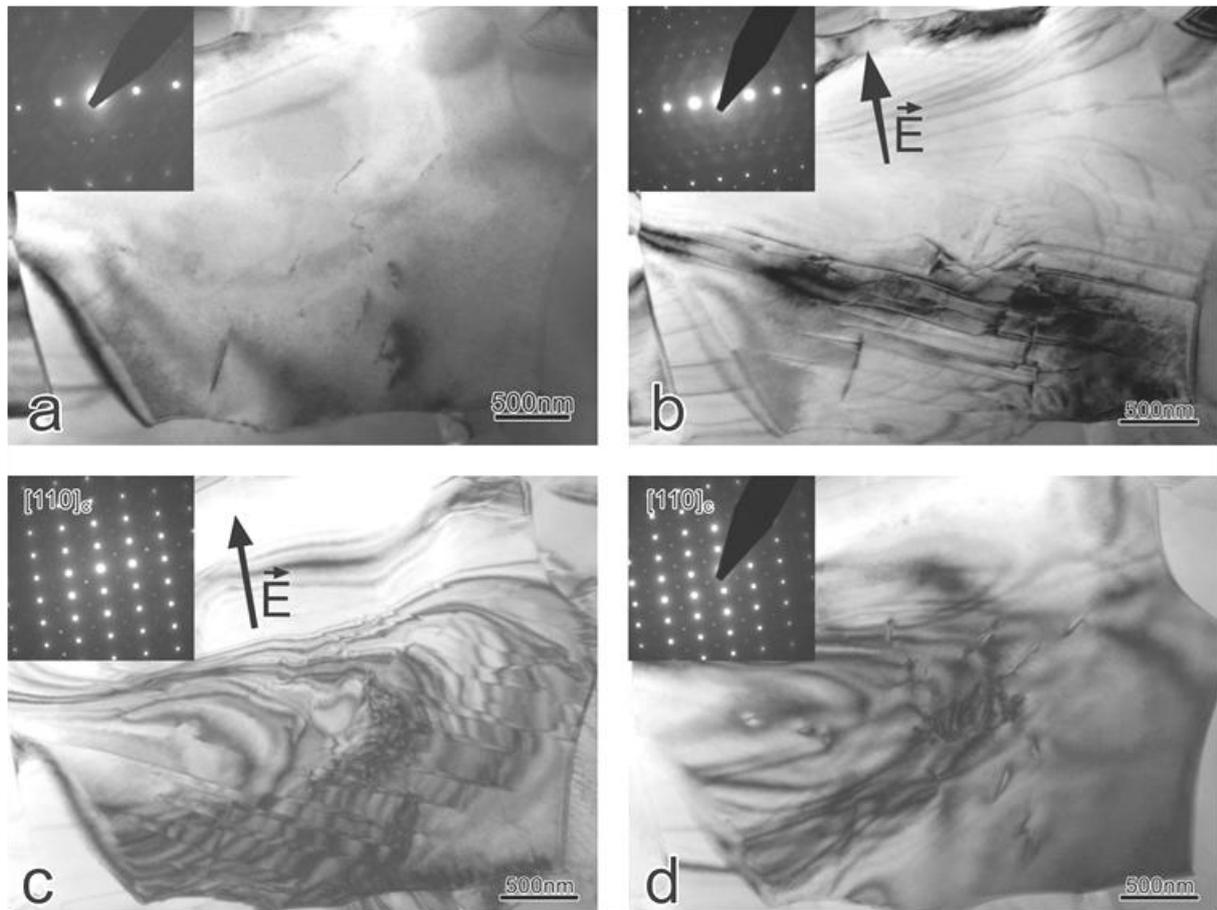


Abb. 16: TEM-Aufnahmen von bleifreien Materialien mit und ohne Feld^[9]

Zhang et al.^[10-12] fanden, dass es sich bei dem Phänomen um einen feldinduzierten Phasenübergang von antiferroelektrischer zu ferroelektrischer Phase handelt. Auch Elektrostriktion^[8] – das Verhalten der Dehnungskurven ab der Koerzitivfeldstärke würde diese Hypothese stützen – wird als möglicher Mechanismus immer wieder angeführt. Es dürfte sich aber wahrscheinlich um eine Mischung aus Beiträgen verschiedener Mechanismen handeln, da der Verlauf der gesamten Dehnungskurve mit reiner Elektrostriktion nicht übereinstimmt. Der genaue Mechanismus ist bis heute noch nicht exakt geklärt und es wird darüber kontrovers diskutiert. Auch über die Tatsache ob es sich um eine antiferroelektrische Phase oder eine unpolare Phase handelt, ist man noch nicht einig.

Abb. 17 zeigt die bi- und unipolaren Dehnungen für BNT-BT-xKNN im Vergleich zu PZT. Mit diesem Konzept (feste Lösung mit einem Erdalkalitanat und einem Alkaliniobat) sind mit PZT vergleichbare Dehnungen zu erzielen.

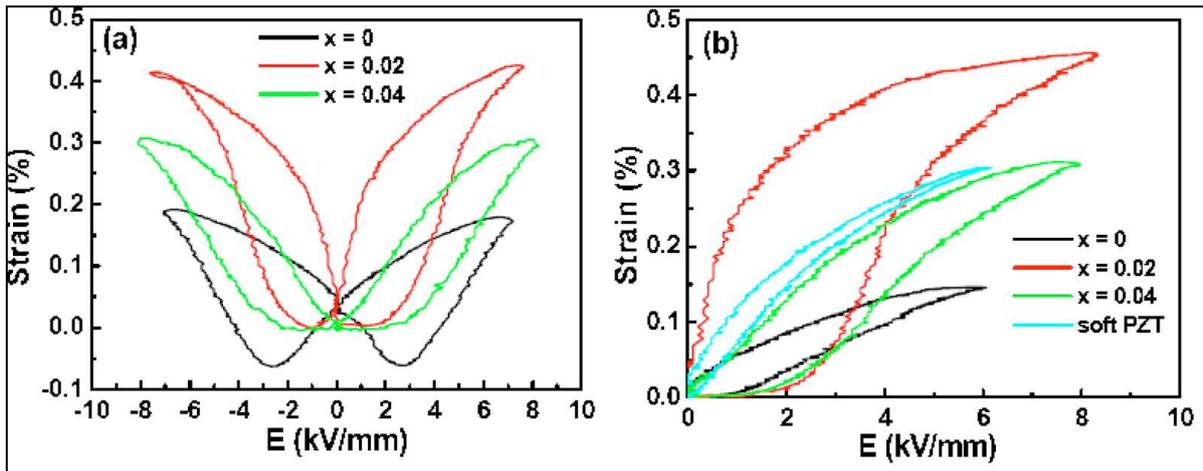


Abb. 17: Bipolare und unipolare Dehnung von BNT-BT-xKNN im Vergleich zu PZT^[10]

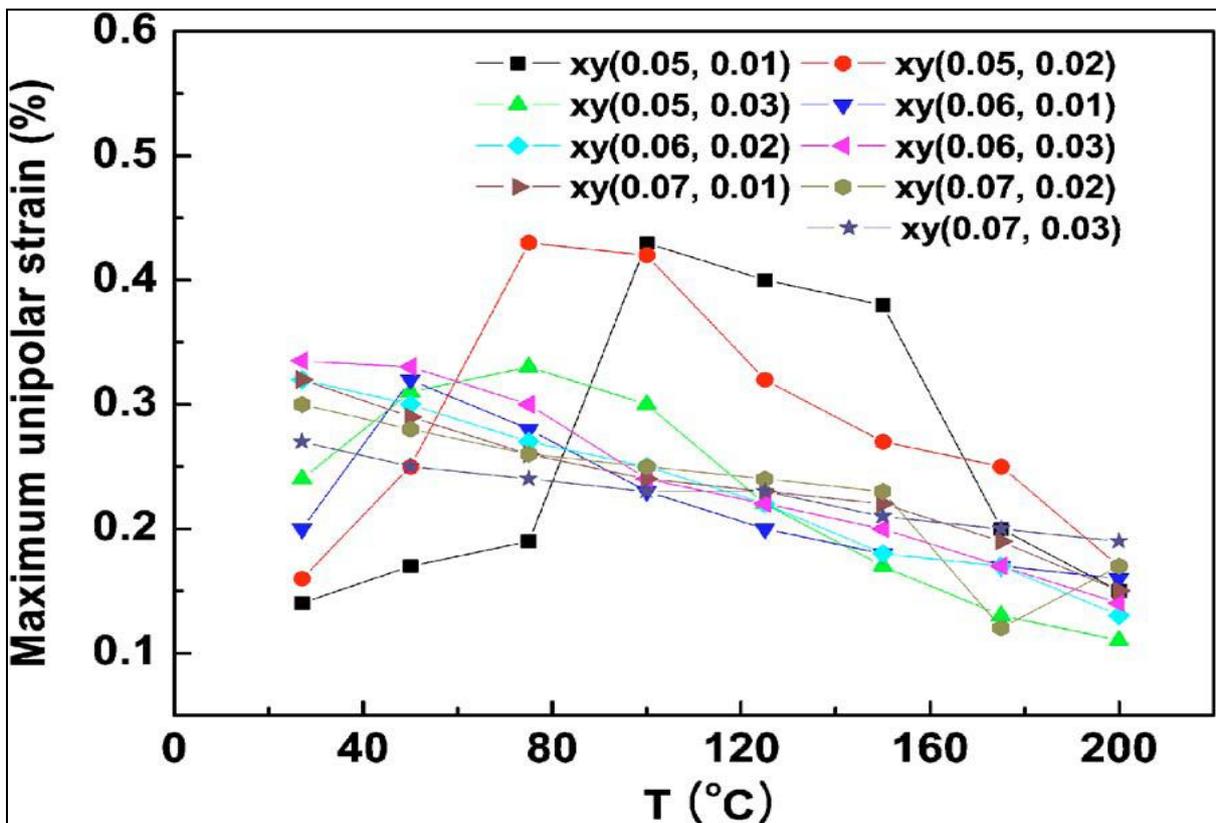


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der maximalen unipolaren Dehnung^[11]

Nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte die Temperaturunabhängigkeit der Dehnung der gefundenen Materialien, wie in Abb. 18 gezeigt ist. Trotzdem konnten Zhang et al. zeigen, dass es auch ohne Texturierung möglich ist, mit PZT vergleichbare Dehnungen zu erzielen. Offen ist auch, ob es möglich ist, die erheblich größeren Verluste zu verringern.

4.3 $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN)

KNN stellt hohe Anforderungen an die Prozessführung. Das ist bedingt durch den hohen Anteil an Kalium, welches außergewöhnlich hygroskopisch ist, und durch den Umstand, dass KNN nur unter 100 % Sauerstoffatmosphäre dicht gesintert werden kann. Saito et al.^[13] haben das Verdichtungsverhalten von KNN, $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,97}Li_{0,03}](Nb_{0,8}Ta_{0,2})$ und KNN mit 1 mol-% CuO – untersucht und die erhaltenen Eigenschaften verglichen. Der Zusatz von CuO führt zu einer früheren Verdichtung (eine um 50 °C tiefere Sintertemperatur) und der Zusatz von Li und Ta ergibt zwar eine höhere Sintertemperatur führt aber auch zu einer höheren Endverdichtung der Keramik als in undotiertem KNN (siehe Abb. 19).

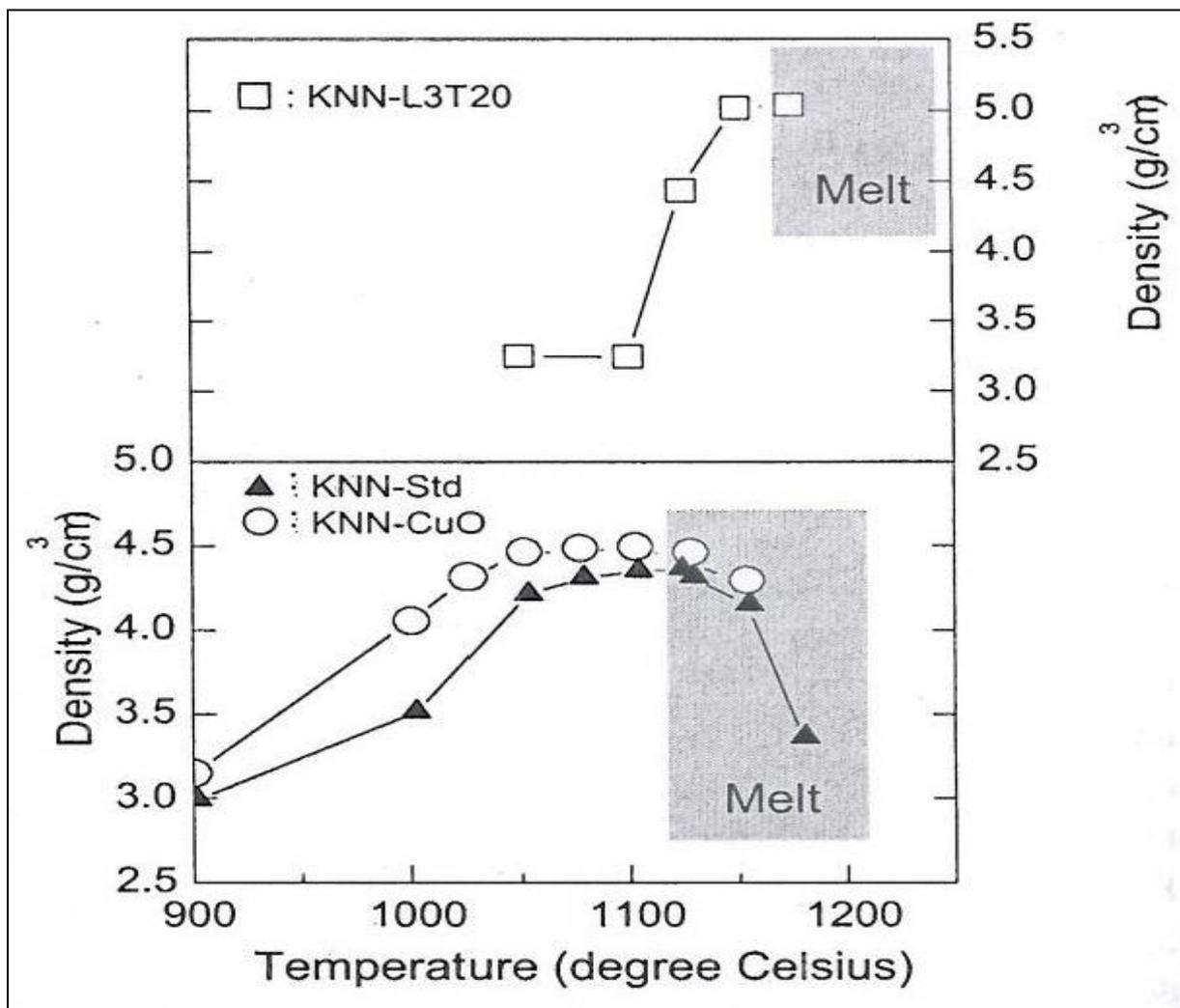


Abb. 19: Sintertemperatur und Dichteverlauf von undotiertem und dotiertem KNN^[13]

Die Eigenschaften der dotierten Keramiken unterscheiden sich sehr. Während CuO die piezoelektrischen Eigenschaften der Keramik härter werden lässt, bedingt der Zusatz von Li und Ta das Gegenteil. Der Zusatz von CuO senkt wie bereits erwähnt die Sinteremperatur und führt zu einer Keramik mit sehr hoher Güte (Q_m -Faktor von 2285 und ein $\tan\delta$ von 0,32 %). Der Zusatz von Li und Ta erhöht die Permittivität und den d_{33} -Wert. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Eigenschaften ist in Tab. 2 aufgelistet.

Material	KNN	KNN-CuO	KNL3T20
Sinteremperatur [°C]	1100	1050	1150
Dichte [g/cm ³]	4,34	4,47	5,00
Kristallstruktur	orthorombisch	orthorombisch	tetragonal
Curie-Temperatur [°C]	415	414	323
d_{33} [pm/V]	98	86	230
S_{max}/E_{max} [pm/V]	100	85	360
Permittivität	429	231	1256
$\tan\delta$	3,56 %	0,32 %	1,55 %
Q_m	101	2285	73

Tab. 2: Aufstellung der Eigenschaften von undotiertem und dotiertem KNN^[13]

Durch Texturierung von KNN können noch höhere d_{33} -Werte erzielt. Dabei werden z. B. Materialien mit Plättchenstruktur hergestellt und auf Folien aufgebracht. Darauf wird der Rest der Zusammensetzung aufgebracht und sollte dann beim Sintervorgang gemeinsam stöchiometrisch reagieren. Das bedeutet aber, dass alle Reaktionspartner so aufeinander abgestimmt sind, dass sie auch gemeinsam Sintern und nicht eine Komponente vielleicht schon vorher flüchtig ist oder zu spät oder gar nicht reagiert. Zusätzlich müssen diese Elemente auch noch mit den Innenelektroden kompatibel sein.

Sehr innovativ ist auch der Ansatz in einem 9-Tesla-Feld zu sintern und so eine geordnete Ausrichtung der Körner zu erreichen.

Doch dabei muss man bedenken, dass KNN durch den hohen Niob-Anteil bereits um ein Vielfaches teurer in der Herstellung ist als PZT oder auch BNT. Durch zusätzliche Texturierung würden Anwendungen mit großen Keramikvolumen – wie etwa Aktuatoren für Einspritzventile – zu kostspielig. Für Miniaturanwendungen könnte dieses Konzept aber vielleicht Anwendung finden.

4.4 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT)

$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) ist eines der am besten untersuchten bleifreien piezoelektrischen Materialien. Smolenskii et al.^[14] fanden, dass BNT eine Perovskitstruktur mit rhomboedrischer Struktur (R3C) bei Raumtemperatur hat. Die Depolarisationstemperatur (T_d) liegt bei 186 °C und die Temperatur des Maximums der Permittivität (T_m) bei 335 °C. Beide Übergangstemperaturen können mit Dotierung verschoben werden.

$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ zeigt hohe Ferroelektrizität ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) und kann – im Gegensatz zu KNN – an Luft gesintert werden. Nachteilig sind vor allem das hohe Koerzitivfeld von 7 kV/mm und die damit einhergehende schlechte Polbarkeit.

Feste Lösungen mit tetragonalen Komponenten (z. B. BaTiO_3 und $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$) führen zur Bildung einer morphotropen Phasengrenze.

4.4.1 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3

Die Renaissance der bleifreien Materialien für piezoelektrische Anwendungen begann 1991 mit der Veröffentlichung von Takenaka et al.^[15] über piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften der festen Lösung von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ mit BaTiO_3 . Das Phasendiagramm für dieses System ist bis zu einem BaTiO_3 -Gehalt von 30 % in Abb. 20 dargestellt. Die feste Lösung von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 hat eine morphotrope Phasengrenze (in diesem Fall ein Phasenübergang von rhomboedrischer zu tetragonaler Phase) bei einem BaTiO_3 -Gehalt von ca. 6 %. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine antiferroelektrische Phase aus, welche sich bis zu einem BaTiO_3 -Gehalt von 15 % erstreckt. Über ca. 300 °C ist das System paraelektrisch. Weitere Autoren^[17-19] haben sich mit BNT-BT beschäftigt.

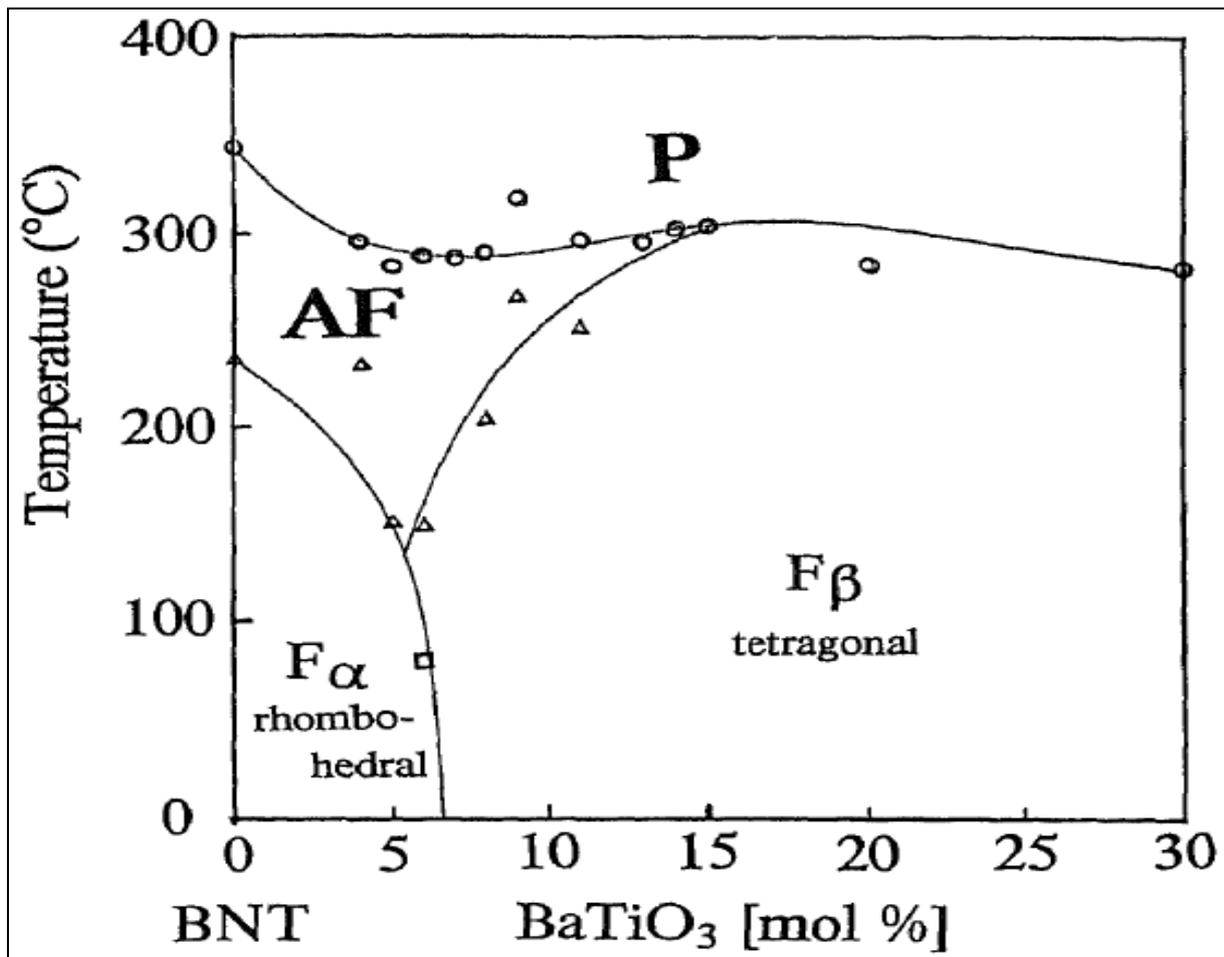


Abb. 20: Phasendiagramm BNT-BT^[15]

Das Phasendiagramm wurde aus den temperaturabhängigen Messungen der dielektrischen Eigenschaften – wie für die Zusammensetzung $0,95 (\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,05 \text{BaTiO}_3$ [\rightarrow BNBT-5] in Abb. 21 gezeigt – ermittelt. Diese Methode zieht sich durch die gesamte Literatur und wurde auch in dieser Arbeit zur Erstellung von Phasendiagrammen benutzt. Dabei wird das Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ als Übergang vom ferroelektrischen in den antiferroelektrischen Zustand (Depolarisationstemperatur T_d) und das Maximum der Dielektrizitätskonstante als der Übergang vom antiferroelektrischen zum paraelektrischen Zustand (T_m) angenommen. Da diese Darstellung oft unscharf ist wird auch die gemeinsame Auftragung der temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften im gepolten und ungepolten Zustand angewandt. Dabei ergeben die Schnittpunkte der ϵ vs. T-Kurven die Phasenübergänge (siehe Abb. 22). Zu berücksichtigen ist dabei, dass sich das Phasendiagramm auf eine definierte Messfrequenz bezieht, da es sich bei allen

Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-basierten Systemen um Relaxoren handelt und dadurch die Phasenübergänge frequenzabhängig sind.

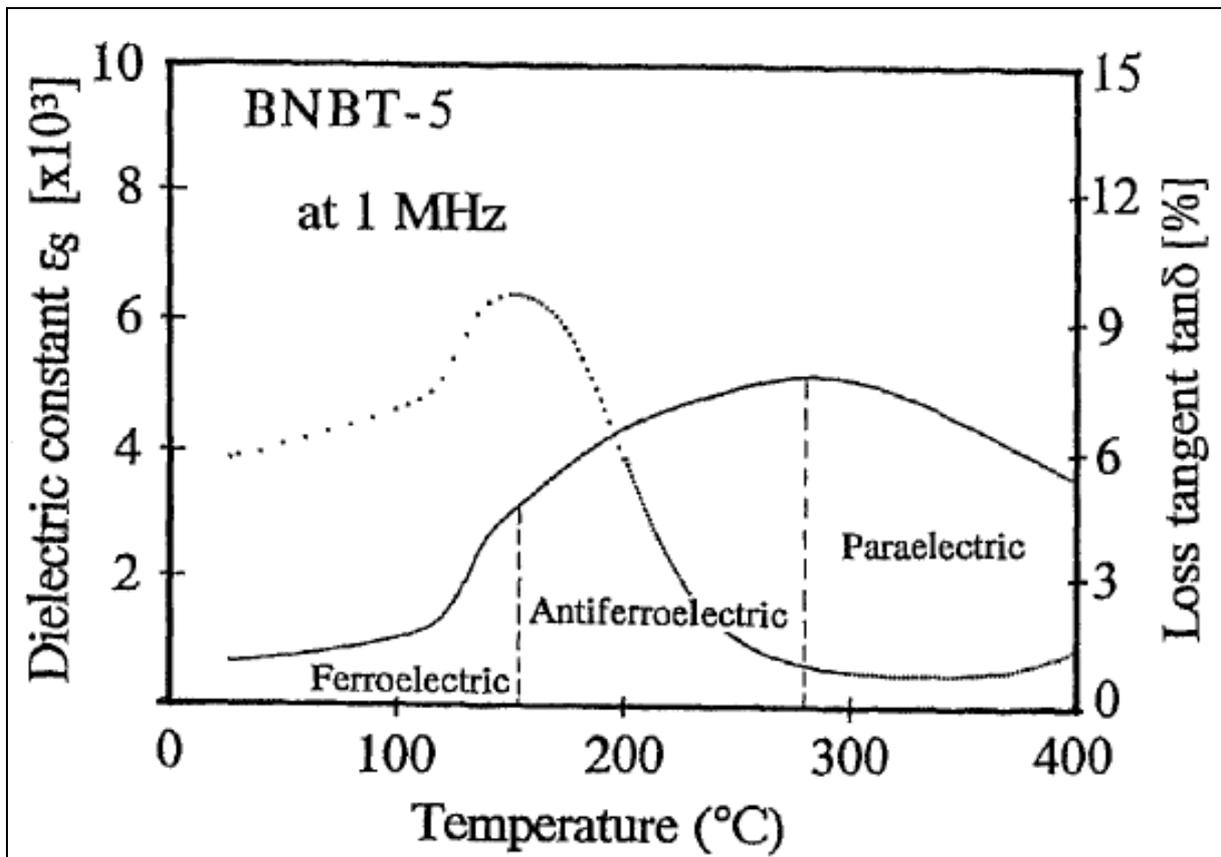


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für BNBt-5^[15]

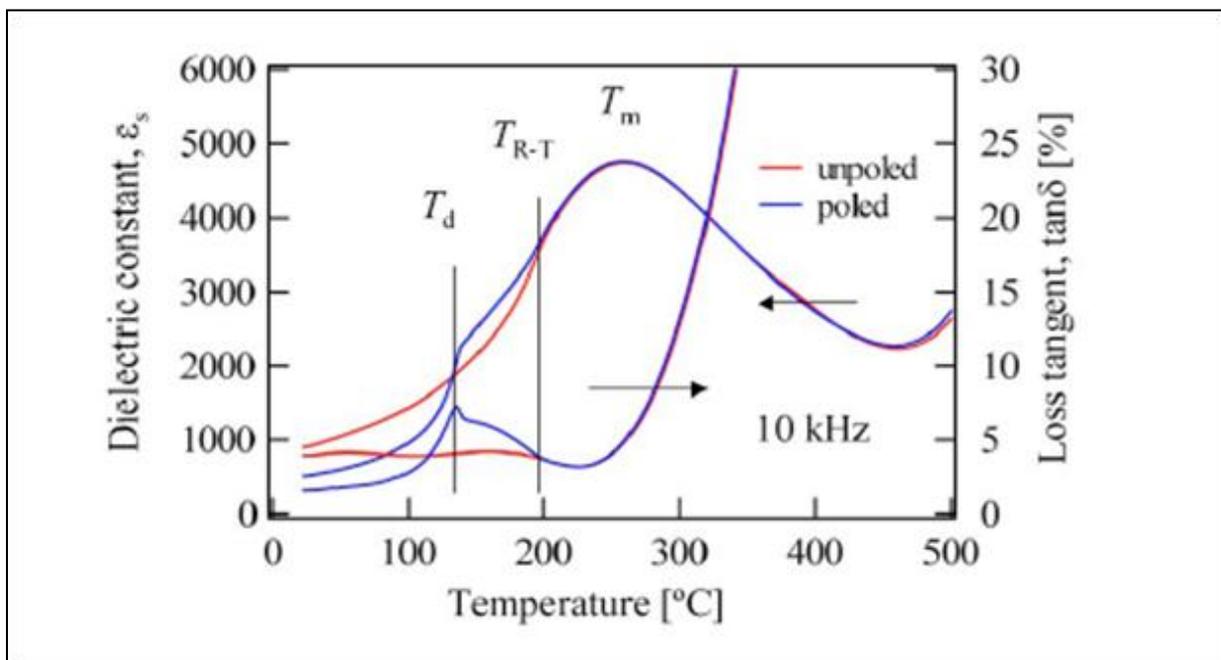


Abb. 22: Ermittlung der Phasenübergänge durch den Vergleich gepolt/ungepolt^[16]

Trägt man die dielektrischen Konstanten bei Raumtemperatur gegen die Zusammensetzung auf (Abb. 23), so findet man für 0,94 ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$) – 0,06 (BaTiO_3) ein Maximum, welches die morphotrope Phasengrenze des Systems darstellt.

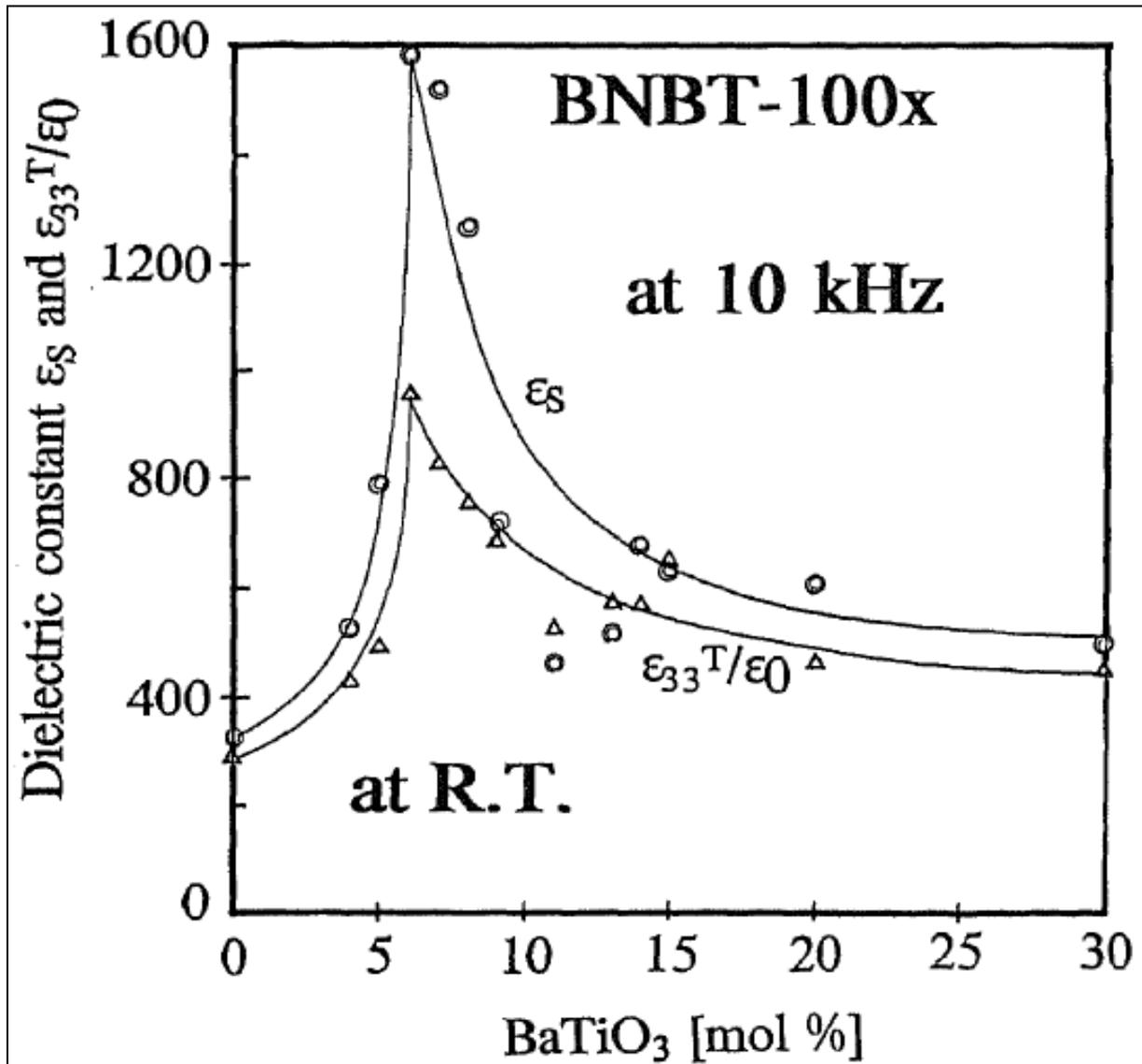


Abb. 23: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Zusammensetzung^[15]

Wie in Abb. 24 zu sehen ergibt sich für das Erreichen der morphotropen Phasengrenze eine Abhängigkeit vom Ionenradius des zweiwertigen Ions – je kleiner das Ion, desto höher muss der Gehalt in der festen Lösung sein.

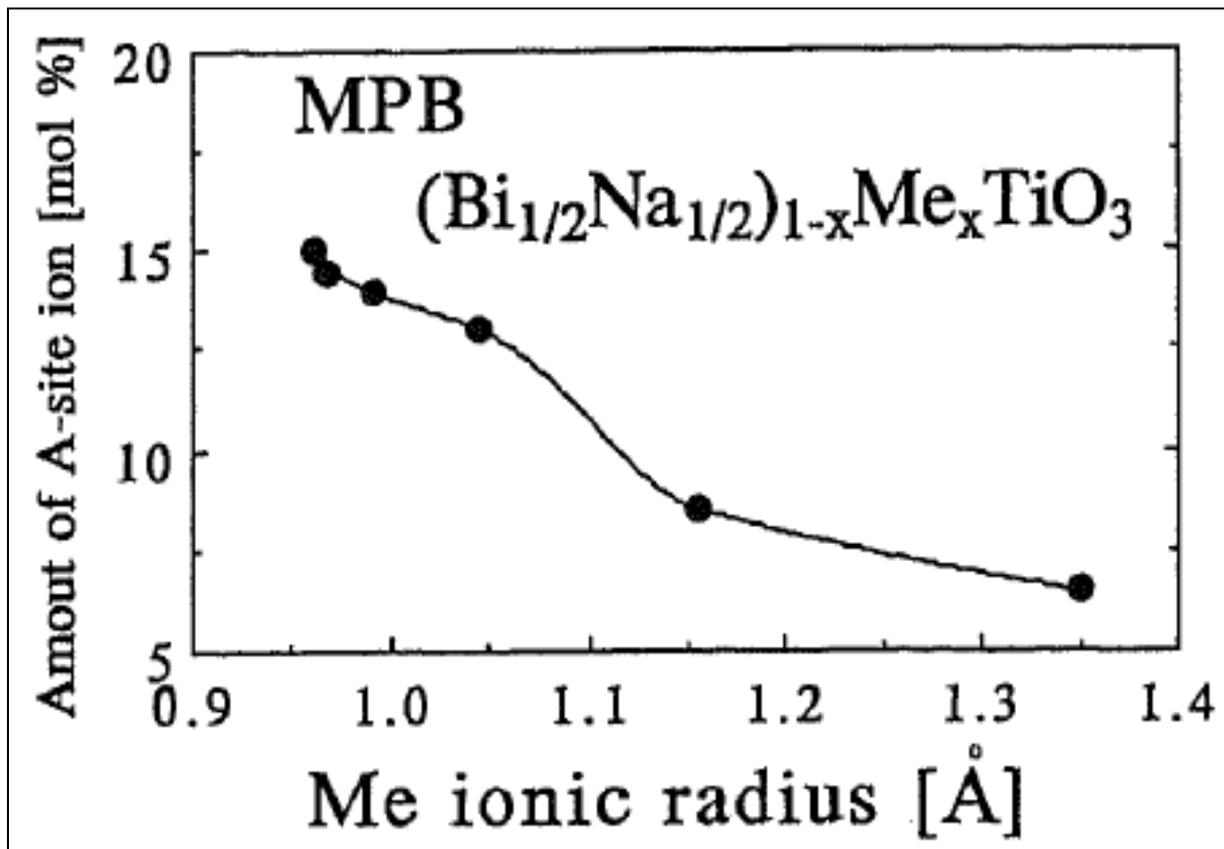


Abb. 24: Lage der MPB in Abhängigkeit vom Ionenradius^[15]

4.4.2 Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ mit Erdalkalien

Für die festen Lösungen von Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ mit CaTiO₃, SrTiO₃ und BaTiO₃ ergibt sich laut Watanabe et al.^[20] folgende Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen (siehe Abb. 25). Das kleinere Ca²⁺ bildet keine morphotrope Phasengrenze. Durch den starken Anstieg der Curie-Temperatur (T_m) und das starke Abfallen der Depolarisationstemperatur (T_d) ergibt sich eine große antiferroelektrische Phase. Das Phasendiagramm für Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ – BaTiO₃ wurde bereits weiter oben erläutert. Das etwas größere Sr²⁺ sollte eine morphotrope Phasengrenze bilden. Aus dem Phasendiagramm geht es aber nicht eindeutig hervor und die erhöhten piezoelektrischen Eigenschaften die Hiruma et al.^[16] fanden resultieren aus einem antiferroelektrisch-ferroelektrischem Phasenübergang und sind kein Indiz für eine morphotrope Phasengrenze.

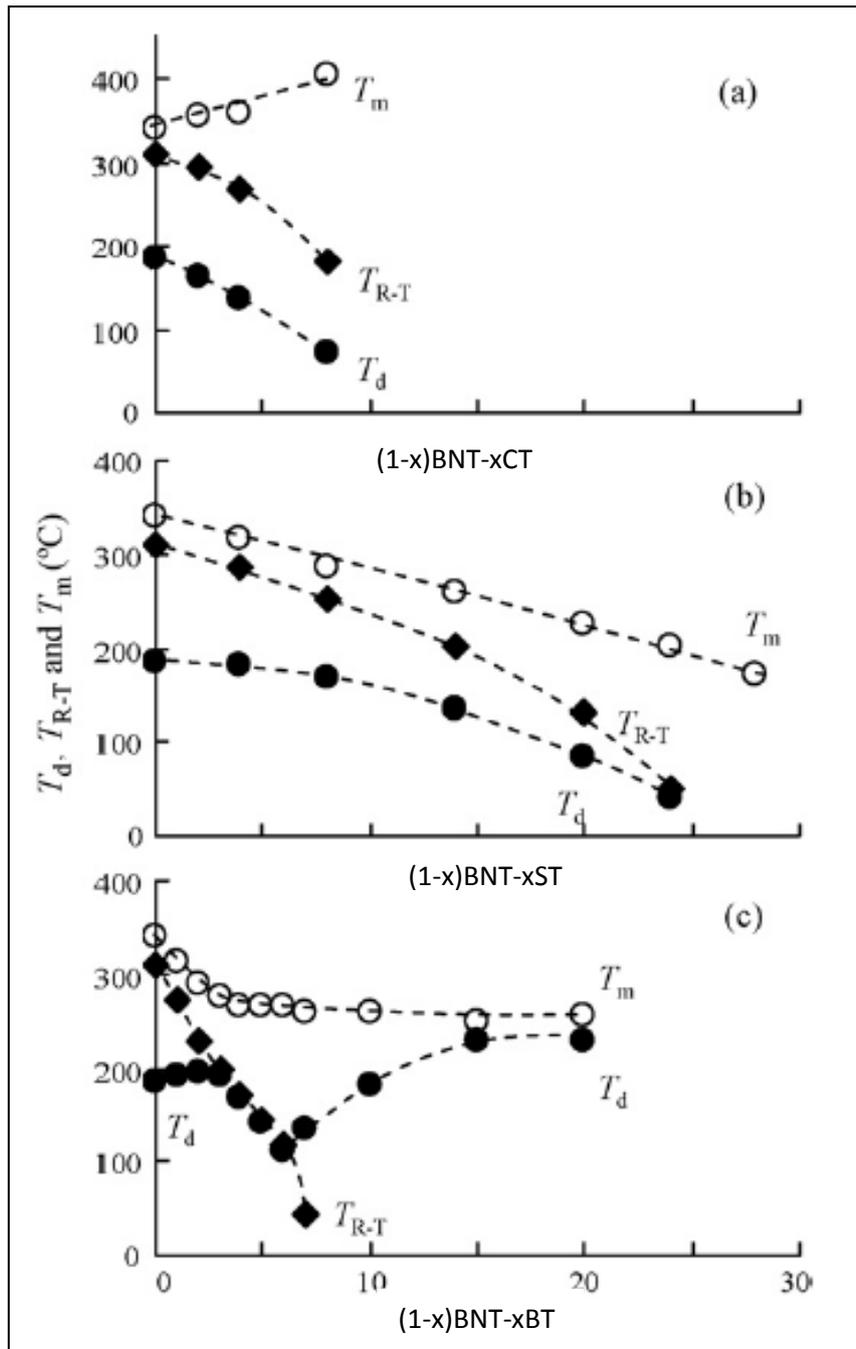


Abb. 25: Phasendiagramme für BNT-CT, BNT-ST und BNT-BT^[20]

Abb. 26 zeigt die piezoelektrischen Klein- und Großsignaldaten der festen Lösung von BNT-ST bis zu einem Strontiumgehalt von 40 %. Bei etwa 22 % Strontium gibt es einen signifikanten Anstieg des Kleinsignal d_{33} , der jedoch bei 28 % Strontium an ein Maximum des Großsignal d_{33}^* grenzt. D. h., dass es sich bei diesem Übergang sowohl über eine MPB als auch über einen Übergang von ferroelektrischem zu antiferroelektrischem Verhalten oder sogar von beiden handeln kann.

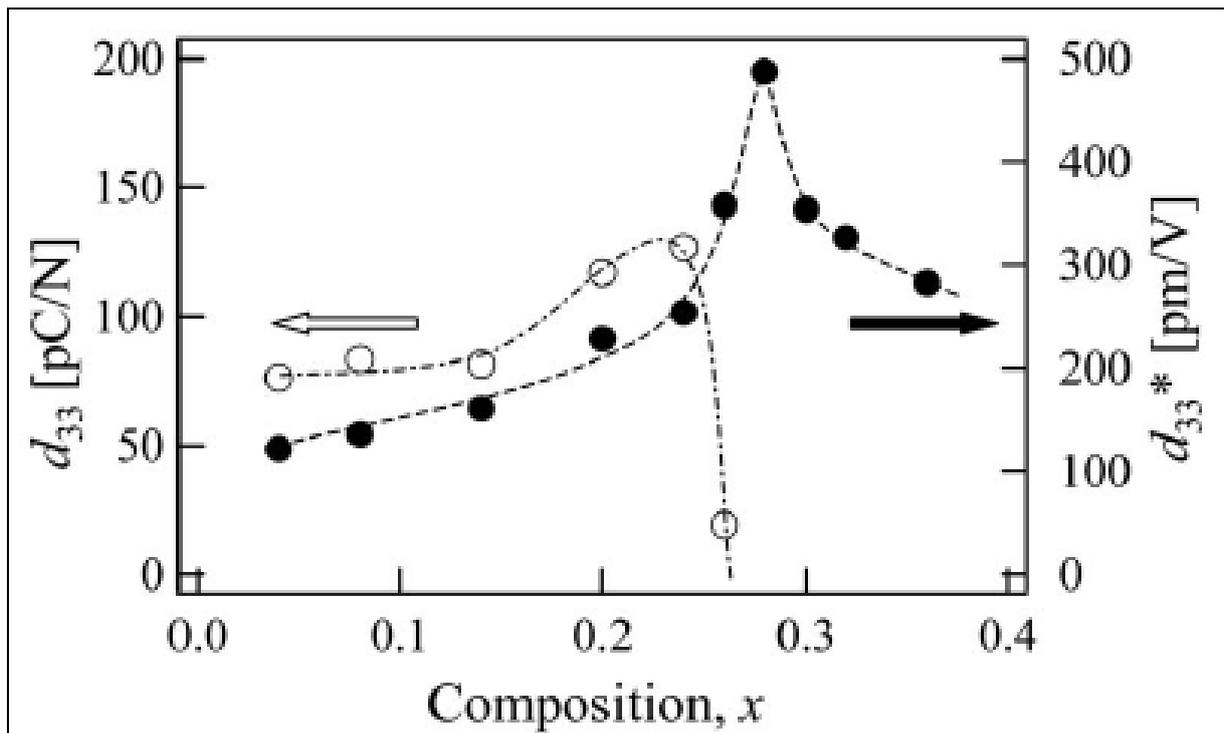


Abb. 26: Klein- und Großsignal d_{33} der festen Lösung BNT-ST^[15]

In Abb. 27: ist die Abhängigkeit der Dehnung (unipolare Auslenkung mit 6 kV/mm) von der Zusammensetzung zusammengefasst.

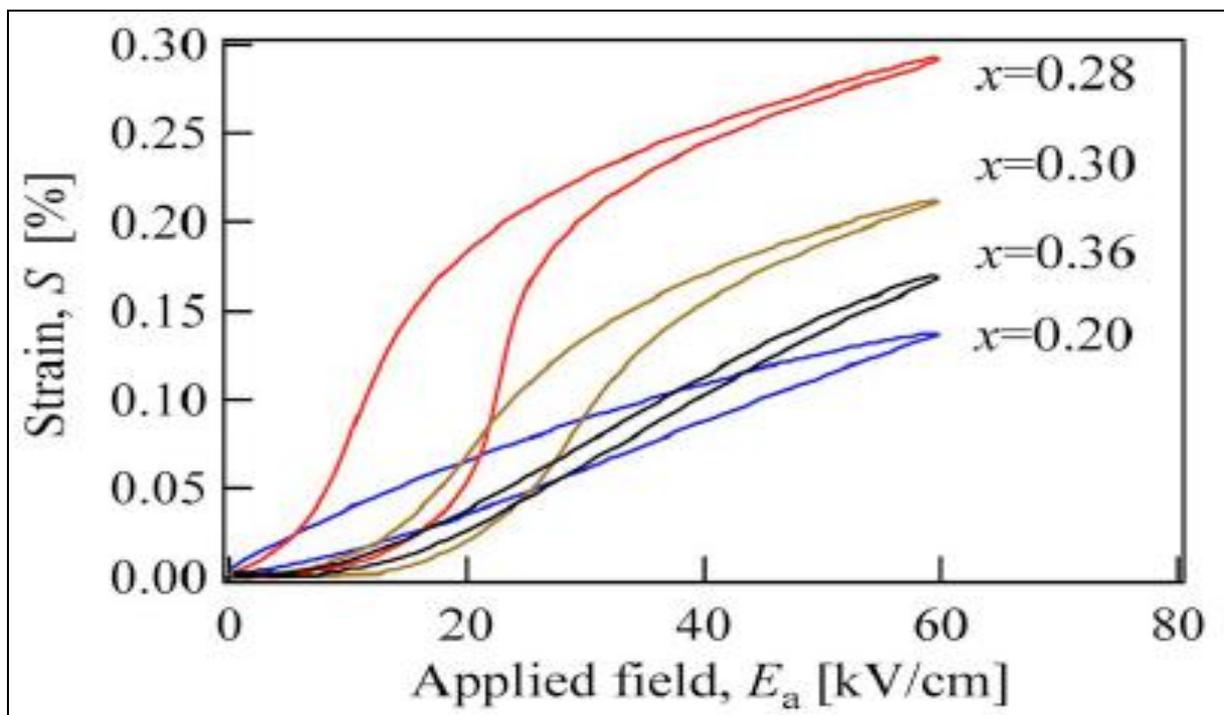


Abb. 27: Unipolare Dehnung verschiedener Zusammensetzungen von BNT-ST^[16]

4.4.3 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$

In der festen Lösung von rhomboedrischem BNT und tetragonalem BKT ergeben sich – laut Hirumua et al.^[21] – die in Abb. 28 gezeigten Gitterparameter. Im Bereich von 16 – 20 % BKT liegt die morphotrope Phasengrenze für dieses System. Die Gitterkonstante a nimmt bis zur MPB stetig zu um danach wieder leicht zu fallen. Das Verhältnis c/a steigt nach der MPB sprunghaft an und flacht dann etwas ab. Der Rhomboederwinkel $90 - \alpha$ erreicht bei ca. 10 % BKT sein Maximum und fällt danach stark ab. Diese Phänomene lassen sich für uns dadurch erklären, dass durch den Einbau des – gegenüber Natrium – größeren Kaliums die Zelle vergrößert wird (a nimmt zu), die rhomboedrische Verzerrung zuerst zunimmt aber ab dem Maximum von ca. 10 % BKT dem Verkippen der Einheitszelle entgegenwirkt.

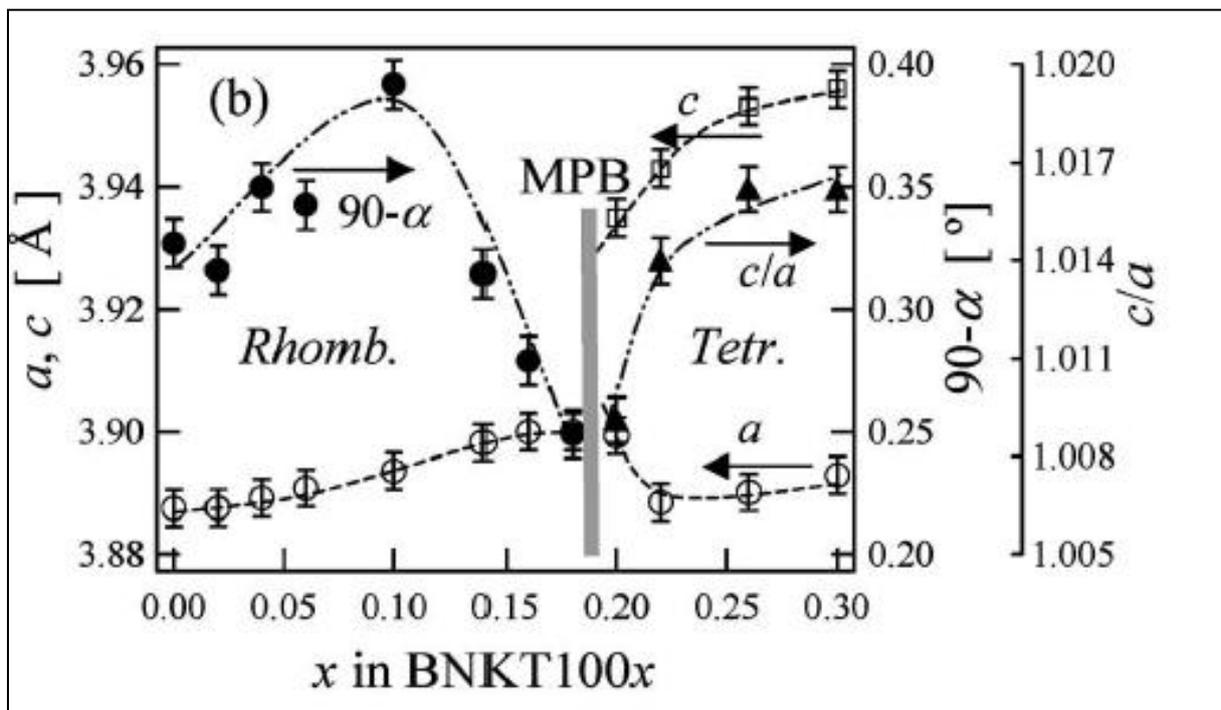


Abb. 28: Zellkonstanten, $90 - \alpha$, a und c/a für die feste Lösung BNT-BKT^[21]

Vergleicht man die Änderungen der Gitterparameter ($90 - \alpha$ und c/a) mit den Temperaturverläufen der Phasenübergangstemperaturen – wie von Hiruma et al.^[22] gezeigt – so findet man eine gute Übereinstimmung (siehe Abb. 29). Daraus leiten wir ab, dass der Energieeintrag in das System durch die höhere Temperatur einen vergleichbaren Effekt zeigt wie der gesteigerte Kaliumgehalt.

Wie von PZT bekannt, kann das freie Elektronenpaar des Bismuts mit dem Sauerstoffgitter des Perovskits eine Bindung eingehen und so zu einer Verzerrung des Gitters führen.

Diese Bindung wird durch Temperatur oder – wie später noch gezeigt wird – durch ein angelegtes Feld gebrochen und somit die Verzerrung des Gitters aufgehoben.

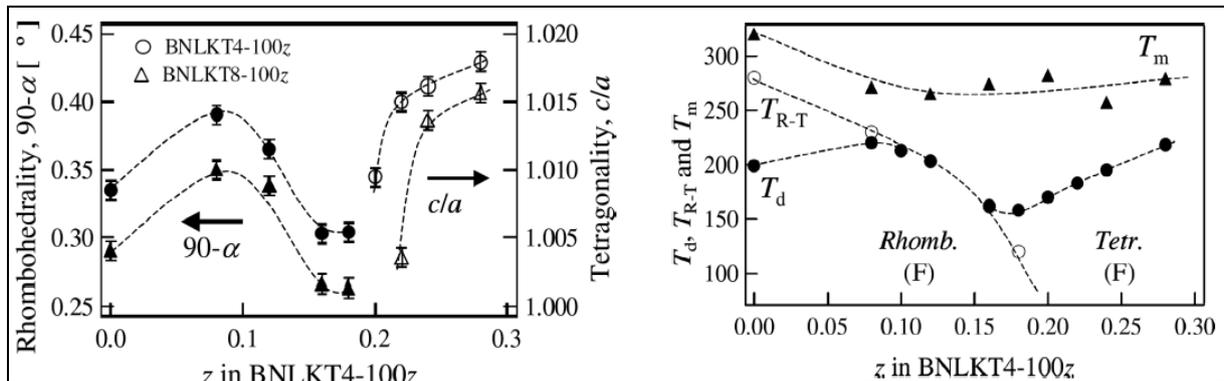


Abb. 29: Vergleich der Gitterparameter mit dem Phasendiagramm^[22]

4.4.4 Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ mit Alkalien

Eine feste Lösung von BNT mit BLT (Bismut-Lithium-Titanat) führt nicht zur Bildung einer morphotropen Phasengrenze. Dies lässt sich nur so erklären, dass durch den Einbau des – im Vergleich zu Natrium – kleineren Lithiums die Zelle verkleinert wird (a wird kleiner). Offensichtlich wird durch die Verkleinerung der Einheitszelle – anders als im Fall des Kaliums– die Bindung des freien Elektronenpaares des Bismuts mit dem Sauerstoffgitter über das gesamte Gitter gleichmäßiger verteilt und somit die Bindungsstärke geschwächt (siehe Abb. 30).

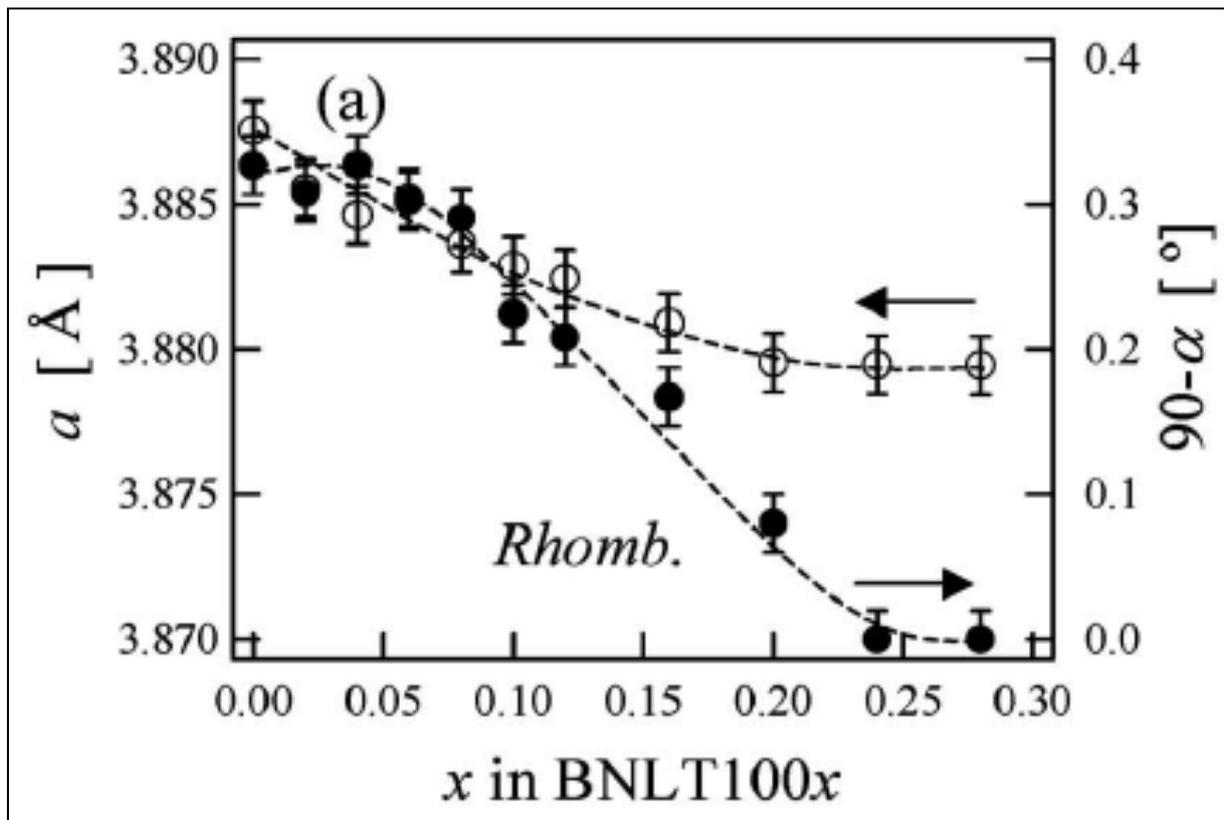


Abb. 30: Zellkonstanten, $90 - \alpha$ und a für die feste Lösung BNT-BLT^[21]

Auch für die feste Lösung von BNT-BLT gilt, dass sich der Verlauf der Zellkonstanten mit dem Verlauf der Phasenübergänge vergleichen lässt (siehe Abb. 31).

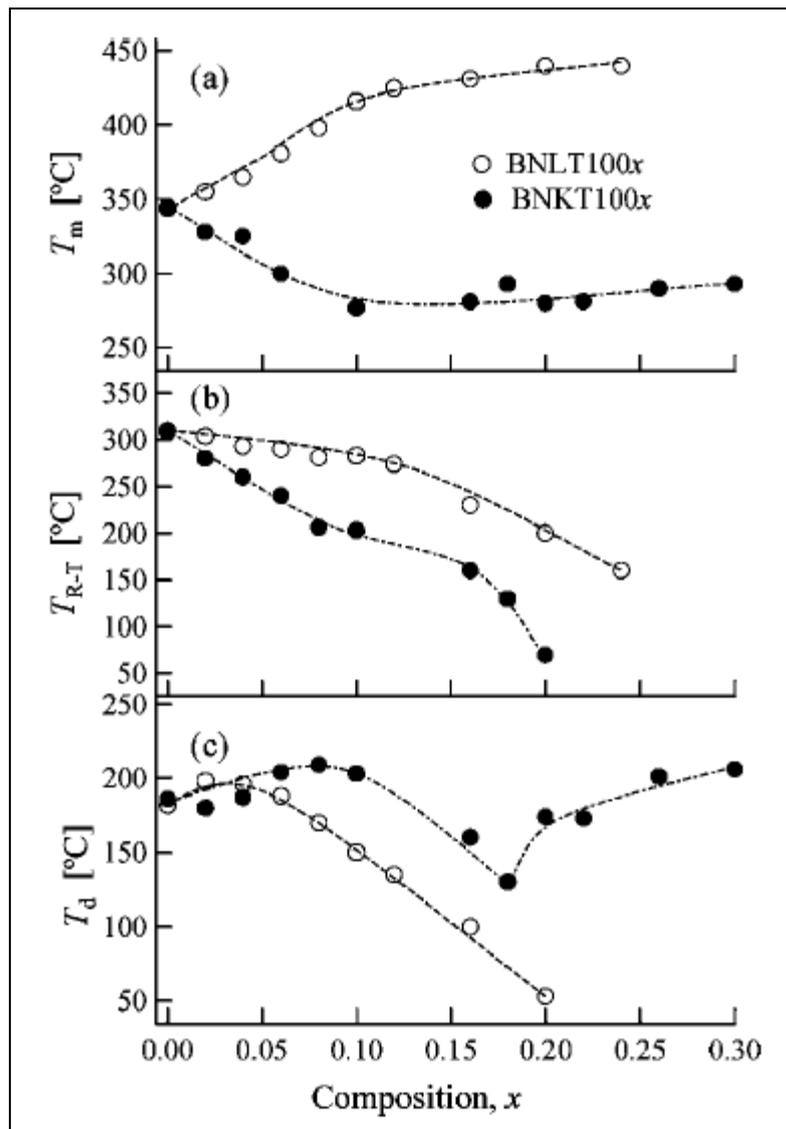


Abb. 31: Verlauf der Phasenübergänge für BNT-BKT und BNT-BLT^[21]

Vergleicht man den Verlauf des Übergangs von antiferroelektrischer Phase zu paraelektrischer Phase in Abb. 31 dann ergibt sich das gleiche Verhalten, das schon weiter oben für die festen Lösungen von BNT mit den Erdalkalititanaten gezeigt wurde. Kleinere Ionen als Natrium führen zu einer Erhöhung und größere Ionen zu einem Absinken von T_m . Die Depolarisationstemperatur T_d sinkt durch das Einbringen von kleineren Ionen als Natrium und größere Ionen ergeben ein Minimum an der morphotropen Phasengrenze. Das bedeutet, dass kleinere Ionen die antiferroelektrische Phase stabilisieren. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, dass für eine antiferroelektrische Anordnung freier Raum am A-Platz des Perovskits benötigt wird.

Die mathematische Beschreibung dafür findet man im sogenannten Toleranz- oder Goldschmidtfaktor.

Der Goldschmidtfaktor setzt die Radien der Ionen auf dem A-Platz und des Sauerstoffradius mit den Radien der Ionen am B-Platz und der des Sauerstoffradius in Relation. Eigentlich wurde er zur Bestimmung der Stabilität eines Perovskits eingeführt (zwischen 0,9 und 1,1 bildet sich ein stabiler Perovskit). Niedrige Werte deuten auf die Ausbildung einer antiferroelektrischen Phase hin.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Es ist jedoch zu bedenken, dass der Goldschmidtfaktor für eine ideale kubische Zelle gilt. D. h., dass für Abweichungen von der kubischen Geometrie eigentlich ein Korrekturfaktor nötig wäre. Da z. B. eine rhomboedrische Verzerrung den Raum der am A-Platz zur antiferroelektrischen Anordnung benötigt verringert, führt die Abnahme des Rhomboederwinkels im Phasendiagramm zu einem tieferen T_d .

Von großer Bedeutung für die Bildung einer antiferroelektrischen Phase sind Leerstellen im Gitter. Es ist aber noch nicht geklärt, mit welchem Radius (der Platz einer Leerstelle ist sicher nicht Null) diese in den Goldschmidtfaktor eingehen. Zu dem Thema Leerstellen und antiferroelektrischer Phase wird im praktischen Teil der Arbeit anhand von Ergebnissen noch genauer eingegangen.

Wie Abb. 32 und 33 zeigen, kann mit dem Goldschmidtfaktor auch die Lage der morphotropen Phasengrenze abgeschätzt werden. Ein höherer Lithiumgehalt verschiebt die MPB zu höheren Kaliumgehalten. Durch das kleinere Lithium können, um den gleichen Goldschmidtfaktor zu erhalten, mehr Kaliumionen im Gitter eingebaut werden.

Weitere Publikationen zu BNT-BKT-basierten Systemen sind von Yang^[23], Sasaki^[24] und Shieh^[25].

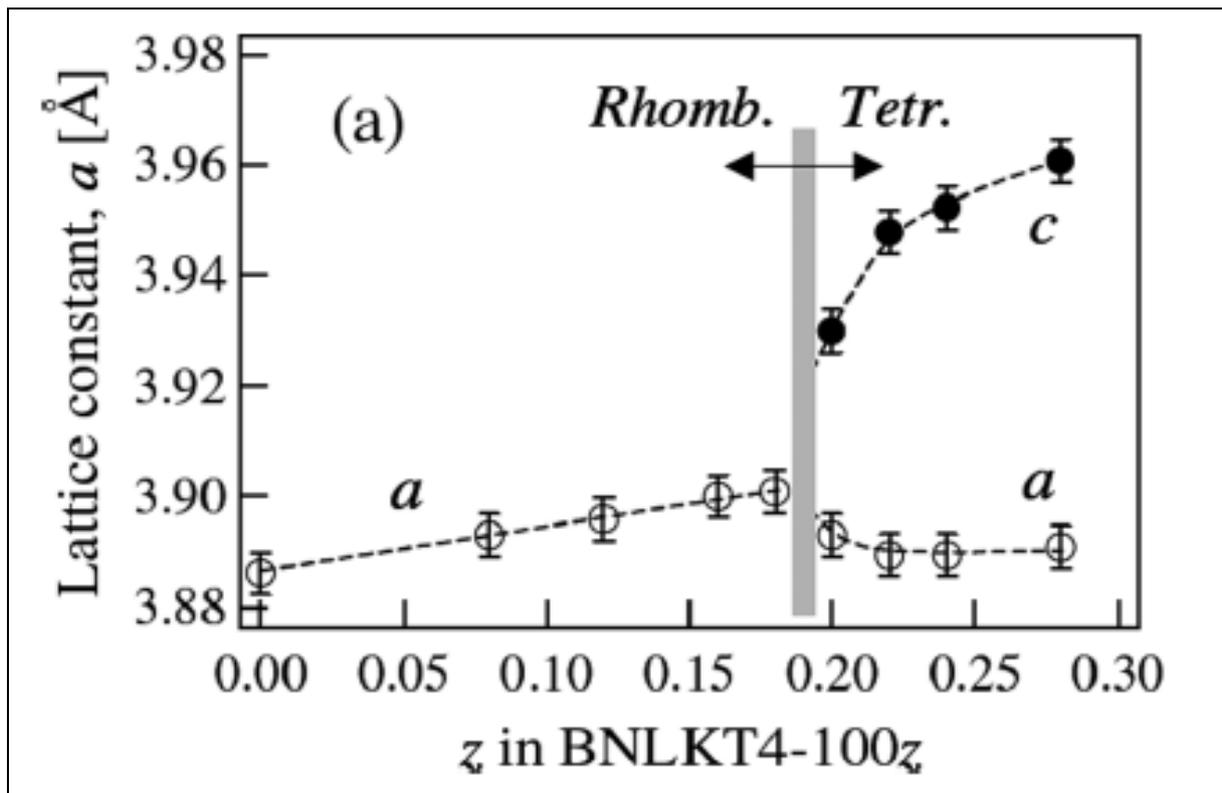


Abb. 32: Gitterparameter für $1-x$ BNT – x BKT – $0,04$ BLT^[22]

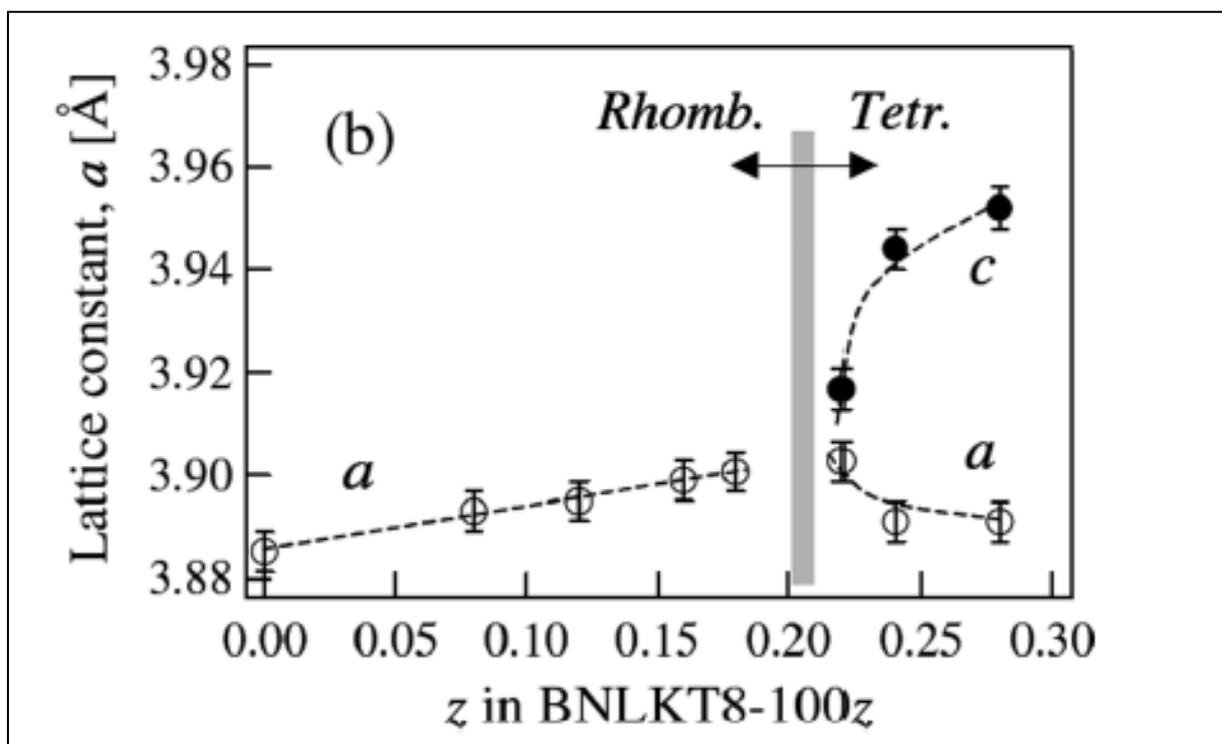


Abb. 33: Gitterparameter für $1-x$ BNT – x BKT – $0,08$ BLT^[22]

4.4.5 $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ mit Lanthanoiden

Hiruma et al^[26] fanden für die Dotierung mit Lanthanoiden besonders ausgeprägte Effekte. Ersetzt man in BNT Bismut und Natrium zu gleichen Teilen durch Lanthanoide, so erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung der Depolarisationstemperatur und dem Ionenradius des Lanthanoids. Je kleiner der Radius desto größer die Änderung (siehe Abb. 34).

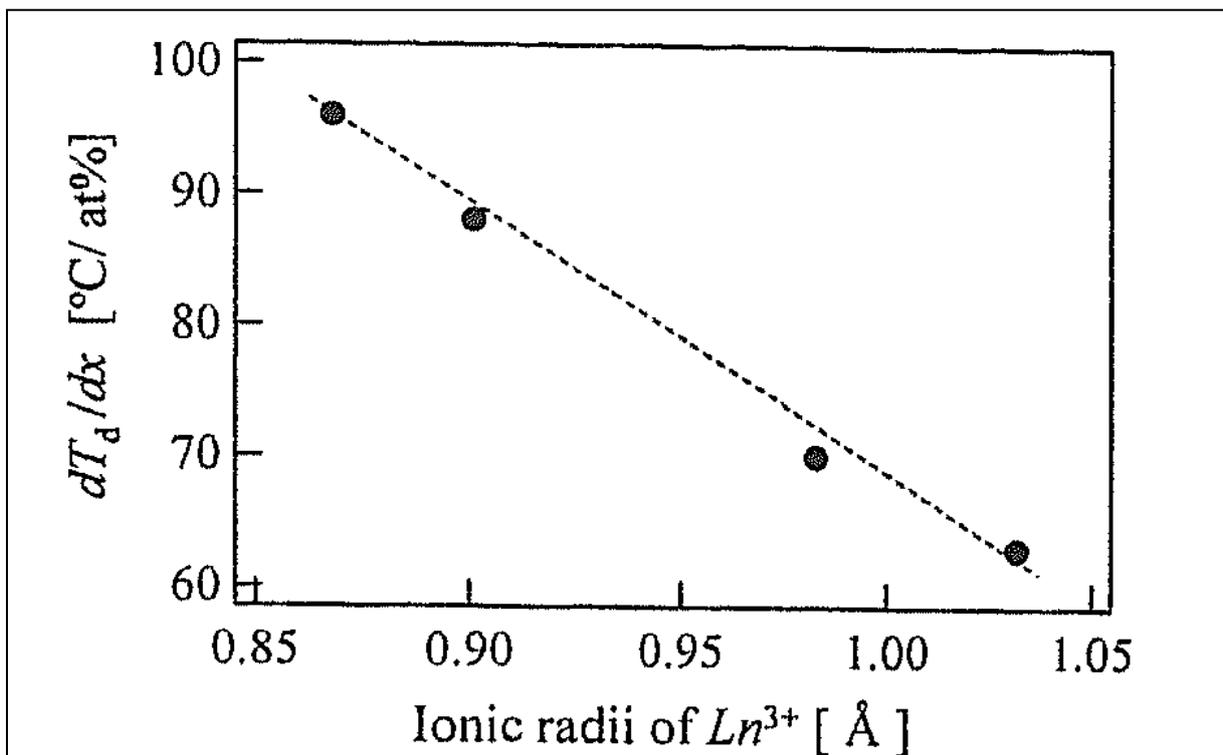


Abb. 34: Änderung der Depolarisationstemperatur mit dem Ionenradius^[26]

Bei der Dotierung mit Lanthanoiden zeigt sich das gleiche Verhalten der Temperaturverläufe (siehe Abb. 35) wie bei den festen Lösungen mit den Bismut-Alkali-Titanaten und der Erdalkali-Titanaten. Da im Falle der Lanthanoide immer kleinere Radien auftreten sinkt in allen Fällen der T_d und steigt der T_m .

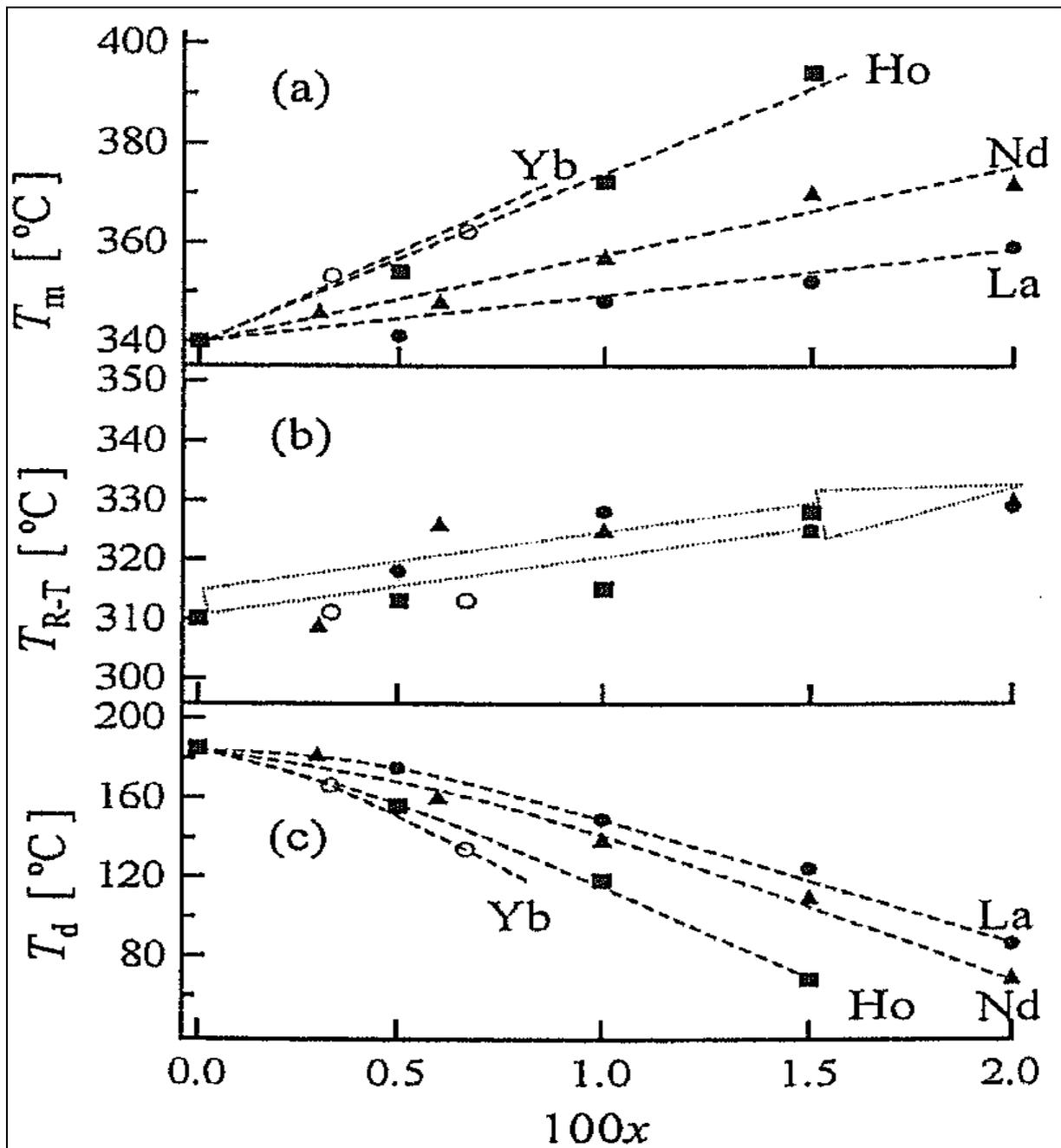


Abb. 35: Temperaturverlauf der Phasenübergänge für Lanthanoide^[26]

Es muss aber berücksichtigt werden, dass in diesem System durch die Dotierung von Ln^{3+} auf einem zweitwertigen A-Platz $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})^{2+}$ Leerstellen vorhanden sind und es nicht sicher ist, dass sich die Lanthanoide alle gleichmäßig am A-Platz (1:1 auf Bismut- und Natriumplatz) verteilen. Mehr dazu im praktischen Teil.

Mit der Dotierung von BNT-BT mit Lanthan haben sich noch Li^[27] und Zheng^[28] beschäftigt.

4.4.6 Dotierung am B-Platz

Wie durch Zuo et al.^[29] gezeigt führt Dotierung am B-Platz mit größeren Ionen als Titan laut Goldschmidtfaktor auch zu einem kleineren Wert und damit zur Ausbildung einer antiferroelektrischer Anordnung. Wie in Abb. 36 gezeigt sinkt der T_d mit steigender Tantal-Konzentration und der T_m bleibt beinahe unverändert.

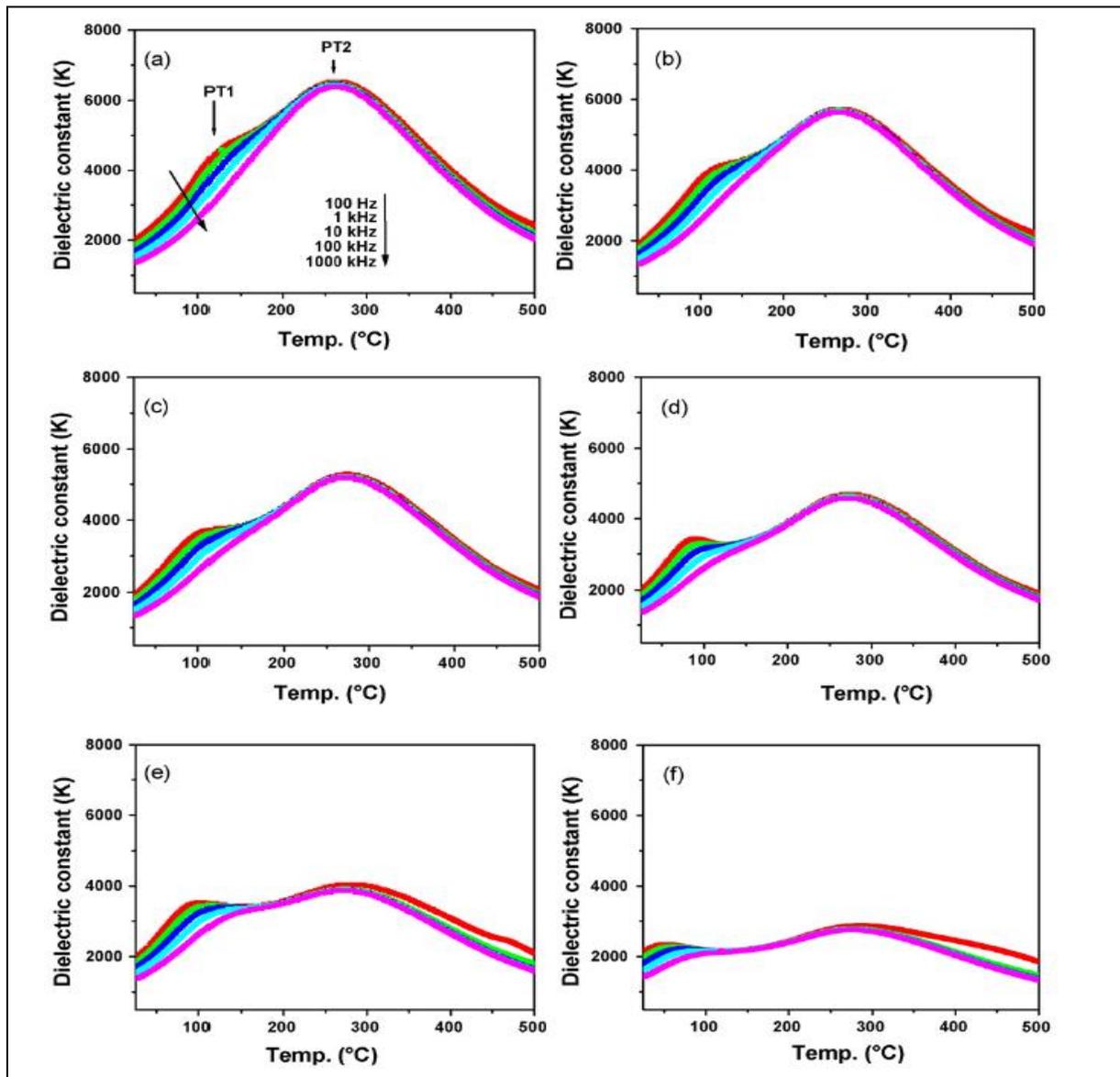


Abb. 36: Temperaturabhängigkeit der Permittivität für BNT-6BT + x Ta { a) 0 %, b) 0,25 %, c) 0,5 %, d) 1 %, e) 2%, f) 4 %}^[29]

Abb. 37 zeigt die Polarisationskurven für BNT-6BT + x Ta bei Raumtemperatur. Der Übergang von ferroelektrischen zu antiferroelektrischen Verhalten ist sehr gut zu erkennen.

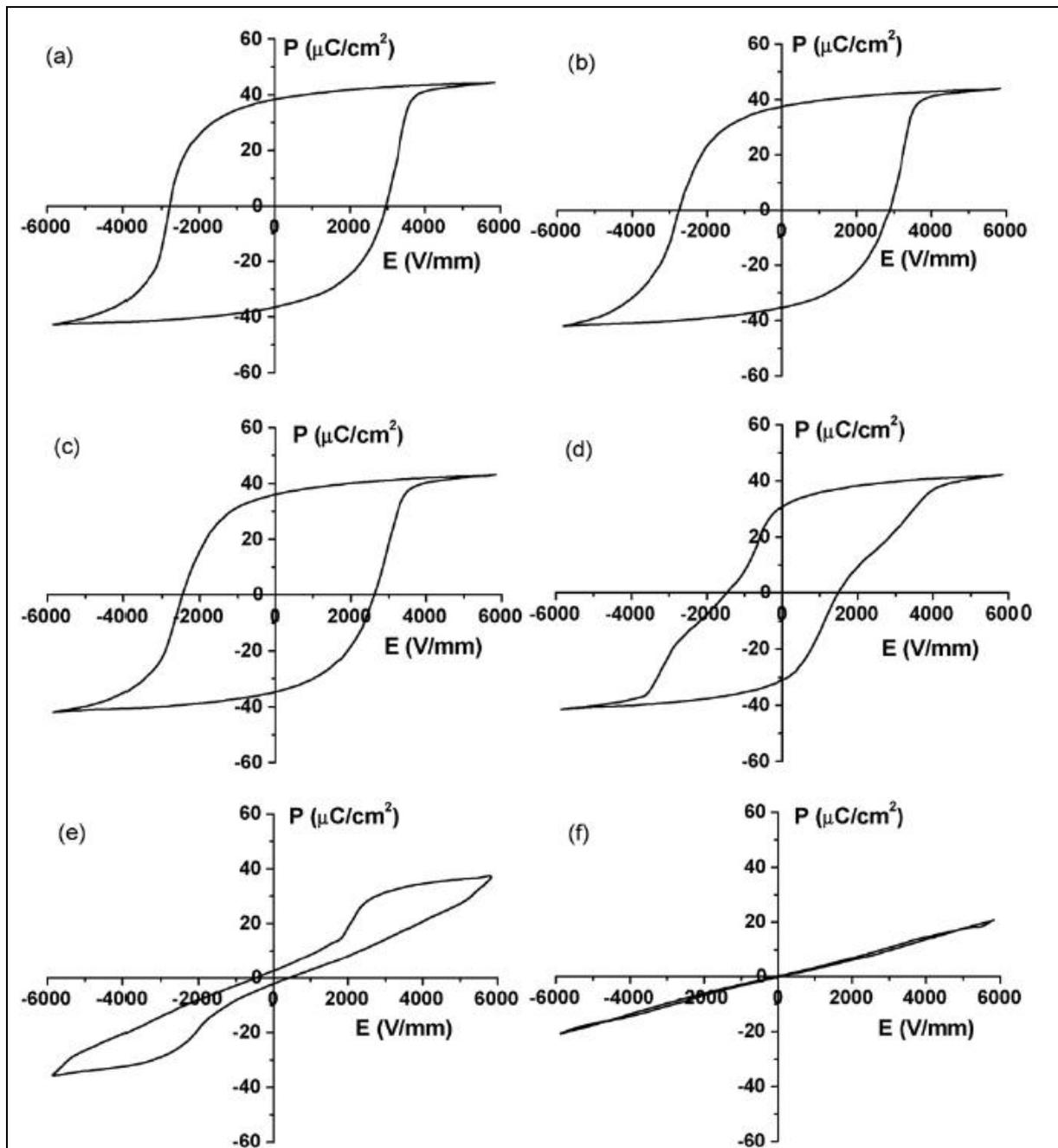


Abb. 37: Polarisationskurven für BNT-6BT + x Ta^[29]

In Abb. 38 ist der Übergang von ferroelektrischem zu antiferroelektrischem Verhalten nochmals anhand der Dehnungskurven gezeigt.

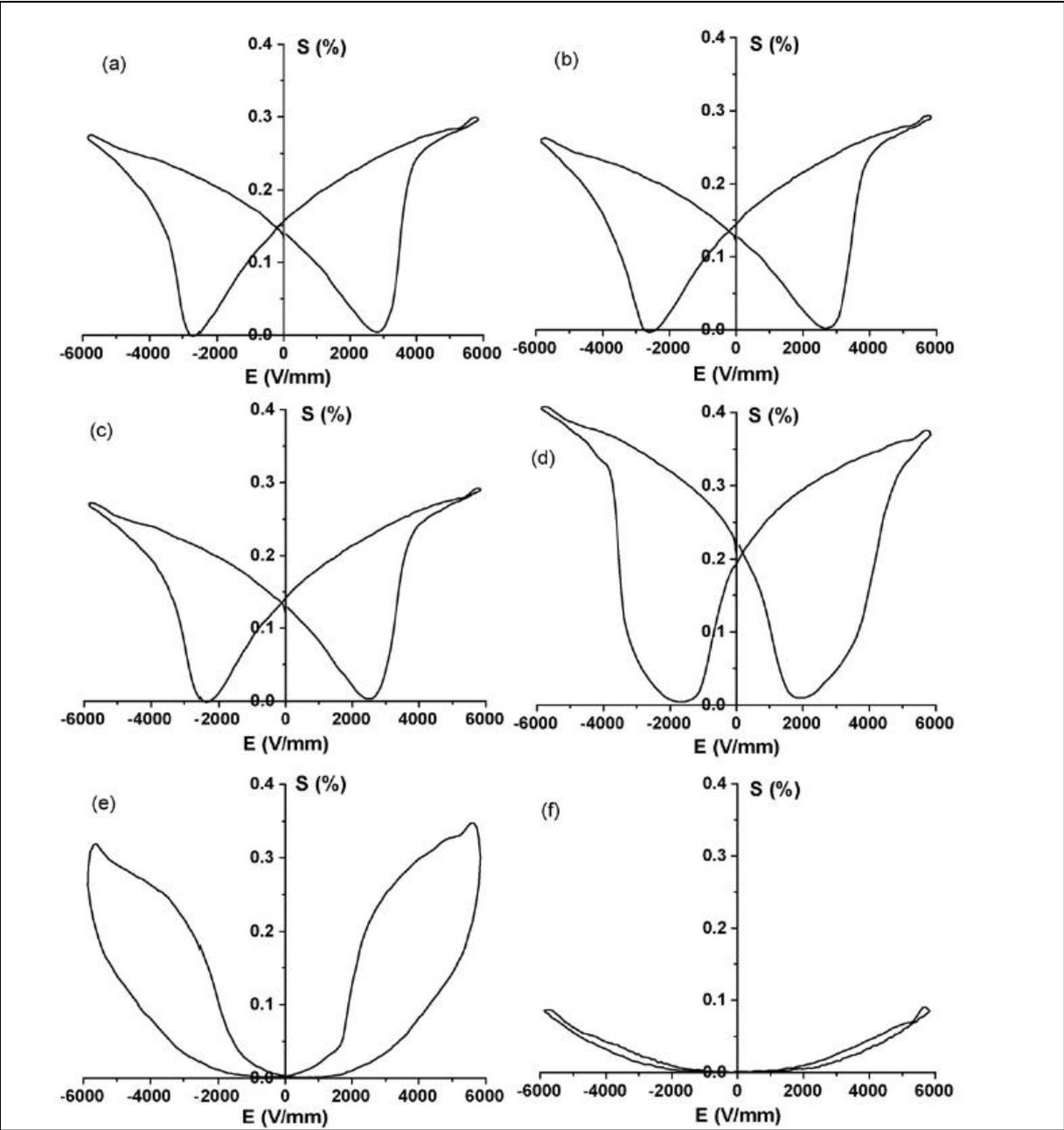


Abb. 38: Dehnungskurven für BNT-6BT + x Ta^[29]

5 Material und Methoden

Die Pulverherstellung erfolgte in allen Fällen – für Scheiben als auch für Vielschichtprobenkörper – über die Mischoxidroute. Die verwendeten Rohstoffe waren Bismutoxid (Bi_2O_3 , HEK-Oxide GmbH), Titanoxid (TiO_2 , Bayer), Kaliumkarbonat (K_2CO_3 , Merck), Natriumkarbonat (Na_2CO_3 , Merck), Strontiumkarbonat (SrCO_3 , Solvay), Lithiumkarbonat (Li_2CO_3 , Merck) und Neodymoxid (Nd_2O_3 , Treibacher). Für Ansätze bis zu einer Größe von 50 g wurden die einzelnen Rohstoffe in einem Lösungsmittel (Ethanol oder Wasser) durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 4) homogenisiert. Großansätze bis 6 kg wurden auf einem Walzenstuhl bzw. in einer Attritormühle (Dyna-Mill Multi Lab) homogenisiert.

Nach dem Homogenisieren wurden die Pulver getrocknet. Das Ethanol aus den Kleinansätzen wurde durch Einrotieren auf einem Vakuumrotationsverdampfer rückgewonnen. Wasser bzw. das Ethanol aus den Großansätzen wurde in einem Trockenschrank abgedampft.

Die Kalzinierung der Rohstoffe erfolgte bei 900 °C mit einer 2-stündigen Haltezeit. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 5 °C/min.

Das kalzinierte Pulver wurde in einem Achatmörser zerrieben und durch ein 500 µm Prüfsieb gesiebt. Dieses Pulver wurde im jeweils gleichen Equipment, in dem schon die Homogenisierung erfolgte, auf eine Korngröße d_{50} von ca. 0,8 µm gemahlen.

Zur Herstellung von Scheiben wurde das Pulver mit 5 % Polyethylenglycol 20000 als Binder zu einem Granulat verarbeitet. Das Granulat wurde nach der Trocknung bei ca. 80 °C durch ein 160 µm Prüfsieb gesiebt. Die Scheiben mit einem Durchmesser von 13 mm wurden uniaxial, mit einem Druck von 2 Tonnen, gepresst.

Zur Herstellung von Vielschichtbauteilen wurde aus dem Pulver ein Schlicker hergestellt und zu Folien gezogen. Aus der Folienrolle wurden einzelne Folienstücke von ca. 10,5 x 10,5 cm gestanzt und mit Innenelektrodenpaste (Ag/Pd 70:30) bedruckt. 50 bedruckte Folienstücke und zusätzliche Deckpakete aus je 25 unbedruckten Folien wurden zu einem Stapel verpresst. Aus diesem Stapel wurden einzelne Bauteile geschnitten.

Die Sintertemperaturen für die jeweiligen Zusammensetzungen wurden mittels Dilatometrie (NETZSCH DIL 402 C) bestimmt.

Das Entkohlungsprofil zum Entfernen des Binders war wie folgt:

5 K/min bis 100 °C

0,5 K/min bis 450 °C

2 h Haltezeit

5 K/min bis 25 °C

Die Sinterprofile verliefen immer gleich es wurden nur die Höchsttemperaturen und die Haltezeiten angeglichen.

5 K/min bis $T_s - 100$ °C

2 K/min bis T_s

Haltezeit

5 K/min auf 25 °C

BNT-ST

Die Proben zur Erstellung des Phasendiagramms von BNT-ST wurden in einem Rohrofen (Carbolite TZF) gesintert. Bis BNT-ST50 betrug die Sintertemperatur T_s 1200 °C, bei höheren Gehalten an SrTiO_3 wurde diese auf 1300 °C erhöht. Die Haltezeit war für alle Zusammensetzungen 2 Stunden.

Auf die gesinterten Scheiben wurde Gold gesputtert um eine Kontaktierung derselben zu gewährleisten. Je eine Scheibe wurde in einem Achatmörser zu feinem Pulver zerrieben, um damit die Tieftemperaturröntgenmessungen durchzuführen.

Die Röntgenmessungen wurden bei Raumtemperatur und bei 30 K auf einem Philips Expert Diffraktometer mit Cu/K α -Strahlung durchgeführt. Zur Kühlung wurde ein He-Cryostat (He-TTK Anton Paar) verwendet. Die Daten wurden von 20 bis 80 °, in 0,2 °-Schritten und einer Schrittzeit von 20 sec, aufgenommen und die Rietveldverfeinerung zur Bestimmung der Gitterkonstanten mittels Philips Expert Software durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors wurde mittels Novocontrol Concept 40 in Schritten von 2 K/min über einen Temperaturbereich von -50 °C bis 300 °C für die Messfrequenzen 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz gemessen. Die Proben BNT-ST80 und BNT-ST90 wurden von 30 K bis Raumtemperatur mit einer RCR-Brücke (Model E4980A von Agilent) mit einer Kühlungsvorrichtung (He-Cryocooler, ModelCC2.5 Oxford Instruments) gemessen.

Die Polarisations- und Dehnungskurven wurden mittels aixPES (Piezoelectric Evaluation System von aixACCT) mit einer Feldstärke von 6 kV/mm gemessen. Die temperaturabhängige Messung der Probe BNT-ST20 wurde von 30 °C bis 150 °C in 10 °C-Schritten mit einer Feldstärke von 4 kV/mm durchgeführt.

Die Gefügaufnahmen von den geätzten Proben (Essigsäure/HF 80/20) wurden in einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss DSM 982 Gemini) gemacht.

Nd-Dotierungen von BNT-BKT-BLT

Die Nd-dotierten BNT-BKT-BLT-Proben wurden in einem Kammerofen (Carbolite CWF) bei 1100 °C mit einer Haltezeit von 5 Stunden gesintert. Zur Kontaktierung wurde Gold auf die Scheiben gesputtert.

Die Gefügaufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (FEI Quanta 600) durchgeführt. Die Proben wurden dafür mit Silicagel behandelt um die Gefügestruktur durch Orientierungskontrastabbildung zu erhalten.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors wurde mittels Novocontrol Concept 40 in Schritten von 2 K/min über einen Temperaturbereich von -50 °C bis 300 °C für die Messfrequenzen 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz gemessen.

Die Polarisations- und Dehnungskurven wurden mit einer Feldstärke von 6 kV/mm gemessen. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Strains wurde dieser von Raumtemperatur bis 150 °C in 10 °C-Schritten mit 4, 5 und 5,5 kV/mm gemessen.

Vielschichtbauteile

Die Vielschichtbauteile aus dem wasserbasierten Herstellungsprozess wurden bei 1100 °C für 5 h in einem Kammerofen (Carbolite CWF) gesintert.

Die Schichtabstände zwischen zwei Elektroden sind ca. 35 µm und die Aktivflächen sind ca. 42 mm² groß.

Die Vielschichtbauteile mit erhöhtem Lithiumgehalt wurden bei 1000 °C für 5 h in einem Kammerofen (Carbolite CWF) gesintert.

Für die Vielschichtbauteile mit erhöhtem Lithiumgehalt ergaben sich Schichtabstände von 64 µm und eine Elektrodenfläche von 34,5 mm².

Die Gefügestruktur und der Aufbau wurden im Rasterelektronenmikroskop (FEI Quanta 600) untersucht.

Die einzelnen Innenelektroden wurden durch Aufbringen einer äußeren Silberelektrode miteinander verbunden.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors wurde mittels Novocontrol Concept 40 in Schritten von 2 K/min über einen Temperaturbereich von -50 °C bis 300 °C für die Messfrequenzen 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz gemessen.

Die Polarisations- und Dehnungskurven wurden mit einer Feldstärke von 7 kV/mm bzw. mit 9 kV/mm (Vielschichtbauteil mit erhöhtem Lithiumgehalt) gemessen. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Strains wurde dieser von Raumtemperatur bis 150 °C in 10 °C-Schritten gemessen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Phasendiagramm BNT-ST

Wie bereits zuvor erläutert wurden von Hiruma et al. im System BNT-ST hohe Dehnungen unter Feld gefunden. Diese hohen Dehnungen wurden auf das Vorhandensein einer morphotropen Phasengrenze zurückgeführt. Das Phasendiagramm von Watanabe et al. lässt diesen Schluss jedoch nicht eindeutig zu, da der tetragonale Bereich nicht abgebildet ist (siehe Abb. 39). Eine Vervollständigung des Phasendiagramms sollte diese Frage klären.

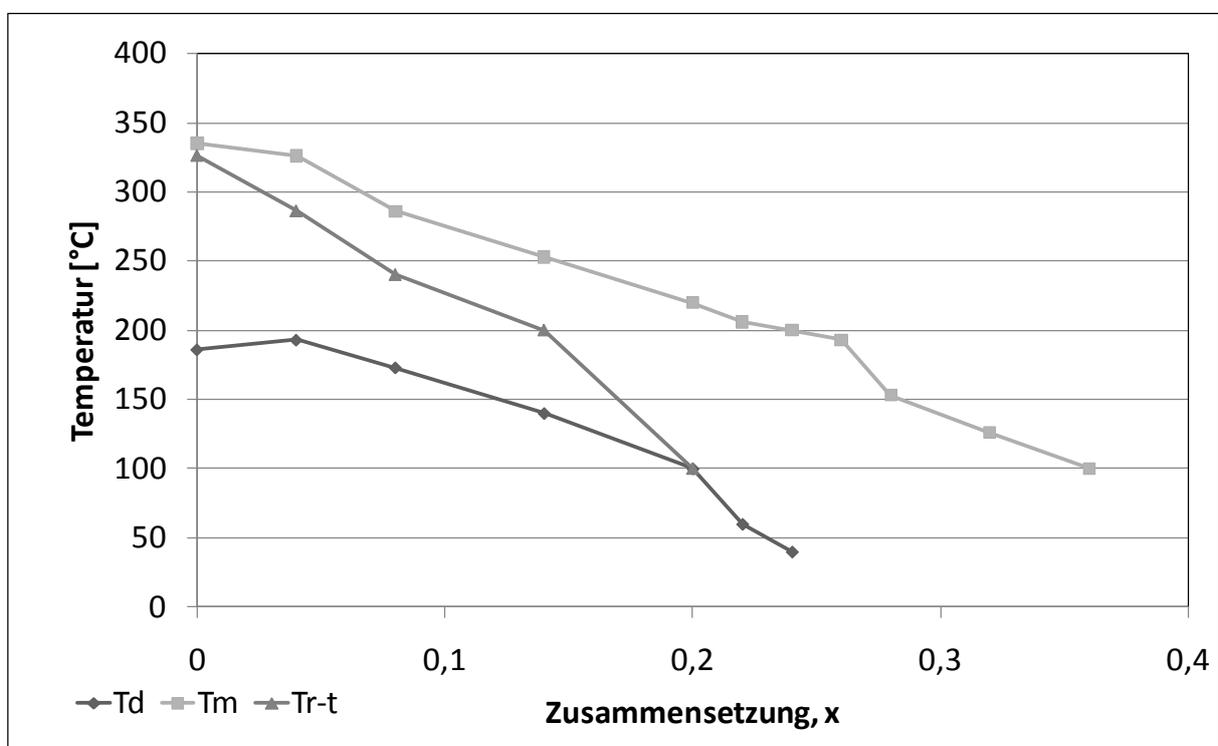


Abb. 39: Phasendiagramm BNT-ST nach Watanabe^[16]

Die durchgeführten Tieftemperaturröntgenmessungen von -234 °C bis Raumtemperatur ergaben aber keine Anzeichen für eine tetragonale Aufspaltung. Da aber auch reines Strontiumtitanat, das nach Jauch und Palmer^[30] – jedoch mit γ -Strahlung gemessen – unter -168 °C einen Übergang zu tetragonaler Symmetrie zeigt, keine tetragonale Aufspaltung aufwies, muss die tetragonale Verzerrung von Strontiumtitanat so gering sein, dass die Auflösung des verwendeten Gerätes dafür nicht ausreicht.

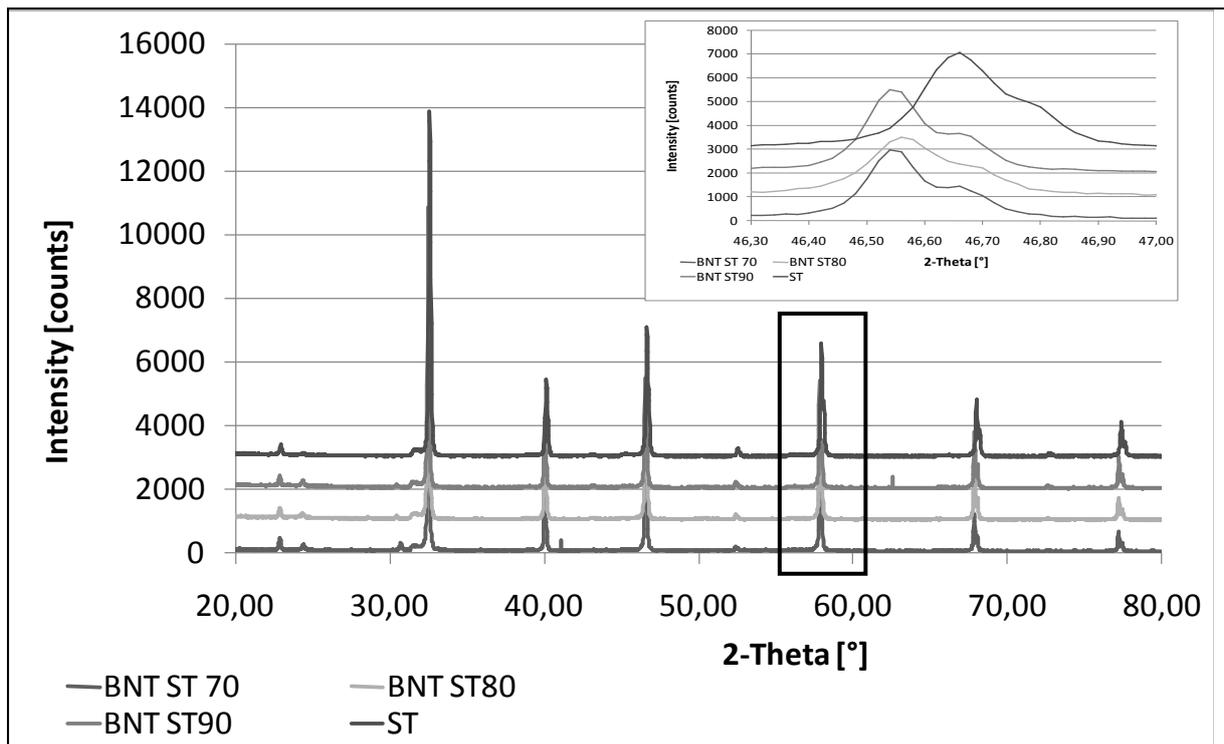


Abb. 40: XRD-Spektrum für BN ST 70, BNT ST 80, BNT ST90 und ST bei -243 °C

Für die einzelnen Zusammensetzungen konnten aber die Gitterkonstanten berechnet werden (siehe Abb. 41). Dabei ist bemerkenswert, dass die Gitterkonstanten ab einem Strontiumtitanatgehalt von 50 % abnehmen. Das widerspricht dem Gesetz von Vegard, wonach die Gitterkonstanten mit dem Einbau von Strontium, welches größer ist als sowohl Bismut und Natrium, zunehmen müssten. Eine Erklärung dafür konnte aber nicht gefunden werden.

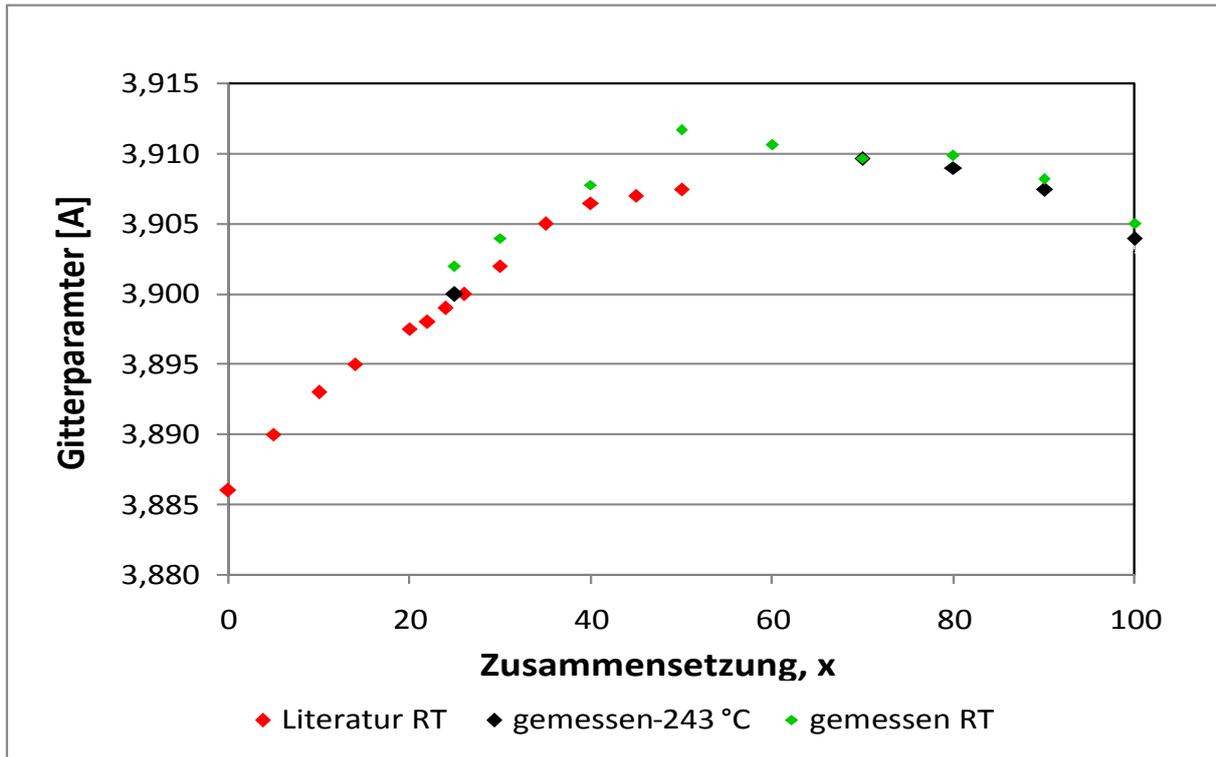


Abb. 41: Gitterkonstanten für BNT ST^[31] (mit Literaturdaten von Park et al. ^[32])

Um Korngrößen und Korngrößenverteilungen der hergestellten Keramiken zu beurteilen wurden Bruchstücke in Epoxidharz eingebettet, geschliffen, poliert und geätzt. Danach wurden im Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen gemacht. Wie in den Abbildungen 42 bis 45 zu sehen, beeinflusst die Zugabe von Strontiumtitanat sehr stark die Mikrostruktur. Die Korngröße ändert sich von 10 μm bei einem Strontiumtitanatgehalt von 10 % auf 3 μm bei 90 % Strontiumtitanat.

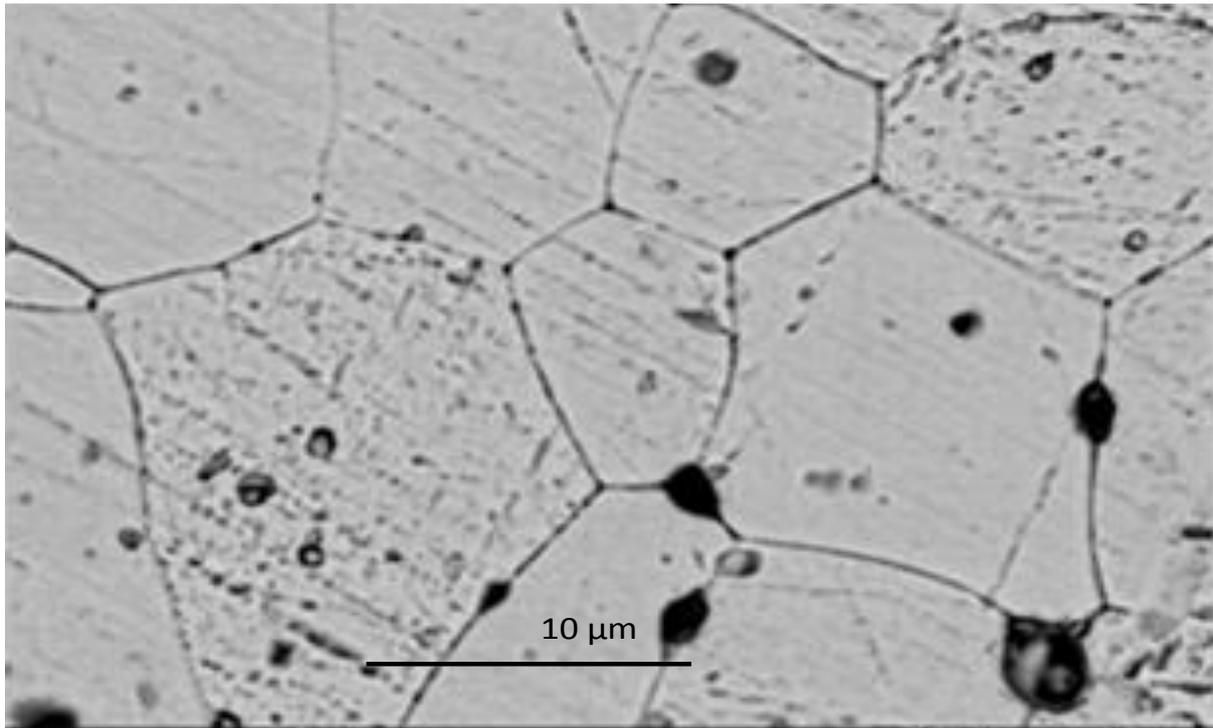


Abb. 42: Mikrostruktur von 0,9 [(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃] – 0,1 [SrTiO₃] (SEM-Bild)

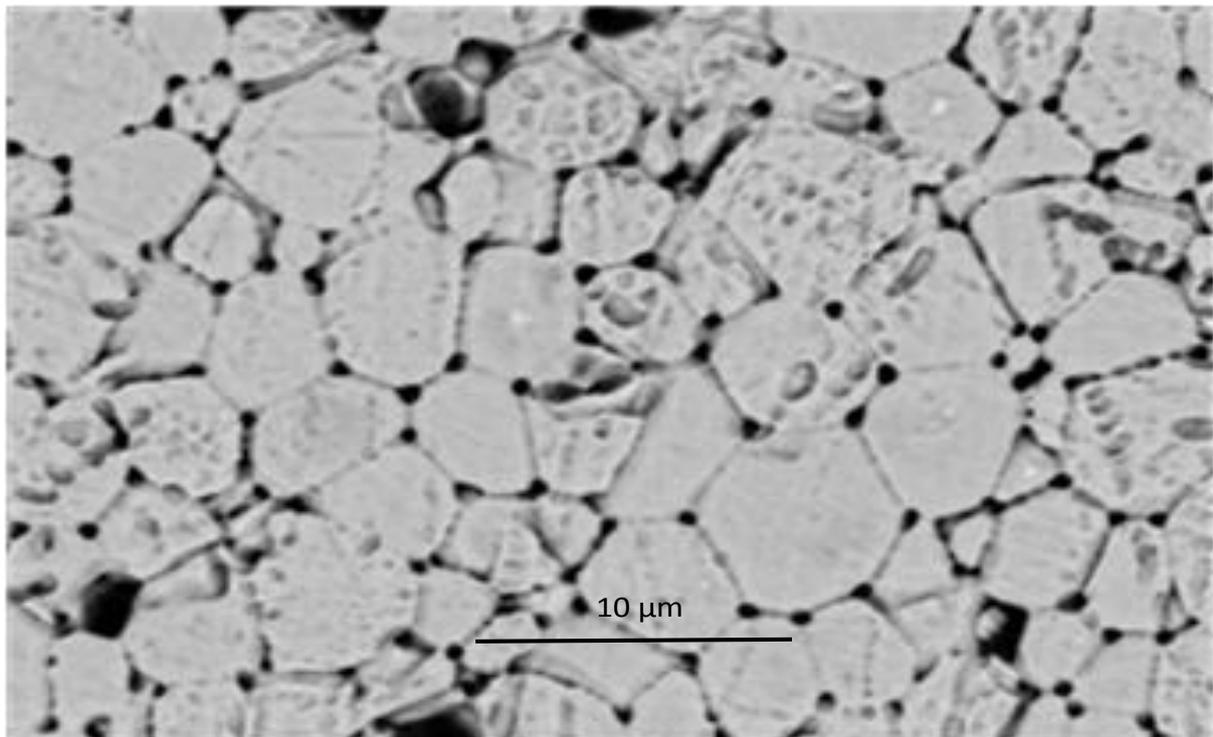


Abb. 43: Mikrostruktur von 0,73 [(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃] – 0,27 [SrTiO₃] (SEM- Bild)

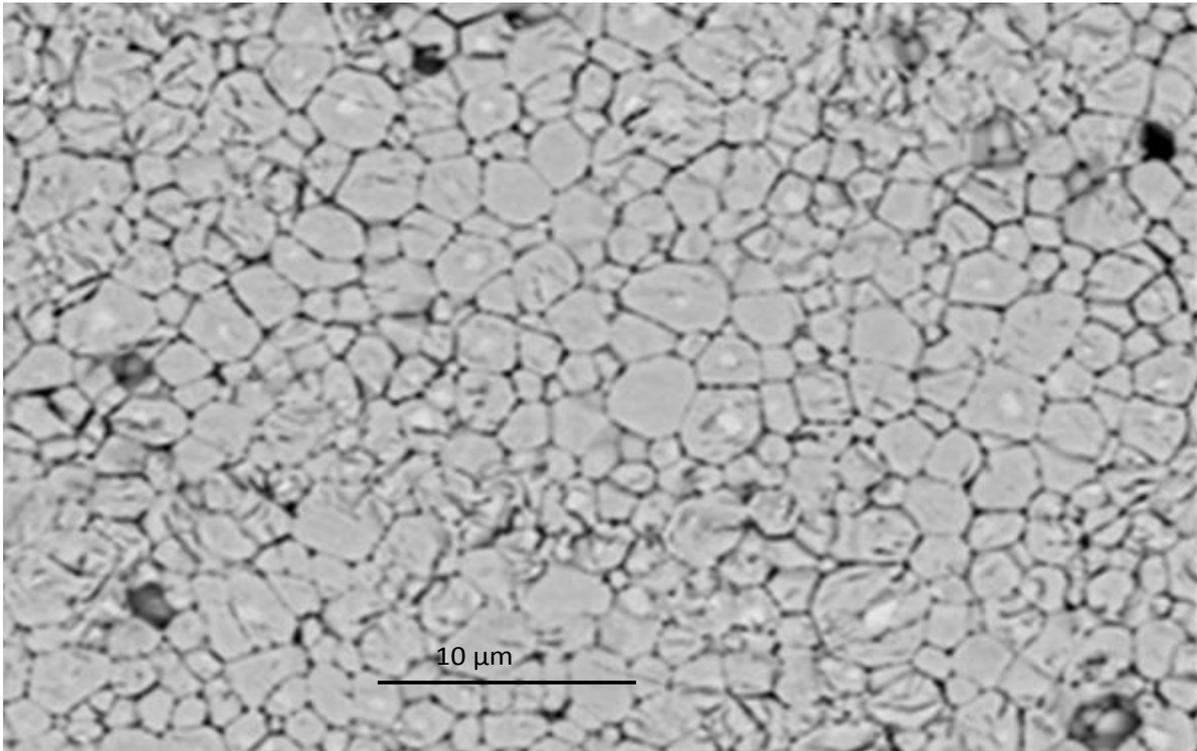


Abb. 44: Mikrostruktur von 0,6 [(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃] – 0,4 [SrTiO₃] (SEM- Bild)

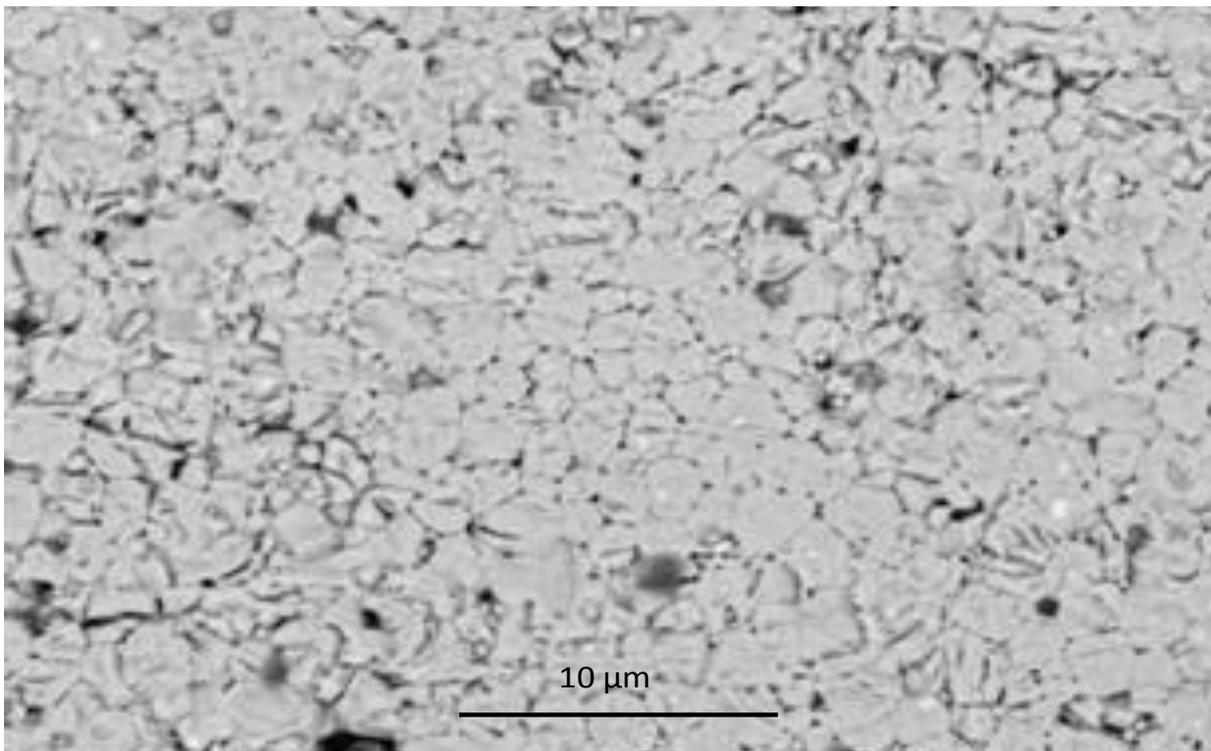


Abb. 45: Mikrostruktur von 0,1 [(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃] – 0,9 [SrTiO₃] (SEM-Bild)

Die Phasenübergänge wurden über die Temperaturabhängigkeit der Permittivität ermittelt. Wie in Abb. 46 gezeigt ist der erste Phasenübergang die Temperatur des Maximums der Permittivität T_m , der zweite Phasenübergang der Übergang von der rhomboedrischen zur tetragonalen Phase T_{R-T} und der dritte Phasenübergang der Übergang von ferroelektrischer Phase zur antiferroelektrischen Phase T_d (Depolarisationstemperatur).

Wie auch in den weiteren Abbildungen zu sehen sind die Übergänge frequenzabhängig, d. h. es handelt sich bei diesen Verbindungen um Relaxoren (A-Platz Relaxoren).

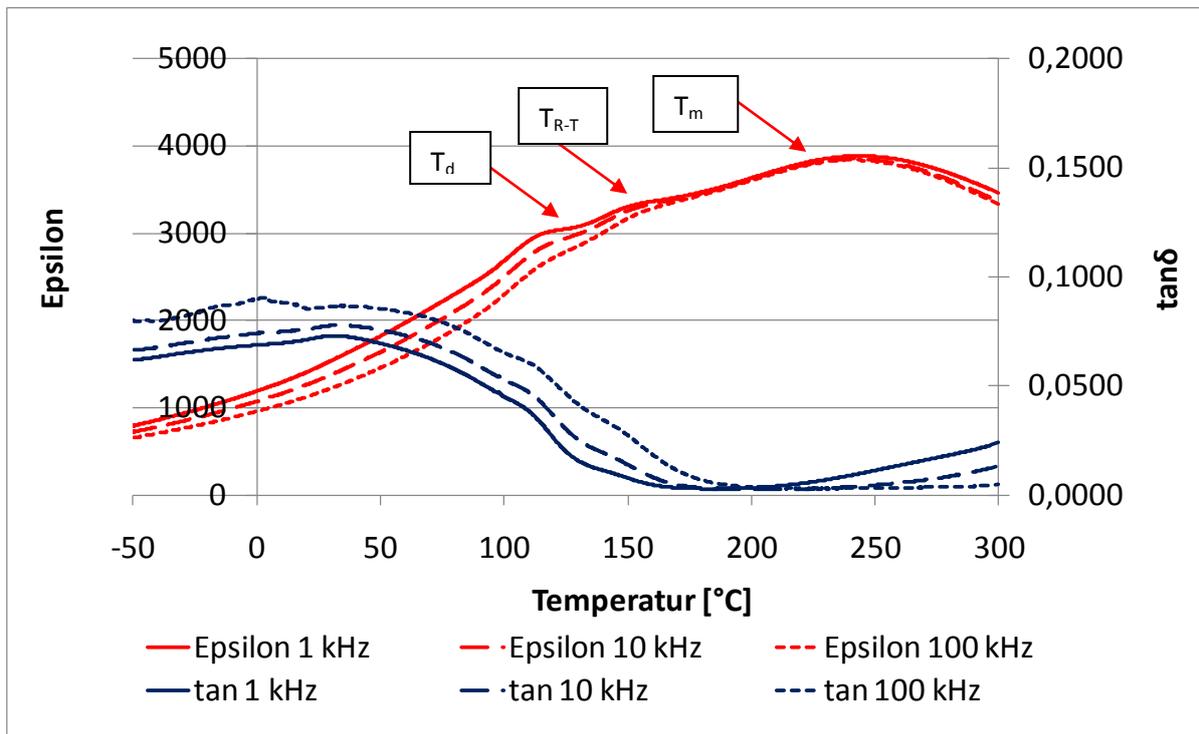


Abb. 46: Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,8 BNT – 0,2 ST

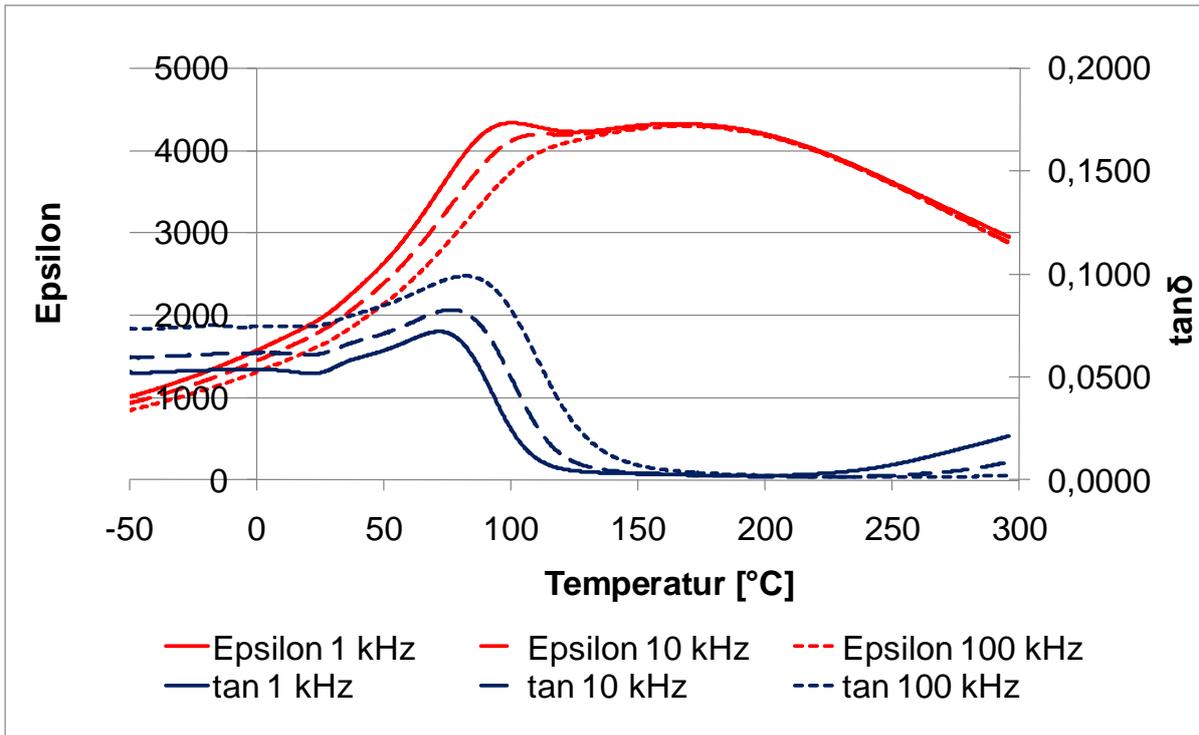


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,7 BNT – 0,3 ST

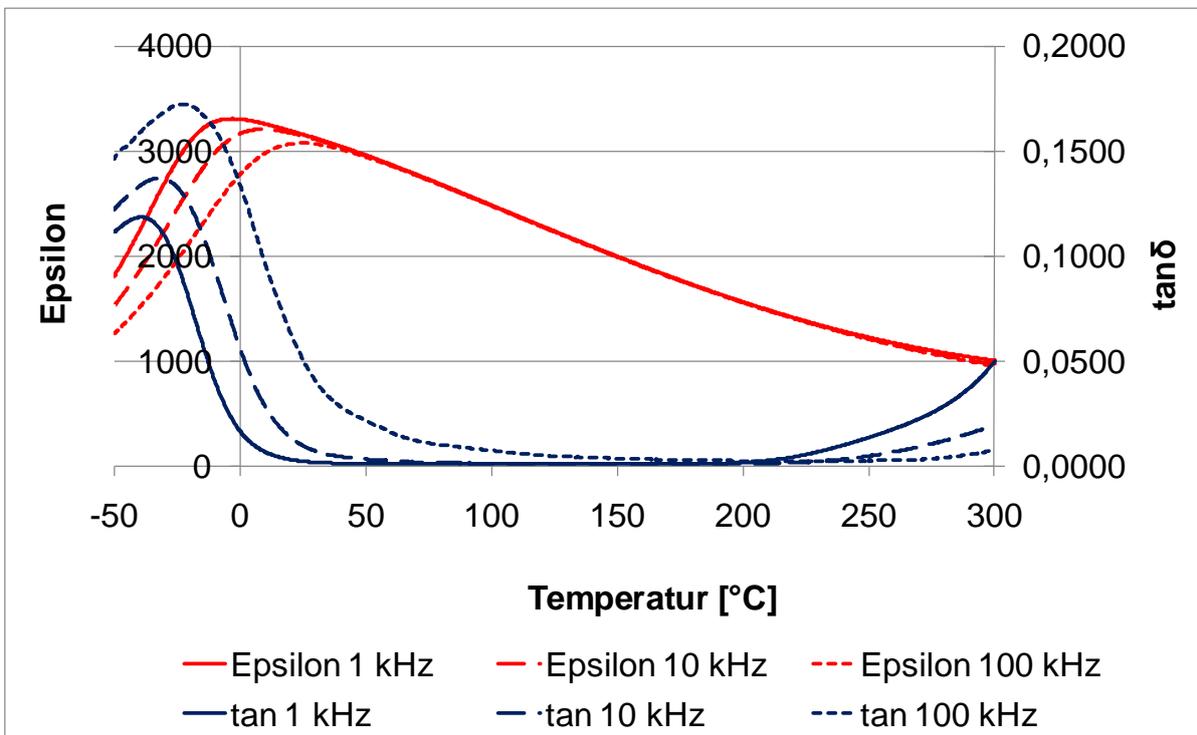


Abb. 48: Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,4 BNT – 0,6 ST

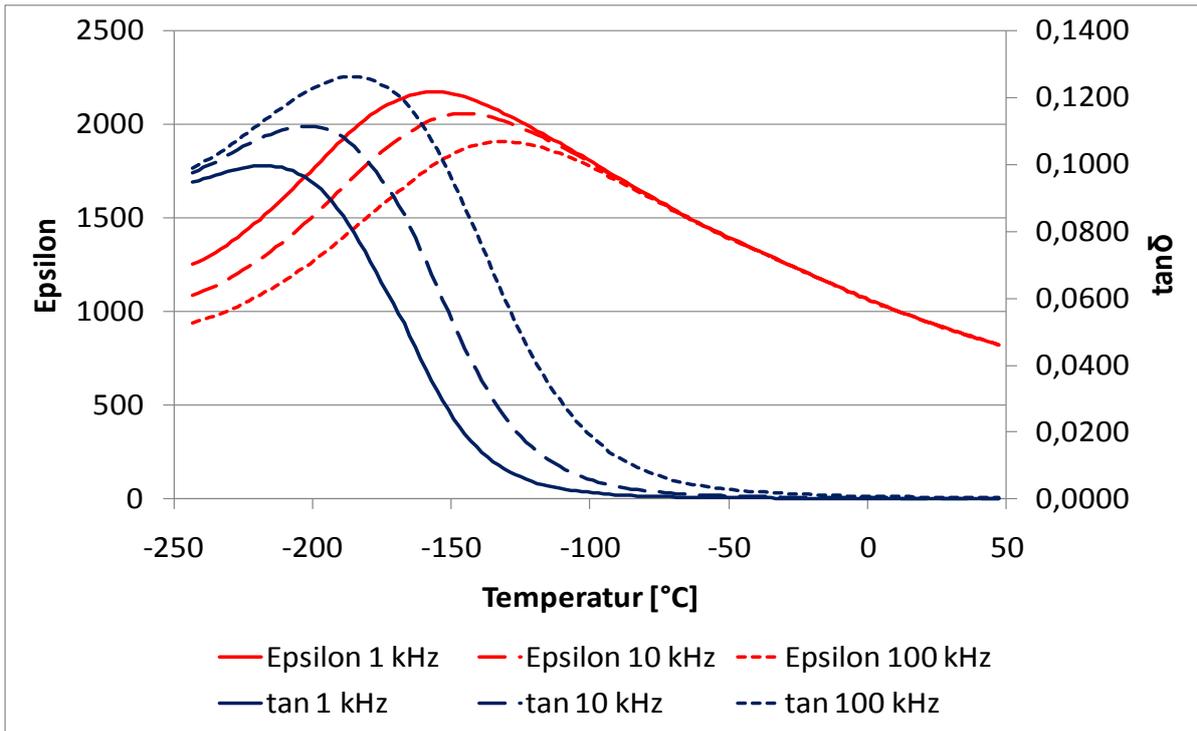


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,1 BNT – 0,9 ST

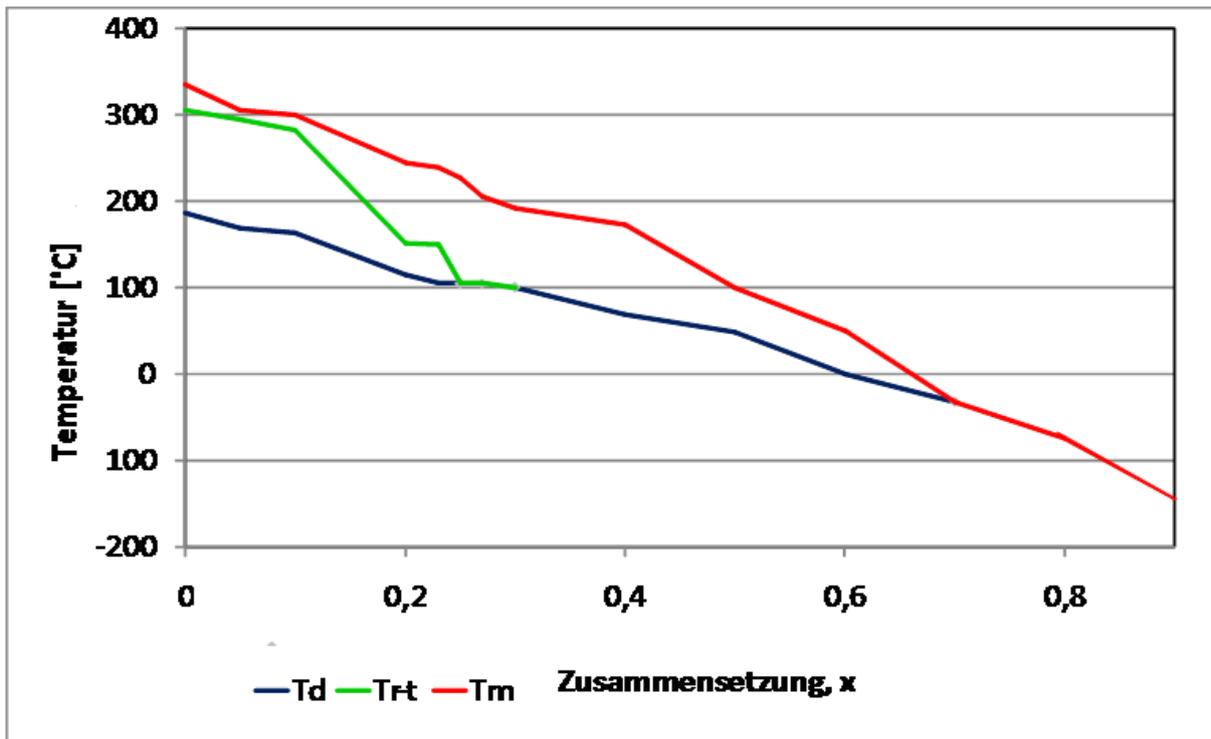


Abb. 50: Phasendiagramm für BNT-ST

Abb. 50 zeigt das aus den temperaturabhängigen Permittivitätsmessungen (Messfrequenz von 10 kHz) ermittelte Phasendiagramm.

Im Phasendiagramm ist sehr gut zu erkennen, wie die Temperatur der maximalen Permittivität nahezu linear mit steigendem Strontiumtitanatgehalt abnimmt. Zwischen 60 und 70 % Strontiumtitanat nimmt die Depolarisationstemperatur T_d auf 0 °C ab. Bis zu einem Strontiumtitanatgehalt von 70 % liegt eine antiferroelektrische Phase vor. Zur morphotropen Phasengrenze kann weiterhin keine Angabe gemacht werden. Abb. 51 zeigt den Verlauf der Permittivität über die Zusammensetzung bei -223,15 °C. Ein ausgeprägtes Maximum, das auf eine morphotrope Phasengrenze hindeuten würde, ist nicht zu erkennen.

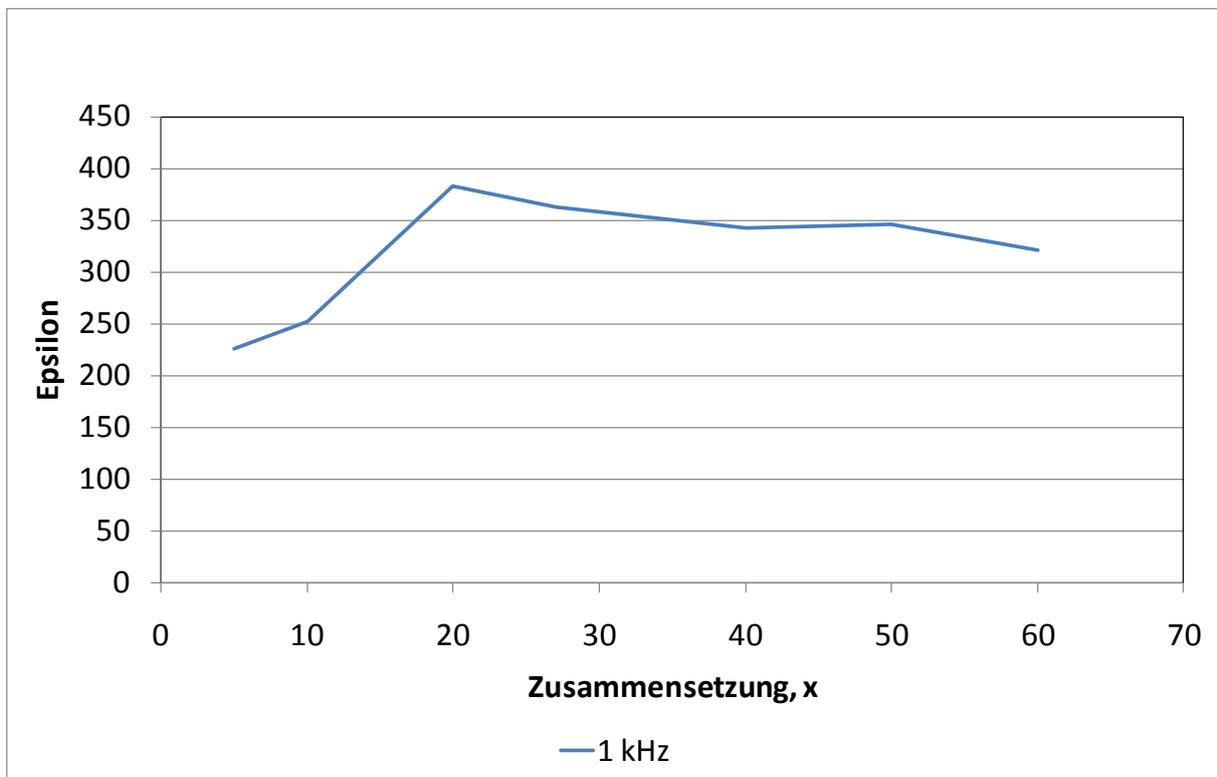


Abb. 51: Verlauf der Permittivität über die Zusammensetzung bei -223,15 °C

Die Polarisations- und Dehnungskurven (Abb. 52) für das System BNT-ST zeigen sehr schön den Übergang von ferroelektrischen zu antiferroelektrischen Verhalten. Bis zu einem Strontiumtitanatgehalt von 20 % liegt bei Raumtemperatur ferroelektrisches Verhalten vor. Zwischen 22 % und 27 % Strontiumtitanatgehalt findet ein Übergang zu antiferroelektrischen Verhalten statt. Bis 50 % Strontiumtitanat liegt antiferroelektrisches und darüber paraelektrisches Verhalten vor.

Abb. 53 zeigt den Verlauf der maximalen und der remanenten Polarisation in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Bei einem Strontiumtitanatgehalt von 23 % sinkt die remanente Polarisation sehr stark ab und geht mit höheren Strontiumtitanatgehalten gegen null.

Die maximale Dehnung bei Raumtemperatur bei 6 kV/mm angelegtem Feld zeigt Abb. 54. Ein Maximum der Dehnung wird für die Zusammensetzung 0,75 BNT – 0,25 ST gefunden.

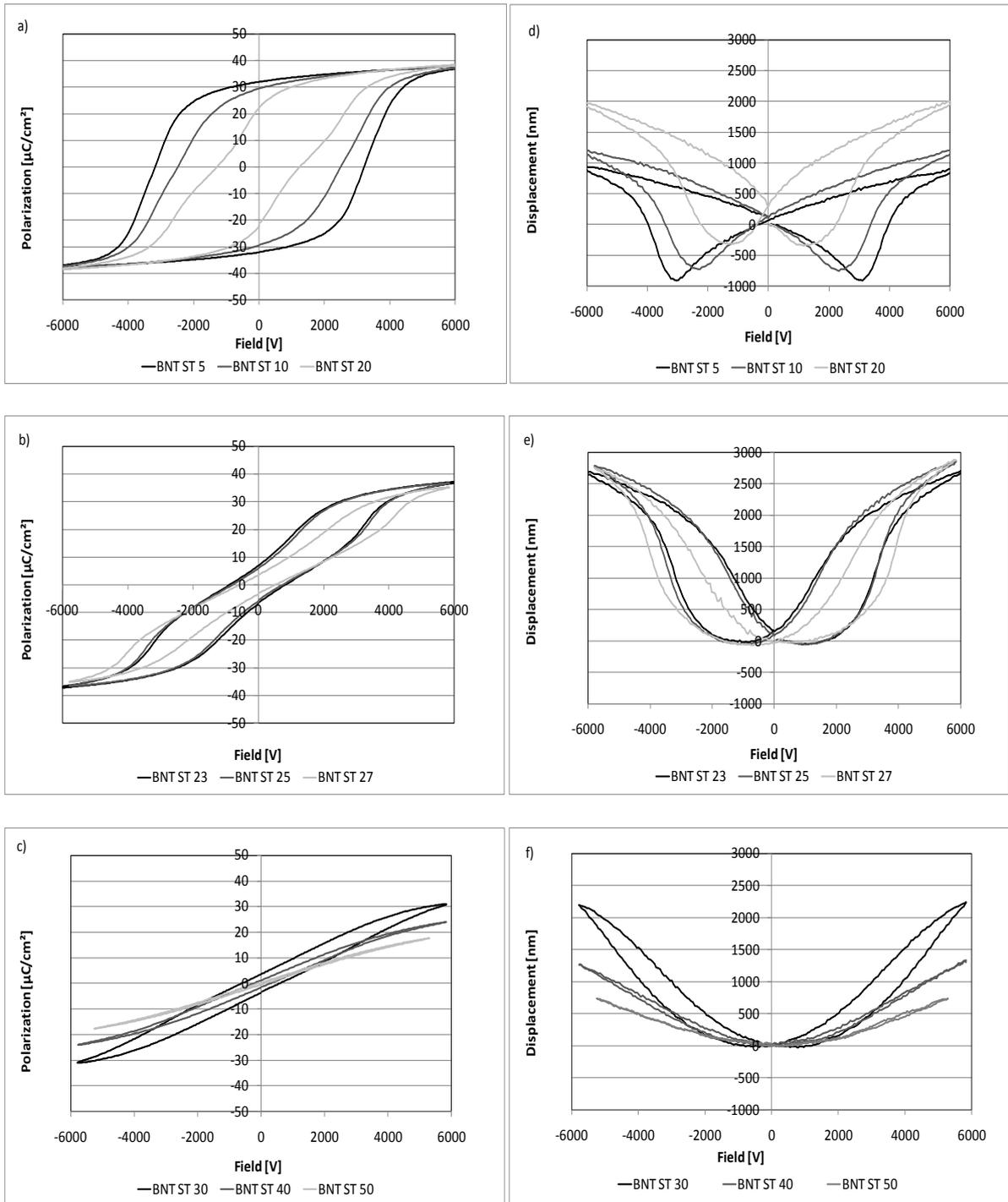


Abb. 52: Polarisations- und Dehnungskurven für das System BNT-ST

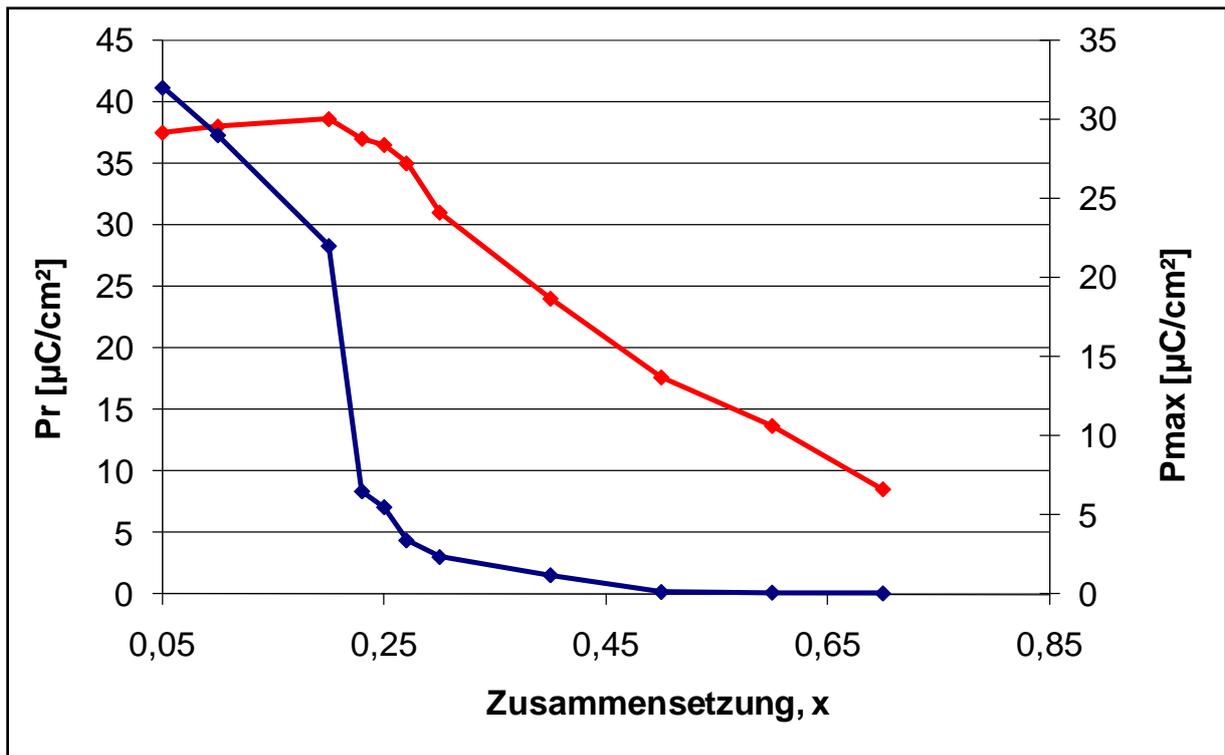


Abb. 53: Remanente Polarisation P_r und maximale Polarisation P_{max} des Systems BNT-ST

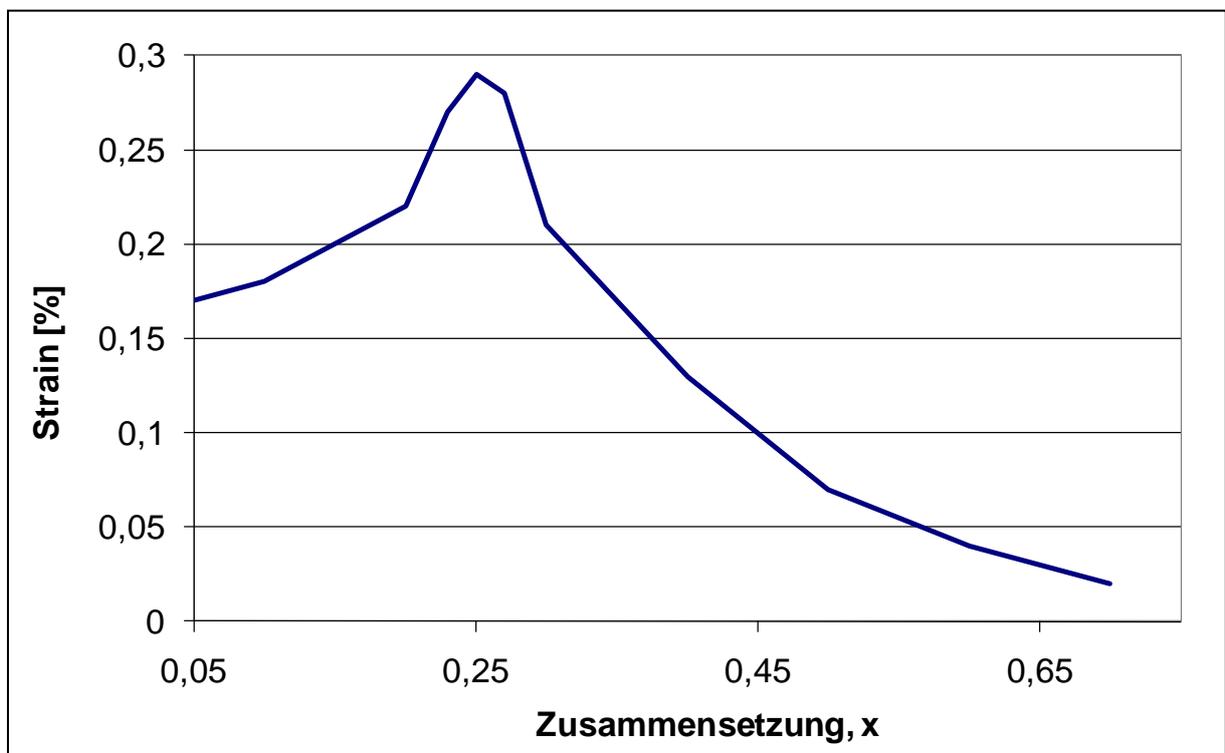


Abb. 54: Maximale Dehnung bei 6 kV/mm für des Systems BNT-ST bei Raumtemperatur

Die piezoelektrischen Eigenschaften ändern sich aber nicht nur mit der Zusammensetzung, sondern auch über die Temperatur (siehe Abb. 55). Die remanente Polarisation für die Zusammensetzung 0,8 BNT – 0,2 ST nimmt mit steigender Temperatur genauso ab wie in Abb. 53 für die Zusammensetzung gezeigt wurde.

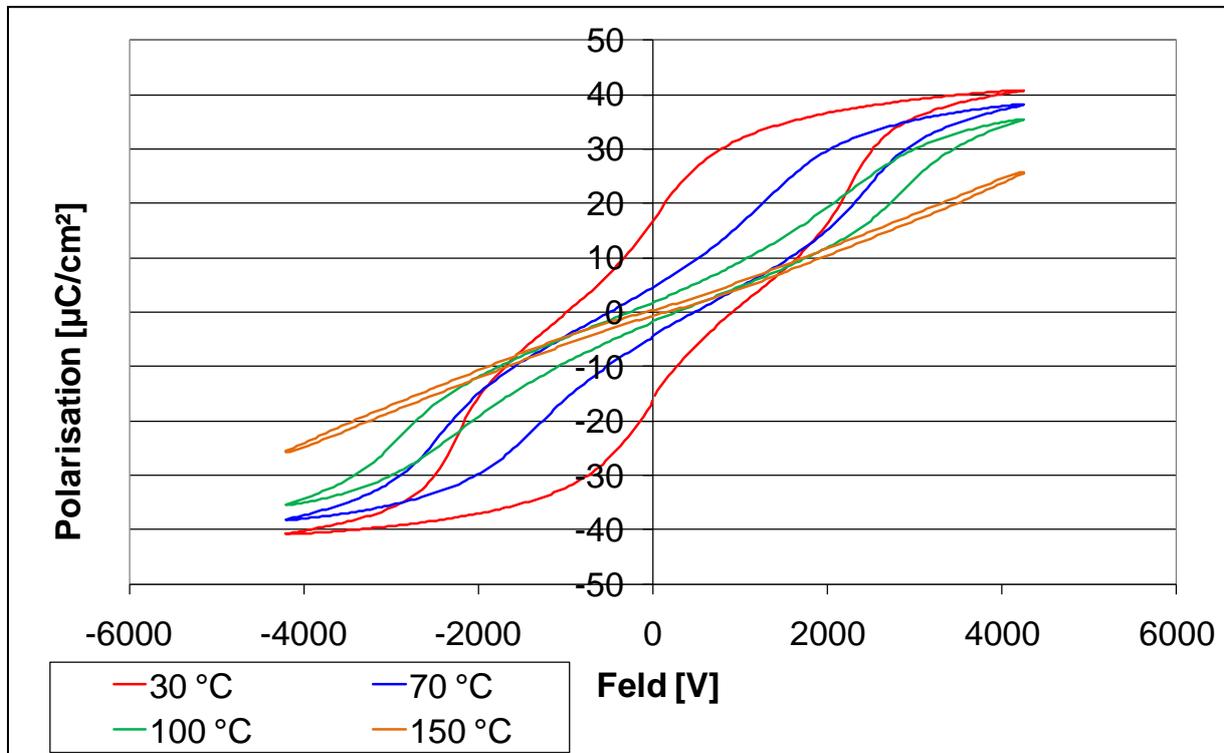


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit der Polarisationskurven von 0,8 BNT – 0,2 ST

Abb. 56 zeigt den Verlauf der Dehnung für dieselbe Zusammensetzung. Im Vergleich zu Abb. 54 für die maximale Dehnung des Systems BNT-ST zeigt Abb. 56 jedoch zwei Maxima. Beide Maxima befinden sich um ca. 70 °C gegenüber dem T_d und den T_{r-t} -Übergang aus dem Phasenübergang zu tieferen Temperaturen verschoben. Dieses Phänomen wurde auch schon von Zhang et al. beobachtet.

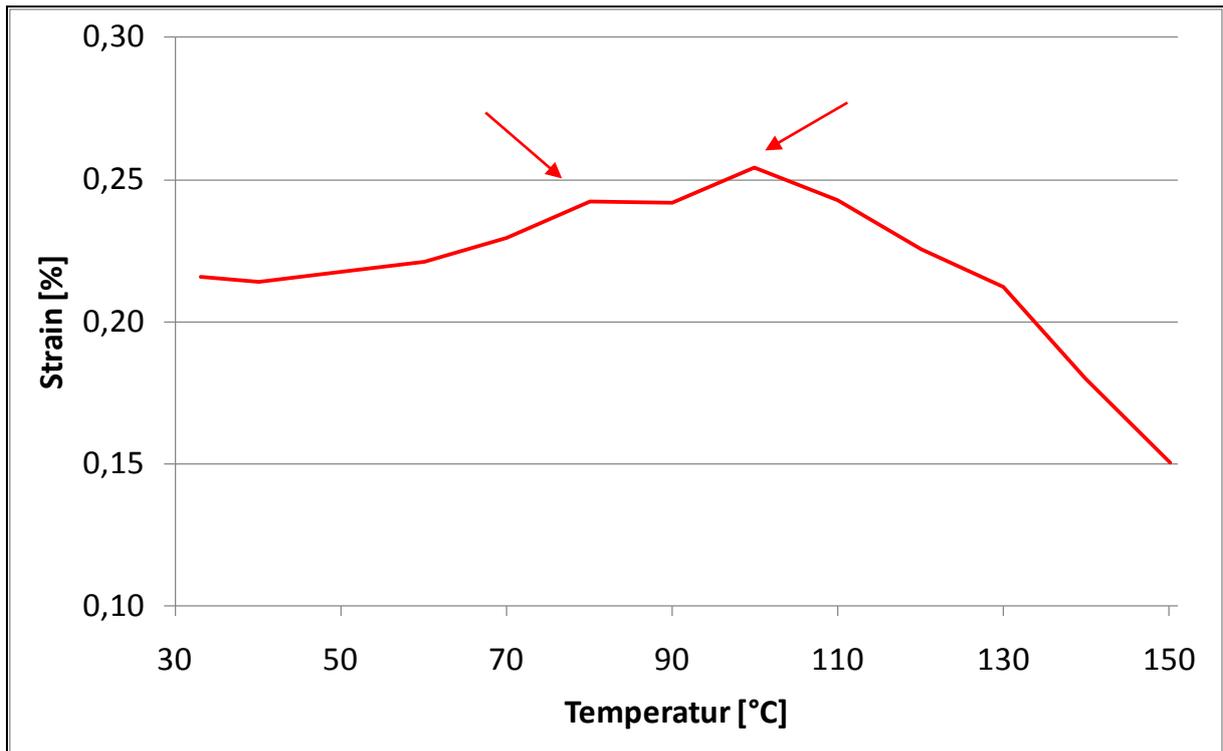


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit der Dehnung für 0,8 BNT – 0,2 ST

Das ist ein Hinweis, dass beide Phasenübergänge feldinduziert sind. Die Ursache für die rhomboedrische Verzerrung von Bismut-Natrium-Titanat ist wahrscheinlich die kovalente Bindung des freien Elektronenpaars des Bismuts mit drei Sauerstoffatomen des Sauerstoffdodekaeders. Diese Bindung kann durch ein angelegtes Feld und/oder Temperatur beeinflusst werden.

D. h., dass ein Phasenübergang einen zusätzlichen Beitrag zur feldinduzierten Dehnung liefert und so höhere Dehnungen erzielt werden. Um eine geringe Temperaturabhängigkeit der Dehnung zu erhalten sollten deshalb Phasenübergänge im Anwendungstemperaturbereich vermieden werden.

6.2 Nd dotiertes BNT-BKT

Aufbauend auf die Ergebnisse aus dem System BNT-ST wurde ein neues System dahingehend optimiert, dass der ferroelektrische zu antiferroelektrische Phasenübergang (T_d) zu tieferen Temperaturen verschoben wird und keine weiteren Phasenübergänge, die Maxima im Einsatztemperaturbereich zur Folge hätten, vorhanden sind. Zur Dotierung wurde Nd^{3+} ausgewählt, da in der Literatur mit den Lanthanoiden der größte Effekt erzielt wurde. Da die Dotierung mit Lanthanoiden keinen absenkenden Effekt auf den Phasenübergang von rhomboedrischer zu tetragonaler Phase hat, wurde eine Zusammensetzung gewählt, die bereits tetragonal ist. Als zusätzliche Dotierung wurde auch noch Lithium zugegeben, da es auch einen T_d -absenkenden Effekt hat und vor allem die Sintertemperatur erheblich senkt.

In Abb. 57 ist die gewählte Zusammensetzung vor der Dotierung mit Neodym mit ihren Phasenübergangstemperaturen markiert.

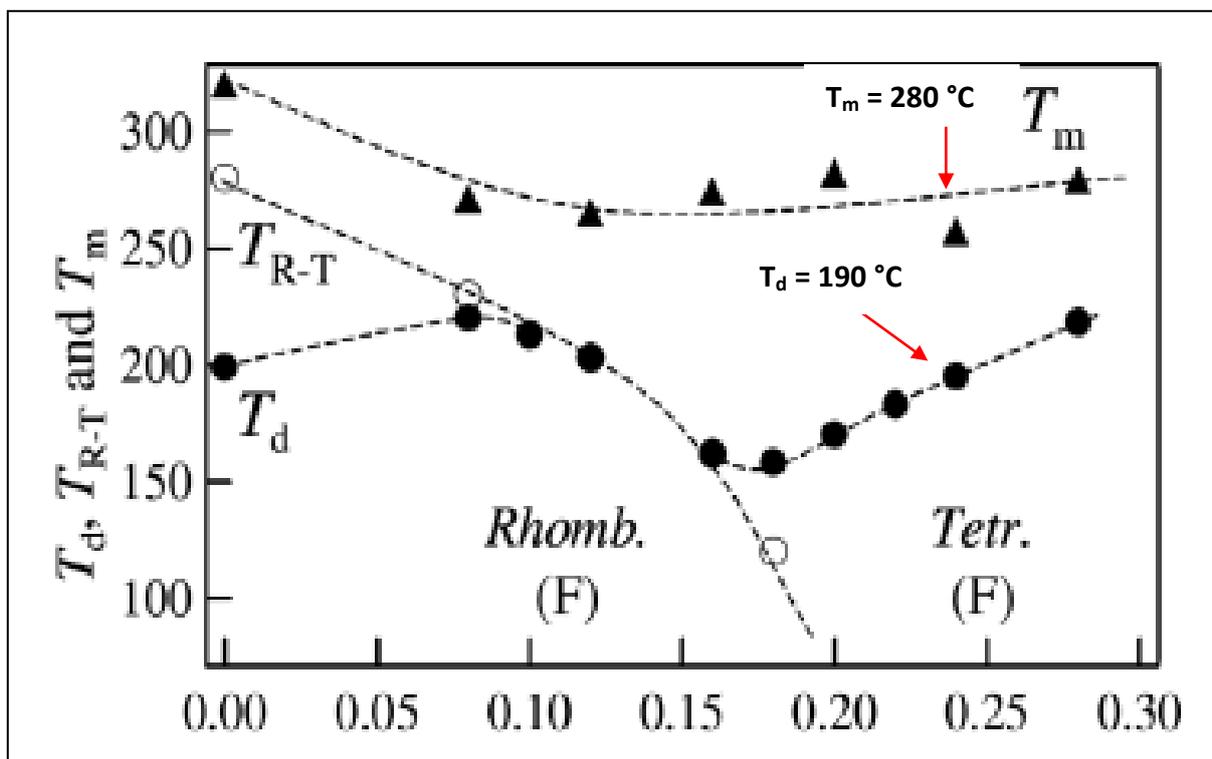


Abb. 57: Phasendiagramm BNT-BKT – 0,04 BLT

Die genaue Zusammensetzung der Keramik war



und wird ab nun mit NdbN25KLT bezeichnet. Wie Abb. 58 zeigt wurde, scheinbar durch die Dotierung mit Neodym und Lithium, die Phasenübergangstemperatur T_d um ca. 100 °C zu tieferen Temperaturen verschoben und liegt nun bei ca. 90 °C. Die Phasenübergangstemperatur der maximalen Permittivität wurde von 280 °C auf weit über 300 °C angehoben.

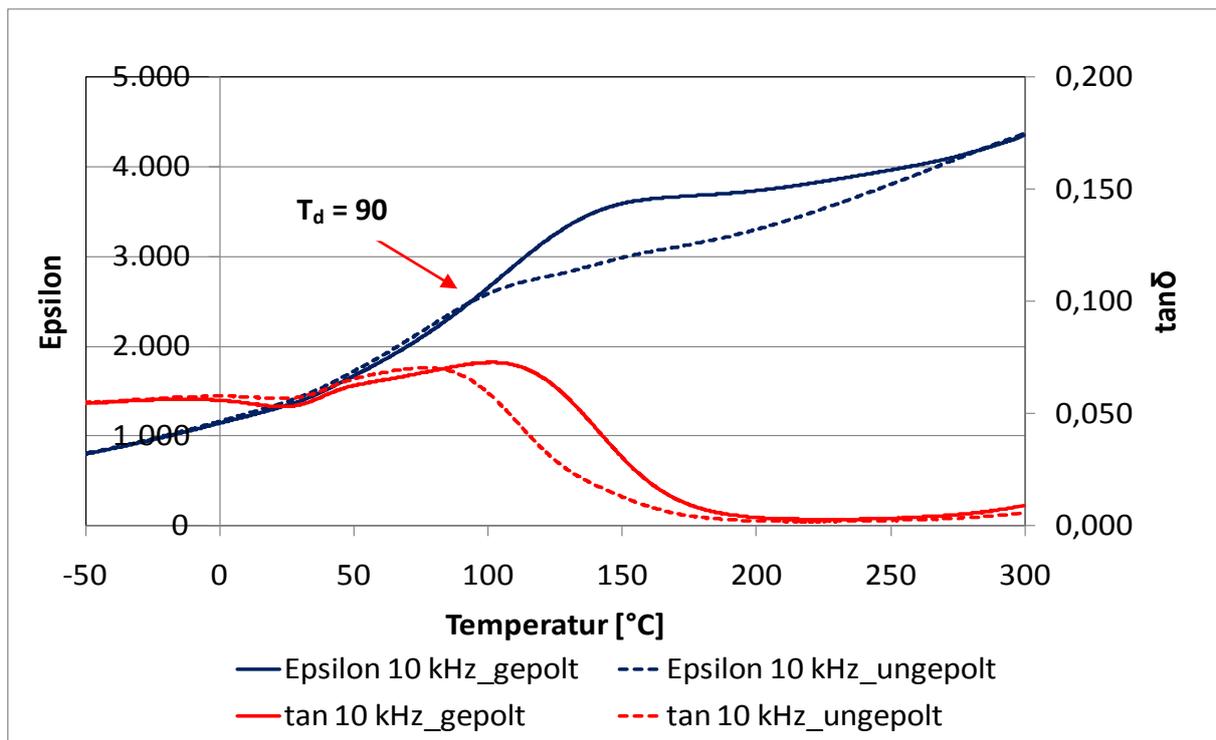


Abb. 58: Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für NdbN25KLT

Abb. 59 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für NdbN25KLT mit hoher Beladung der Umsatzkapsel (kein Freiraum über dem Pulver). Daraus kann geschlossen werden, dass nicht die Dotierung mit Neodym und Lithium alleine für die Verschiebung der Phasenübergangstemperaturen verantwortlich ist. Im nächsten Unterkapitel wird darauf näher eingegangen.

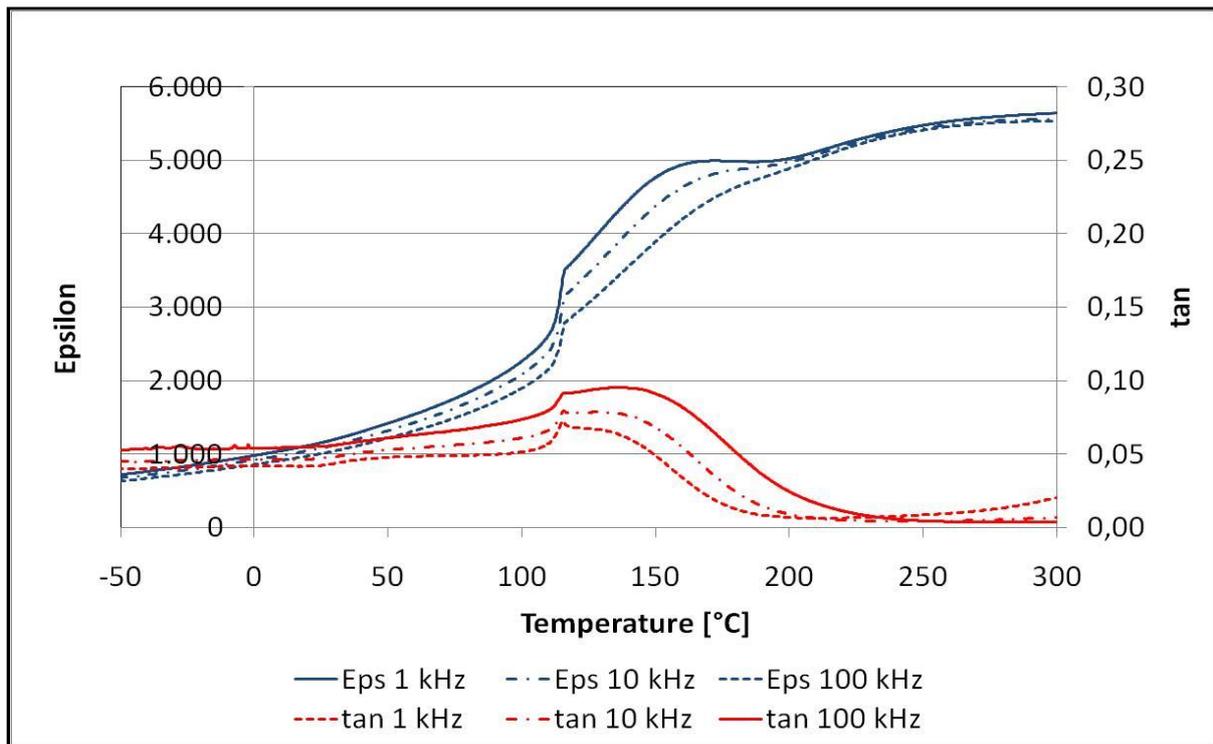


Abb. 59: Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für NdBN25KLT mit hoher Beladung

Trotzdem zeigt Abb. 60 den Beweis für unsere Annahme, dass es nicht zur Ausbildung von Maxima kommt, wenn keine Phasenübergänge im gewünschten Temperaturbereich vorhanden sind. Zum Vergleich wurde der Verlauf der Dehnung für BNT-ST 25 ebenfalls abgebildet.

Auch hier gilt, wie für das System BNT-ST, dass sich unter Feld der Übergang um ca. 70 °C zu tieferen Temperaturen verschiebt. Somit ist der Phasenübergang aus Abb. 58 auf unter Raumtemperatur verschoben worden.

Abb. 61 zeigt die antiferroelektrischen Polarisations- und Dehnungskurven für NdBN25KLT bei Raumtemperatur, obwohl es nach den temperaturabhängigen Messungen der Permittivität erst bei 90 °C zum Wechsel von ferroelektrischen zu antiferroelektrischen Eigenschaften kommen sollte.

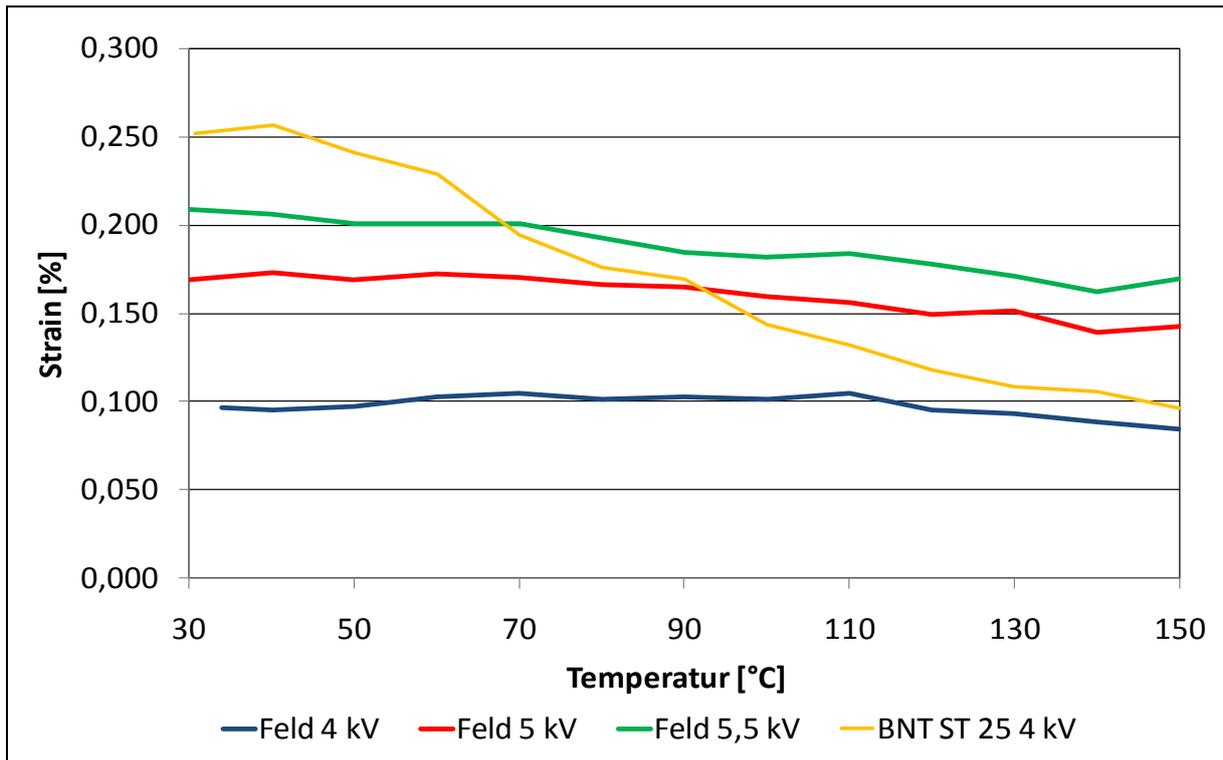


Abb. 60: Temperaturabhängigkeit der Dehnung von BN25KLT für verschiedene Feldstärken, im Vergleich zur Dehnung von BNT-ST 25

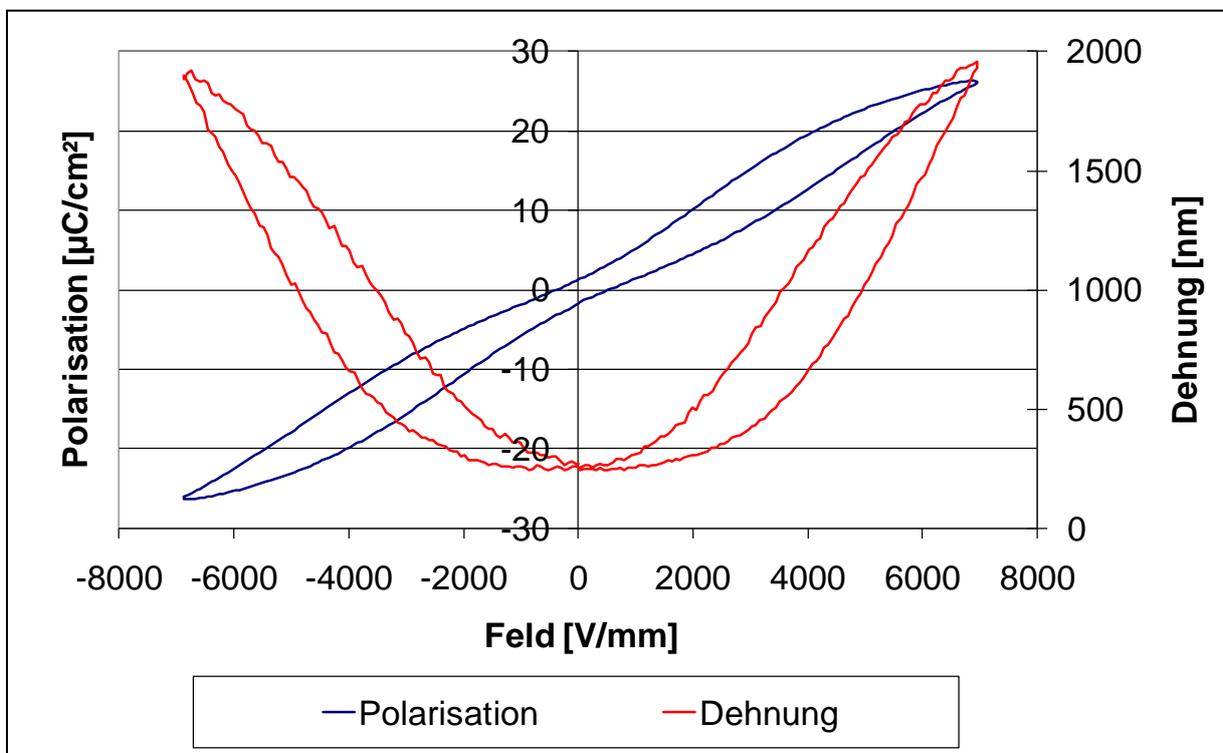


Abb. 61: Polarisations- und Dehnungskurve für NdBN25KLT

Abb. 62 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Polarisationskurven für NdBN25KLT. Auch hier sind keine großen Veränderungen über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150 °C zu erkennen.

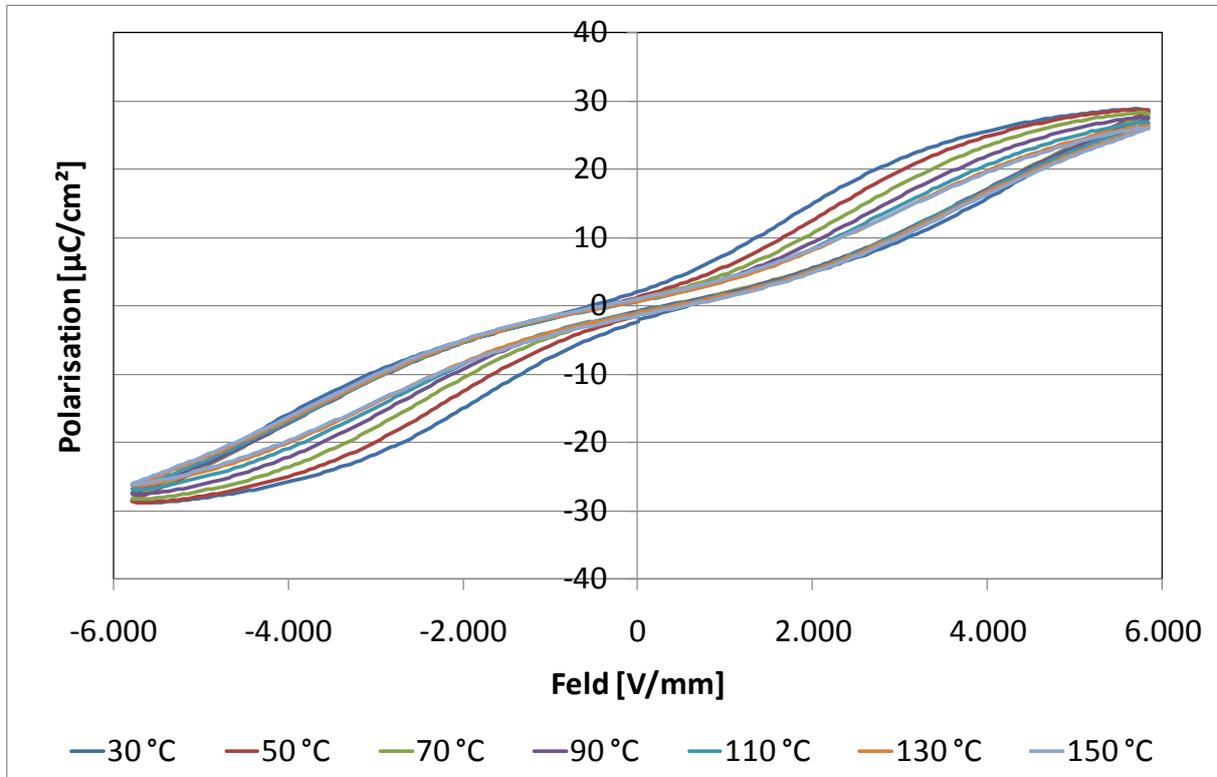


Abb. 62: Temperaturabhängigkeit der Polarisationskurven für NdBN25KLT

6.3 Sekundärphasenbildung und Schottkygleichgewicht

Ein durchaus bekanntes, in der Literatur aber zum Teil vernachlässigtes Problem ist das Auftreten von Sekundärphasen. Während – wie in Abb. 63 gezeigt – in BNT-BT Systemen, oder auch im oben gezeigten BNT-ST-System eher wenig bis keine Ausscheidungen beobachtet werden, treten diese in Systemen, die Kalium enthalten sehr stark auf (siehe Abb. 64).

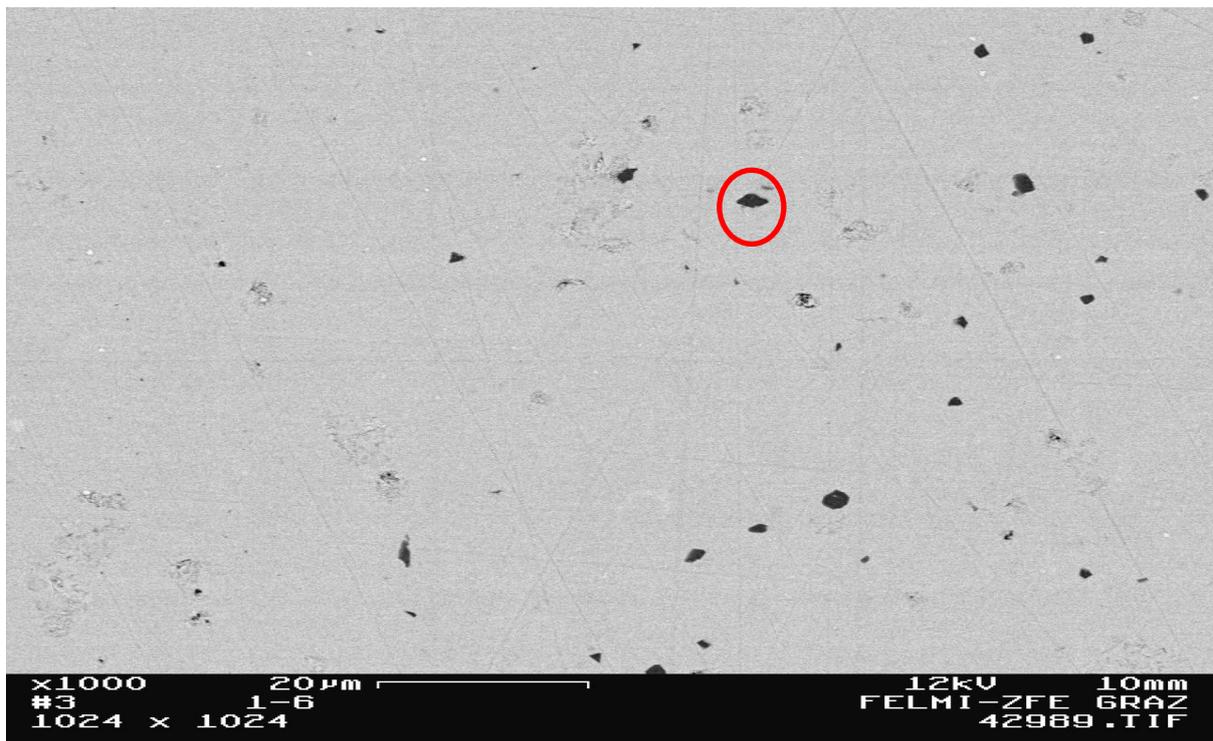


Abb. 63: REM-Bild BNT-BaTiO₃

Die Ausscheidungen in auf Kalium basierenden Keramiken sind meist länglich gewachsen und zeigen im Querschnitt ein regelmäßiges Sechseck. EDX-Messungen für diese Ausscheidungen ergeben Kaliumpolytitanate der Zusammensetzung $K_2Ti_6O_{13}$.

Die Abb. 64 (geringe Beladung) und Abb. 65 (hohe Beladung) zeigen die REM-Bilder von NdBN25KLT mit unterschiedlicher Anzahl an Sekundärphasen.

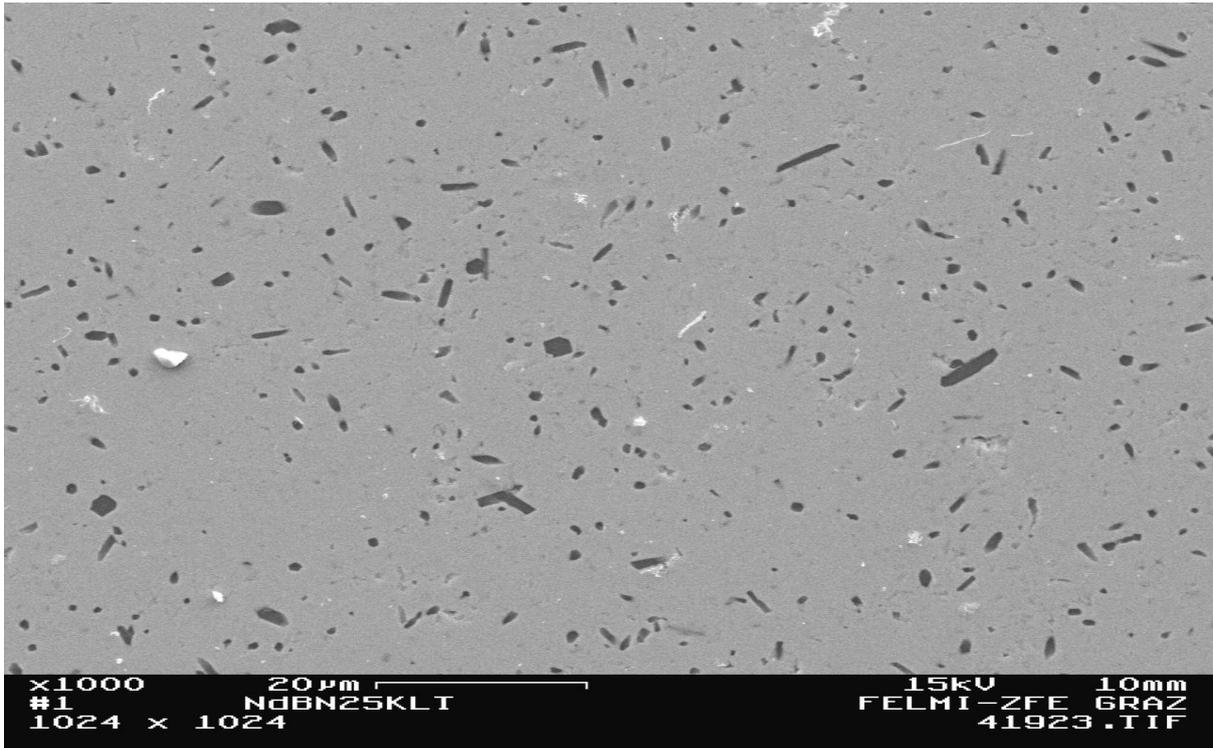


Abb. 64: REM-Bild von NdBN25KLT mit geringer Beladung

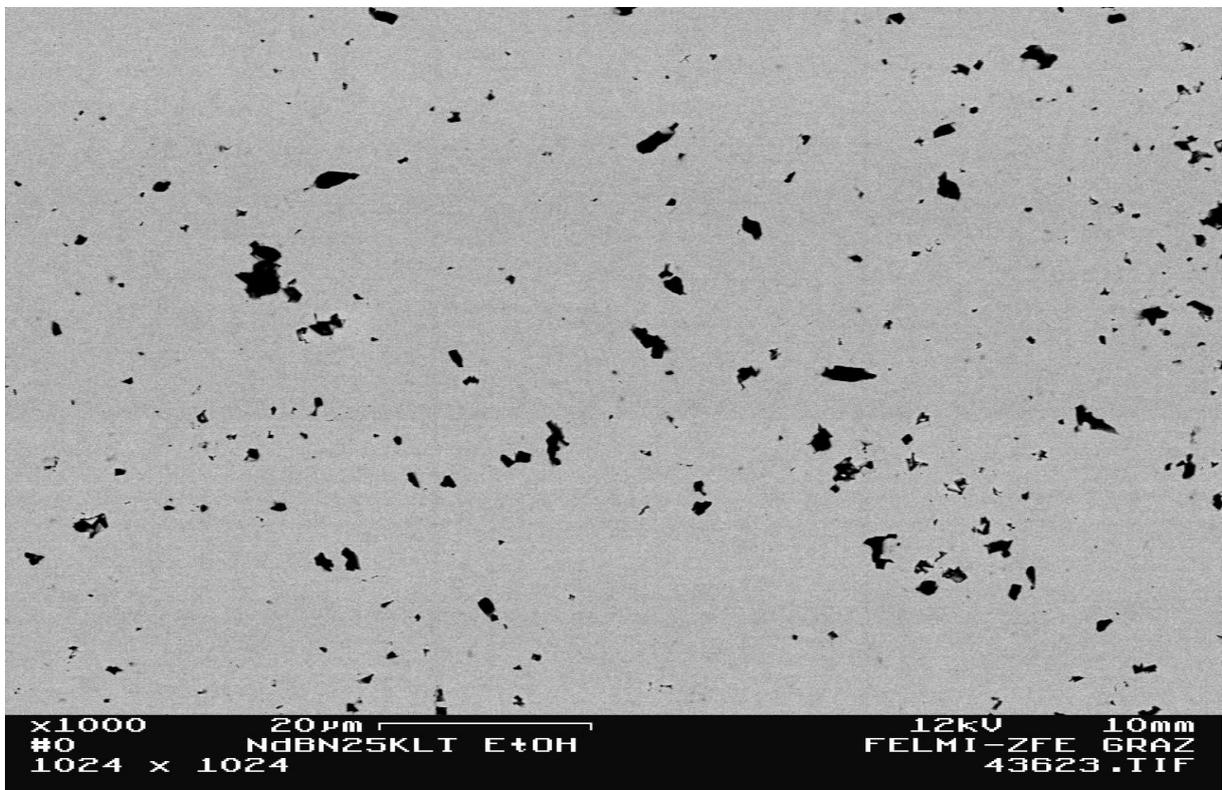
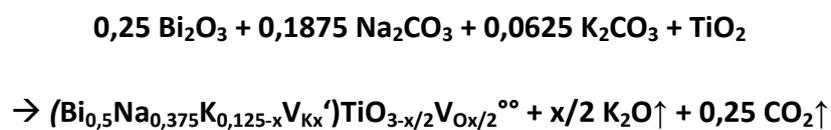


Abb. 65: REM-Bild von NdBN25KLT mit hoher Beladung

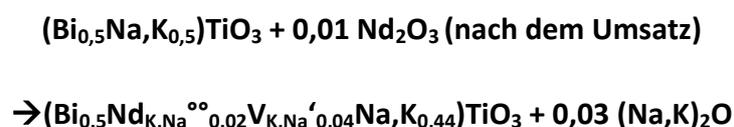
Die Entstehung der Sekundärphasen wurde in einer Diplomarbeit von Herrn DI Michael Naderer untersucht. In festen Lösungen aus BNT und BKT konnte ein Masseverlust während des Umsatzes nachgewiesen werden. Es konnte zwar nicht mit analytischen Mitteln nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Masseverlust um Kalium handelt, die hohe Flüchtigkeit dieses Elements spricht jedoch dafür.

Stellt man eine Reaktionsgleichung für den Umsatzprozess auf, so erhält man folgenden Zusammenhang:



Beim Umsatz verdampft ein Teil des Kaliums und hinterlässt Leerstellen im Perovskit. Da die Bildung der Leerstellen vom Kaliumpartialdruck abhängig ist, werden je nach freiem Raum im Umsatzgefäß mehr oder weniger Leerstellen gebildet. Für die entstandenen Leerstellen gilt das Schottkygleichgewicht, weshalb mit steigender Temperatur die fehlgeordneten Perovskite instabil werden und so den Ausgangspunkt für die Zersetzung der Perovskits und der Bildung der Sekundärphase sind. Die Sekundärphase dürfte in diesem Temperaturbereich um einiges stabiler sein als der Perovskit und es erfolgt ein Wachstum der Sekundärphasen auf Kosten desselben.

Dass sich die Bildung der Sekundärphase erst bei höheren Temperaturen vollzieht, kann damit bewiesen werden, dass keine Ausscheidungen nach dem Sintern auftreten (siehe Abb. 66), wenn umgesetztes Pulver nachträglich mit z. B. Nd^{3+} dotiert wird. Für die Reaktion gilt folgende Gleichung:



Das Neodym kann in die durch den Umsatz gebildeten Leerstellen eingebaut werden und verdrängt – um Ladungsneutralität zu erhalten – zusätzlich Alkaliionen. Dabei entstehen aber keine Sauerstoffleerstellen bzw. es werden sogar bestehende beseitigt. Die durch die Dotierung eingebrachten Alkalileerstellen $V'_{K,Na}$ sorgen auch dafür, dass T_d wieder zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

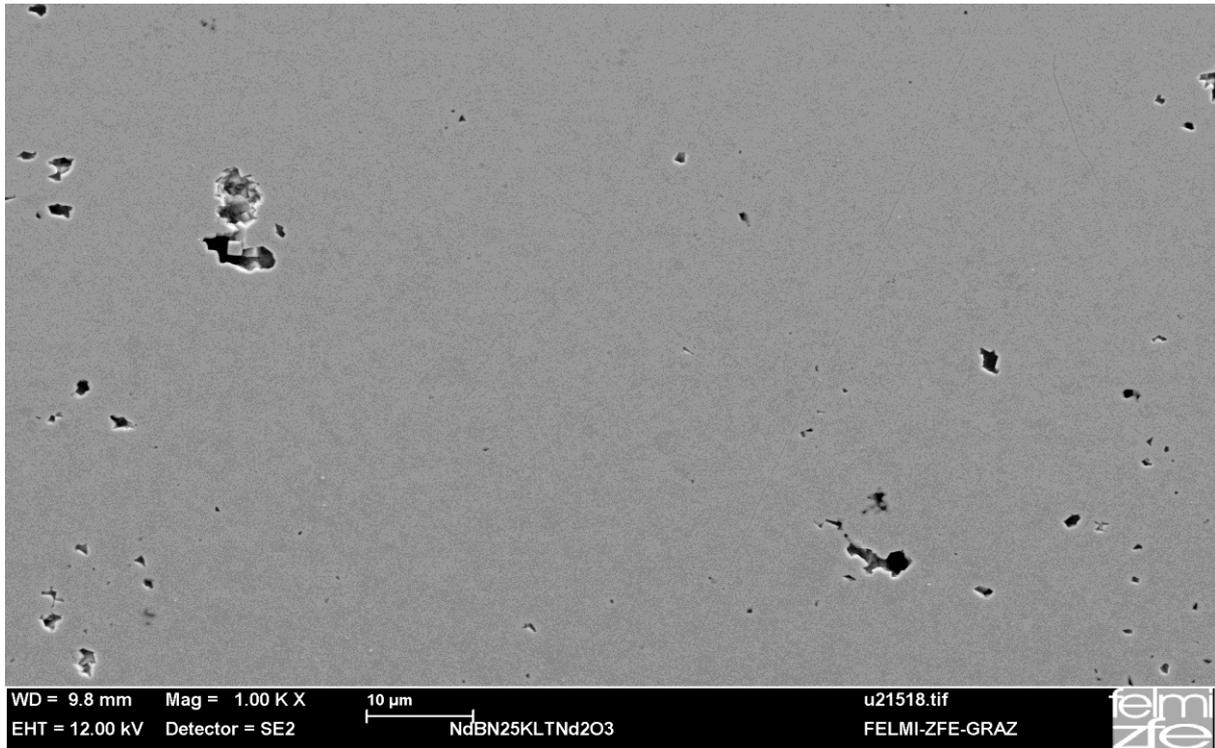


Abb. 66: REM-Bild von nachträglich mit Nd^{3+} dotiertem NdbN25KLT

Für die Schottkyleerstellen gilt folgender Zusammenhang:

$$[V_A'] \cdot [V_O^{\circ\circ}] = \text{const.}$$

$[V_A']$ Konzentration der Alkalileerstellen

$[V_O^{\circ\circ}]$ Konzentration der Sauerstoffleerstellen

Aus der obigen Gleichung können wir ableiten, dass durch die Dotierung mit Nd^{3+} die Konzentration von V_A' zunimmt und deshalb die Sauerstoffleerstellen abnehmen müssen.

Somit kann die Stabilität bzw. die Instabilität des Perovskits mit der Abwesenheit bzw. dem Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen erklärt werden.

Da diese Stabilisierung nachträglich (Nd³⁺-Zugabe nach dem Umsatz) durchgeführt werden kann, wenn Sauerstoffleerstellen bereits vorhanden sind, gilt auch folgende Gleichung:

$$[V_A'] \cdot [V_O^{\circ\circ}] = K_S(T) \cdot \exp \frac{-E_S}{k_B T}$$

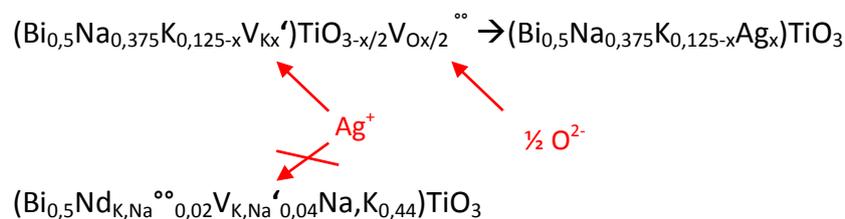
K_S Schottkykonstante

E_S Bildungsenergie für Schottkydefekte

Das heißt, dass mit steigender Temperatur immer weniger Sauerstoffleerstellen energetisch stabil sind und diese führen dann zum Zerfall des fehlgeordneten Perovskits. Diese Hypothese stützt sich auf das Ergebnis der nachträglichen Dotierung mit Neodym, da dieser Ansatz erheblich weniger Sauerstoffleerstellen hat und deshalb keine Sekundärphase bildet.

Zwei weitere wichtige Aspekte sind die durch die Dotierung gesenkte Sinter Temperatur und die Kompatibilität mit Innenelektrodenpasten aus Silber-Palladium.

Von großer Bedeutung ist die Kompatibilität mit Silber-Palladiuminnenelektroden.



Der Einbau des Silbers in einen Schottky-fehlgeordneten Perovskit erfolgt wie in der ersten Reaktionsgleichung gezeigt als Ag⁺ und O²⁻. Dabei werden die A-Platzleerstellen vernichtet und so die T_d wieder zu höheren Temperaturen verschoben. Durch die Verminderung der Sauerstoffleerstellen kann die positive Ladung des Ag⁺ nicht mehr durch den Einbau von O²⁻ ausgeglichen werden. Eine Kompensierung durch den Austritt eines Kations würde nichts an der Anzahl der Leerstellen ändern.

6.4 Nd-Dotierung im Phasendiagramm BNT-BKT-BLT

Um zu untersuchen wie die Art der Dotierung das Ergebnis beeinflusst, wurden folgende Dotierungsversuche am System BNT-BKT-BLT (gleiche Zusammensetzung wie im Kapitel 6.2, aber mit variierendem Kaliumgehalt) durchgeführt:

- 1.) Das Neodym wurde auf dem Bismutplatz eingewogen (2 mol% Nd – bezogen auf den Bismutgehalt – substituiert Bi)
- 2.) Zu 1.) wurden zusätzlich 2 mol% Neodym (bezogen auf die Perovskit-Formel) nach dem Umsatz zugegeben
- 3.) 2 mol% Neodym – bezogen auf den Kaliumgehalt – wurde auf dem Kaliumplatz eingewogen (darüber hinaus 5 mol% Kaliumüberschuss)

Alle Ansätze wurden mit geringer Beladung umgesetzt, weshalb von durch Kaliumabdampf gebildeten Alkalileerstellen ausgegangen werden kann.

Die Intention für diese Versuchsanordnung war, das Ergebnis aus Kapitel 6.2 (Nd-Dotierung von BN₂₅KLT) für das Phasendiagramm Nd-dotiertes BN_xKLT bis $x = 35$ zu bestätigen und zu versuchen, ob es auch möglich ist, das Neodym bereits über die Rohstoffmischung auf den Alkaliplatz ins Gitter einzubauen.

Der Kaliumüberschuss in Versuchsanordnung 3 sollte dazu dienen, eine phasenreine Keramik zu erhalten, da der Kaliumabdampf beim Umsatz zu Schottkypaaren führen würde, aus welchen wiederum Polytitanatausscheidungen resultieren. Die Höhe des Überschusses mit 5 % wurde deshalb gewählt, da bis jetzt aus unserer Erfahrung von einem max. Abdampf von 4 % Kalium ausgegangen wurde.

x	Serie 1 NdBNxKLT	Serie 2 NdBNxKLTNd2	Serie 3 Nd auf K BNxKLT
5	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,435}\text{K}_{0,025}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,430}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
10	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,410}\text{K}_{0,05}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,410}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,020}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
15	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,385}\text{K}_{0,075}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,385}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,045}\text{K}_{0,020}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
18	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,370}\text{K}_{0,09}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,370}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,060}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
20	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,360}\text{K}_{0,10}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,360}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,070}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
22	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,350}\text{K}_{0,11}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,350}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,080}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
25	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,335}\text{K}_{0,125}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,335}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,095}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
30	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,310}\text{K}_{0,15}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,310}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,120}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$
35	$[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,285}\text{K}_{0,175}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3$	+ 2 mol% Nd	$[\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,285}\text{Nd}_{\text{K}^{\circ\circ}0,010}\text{V}_{\text{K,Na}'0,020}\text{K}_{0,145}\text{Li}_{0,040}]\text{TiO}_3$

Tab. 3: Zusammensetzung der Nd-Dotierungsvarianten

Die Abbildungen 67 bis 93 zeigen die REM-Bilder der Reihe BNxKLT für x = 5; 10; 15; 18; 20; 22; 25; 30; 35. Die Reihenfolge ist wie oben von Serie 1 bis 3 mit je 5000- und 2000-facher Vergrößerung.

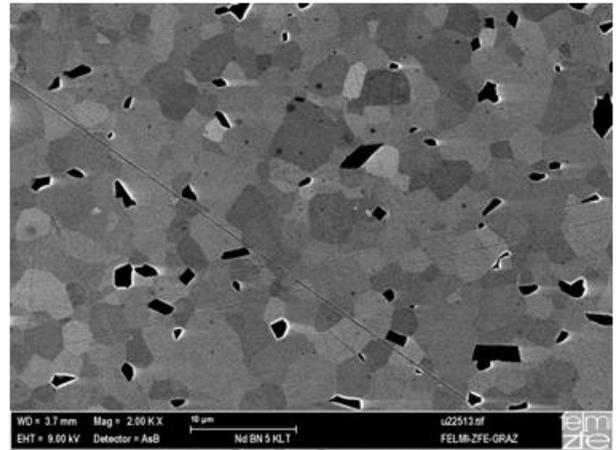
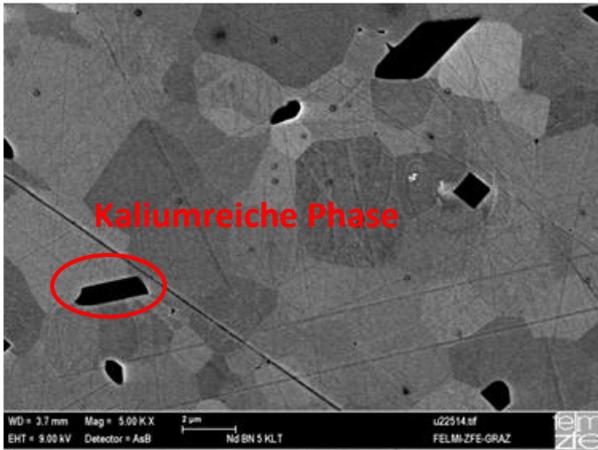


Abb. 67: Gefüge von NdBN5KLT

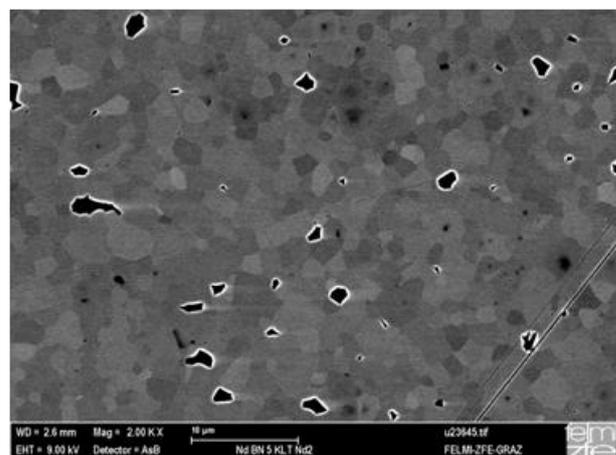
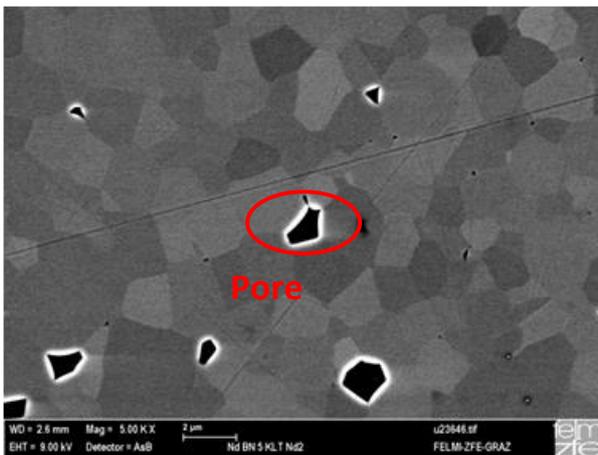


Abb. 68: Gefüge von NdBN5KLT Nd2

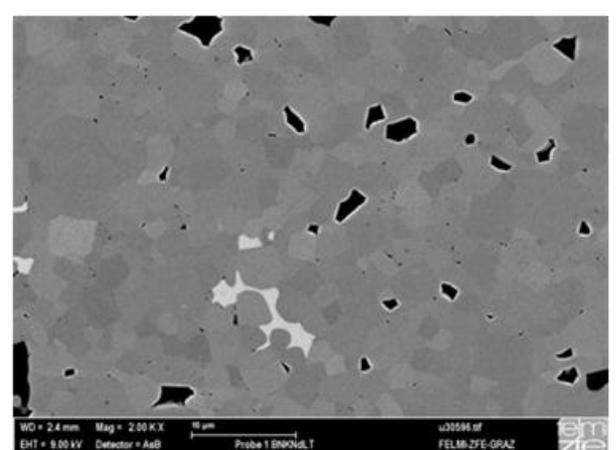
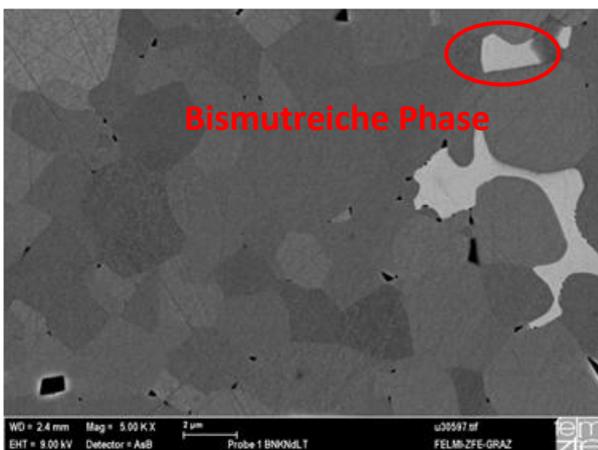


Abb. 69: Gefüge von Nd auf K BN5KLT

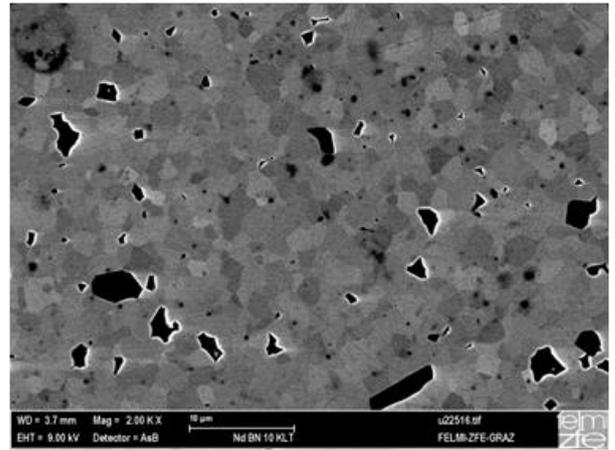
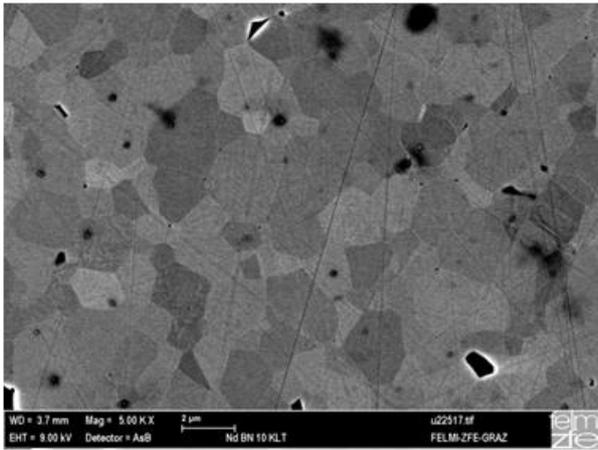


Abb. 70: Gefüge von NdBN10KLT

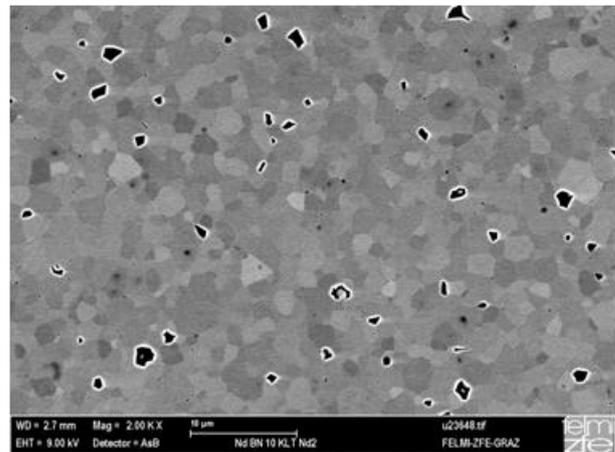
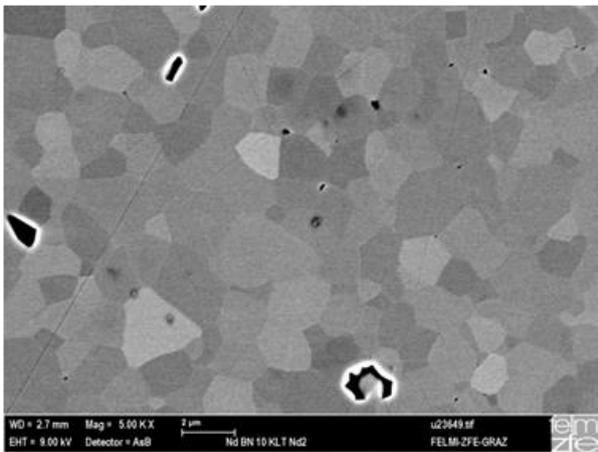


Abb. 71: Gefüge von NdBN10KLT Nd2

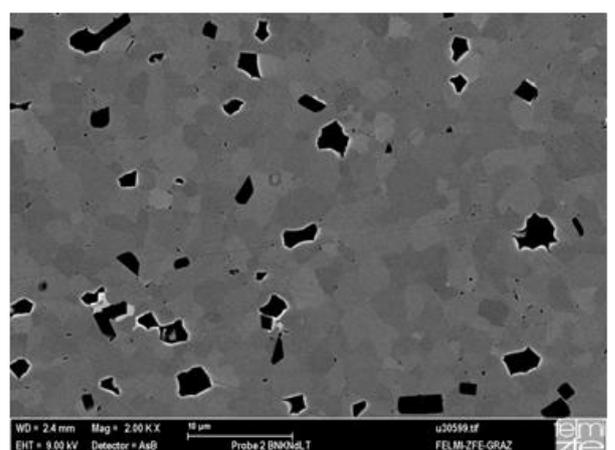
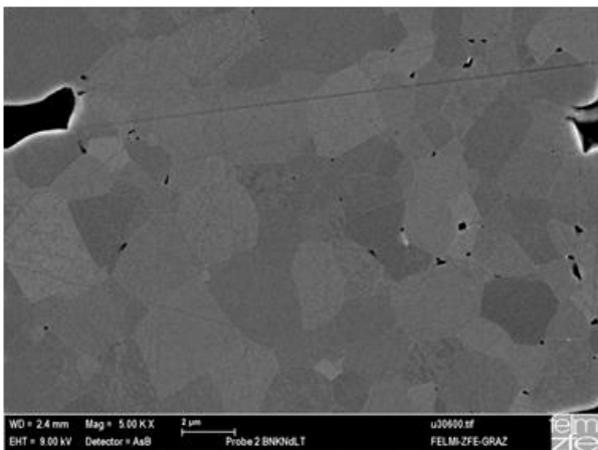


Abb. 72: Gefüge von Nd auf K BN10KLT

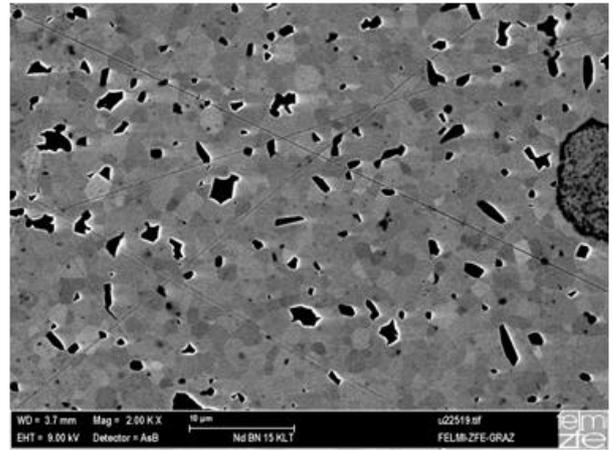
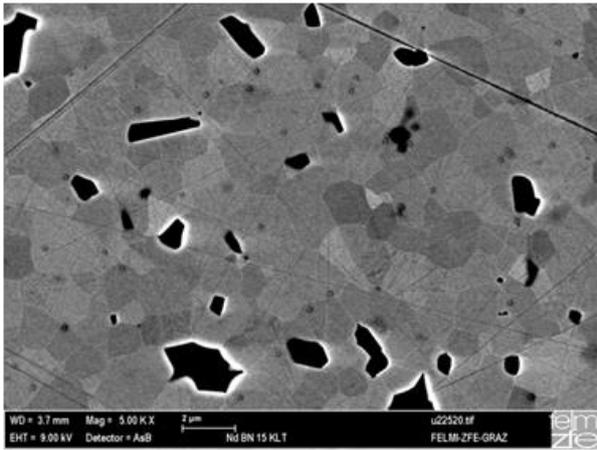


Abb. 73: Gefüge von NdBN15KLT

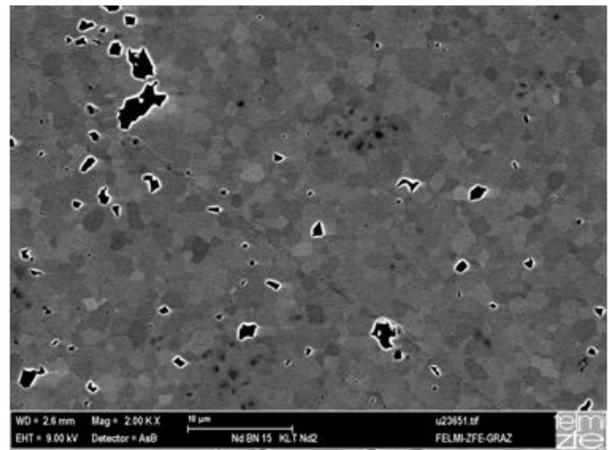
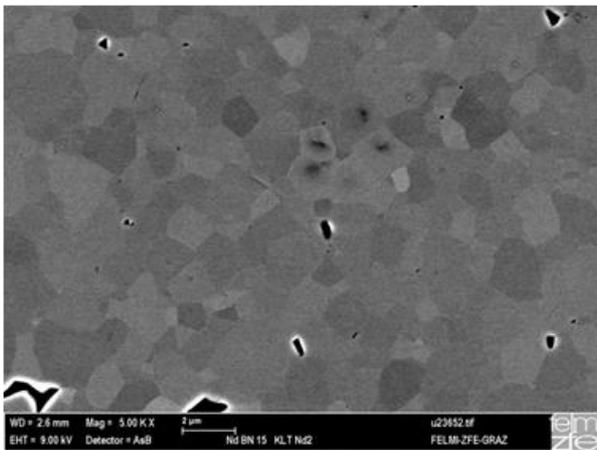


Abb. 74: Gefüge von NdBN15KLT Nd2

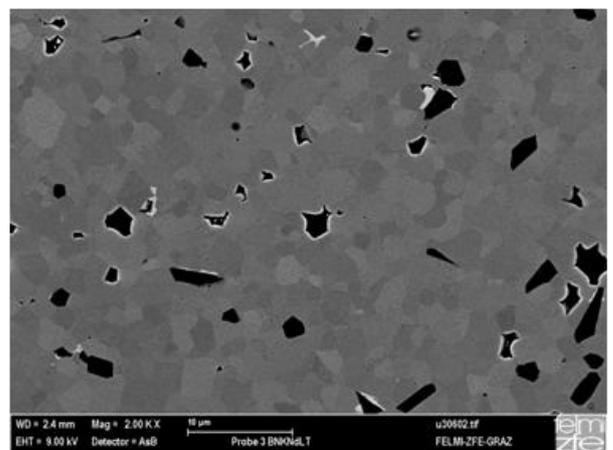
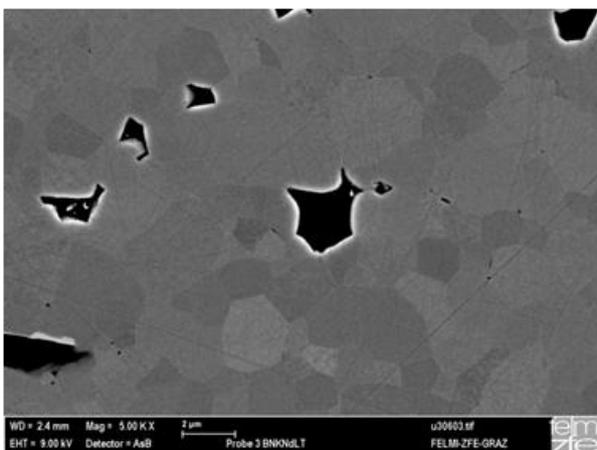


Abb. 75: Gefüge von Nd auf K BN15KLT

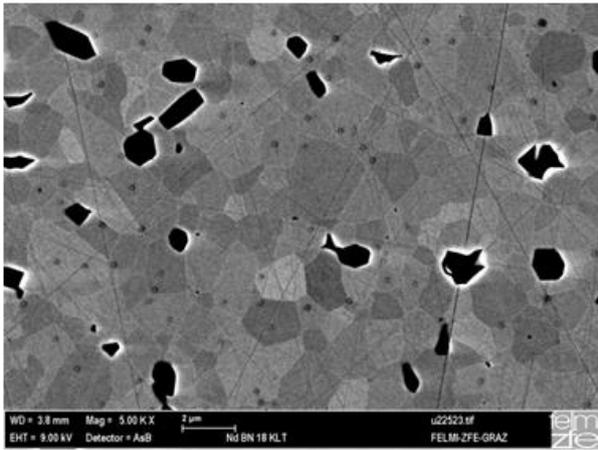


Abb. 76: Gefüge von NdBN18KLT

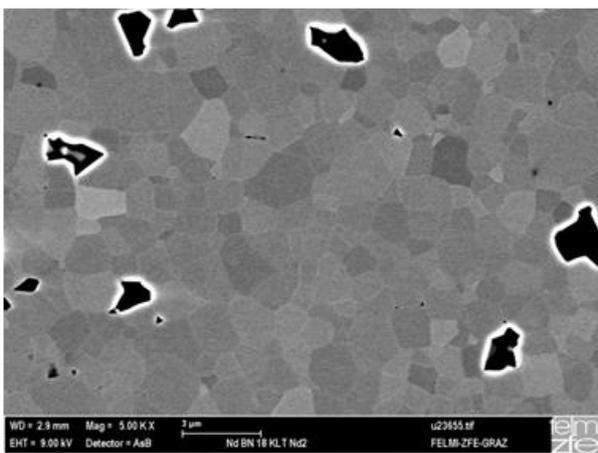
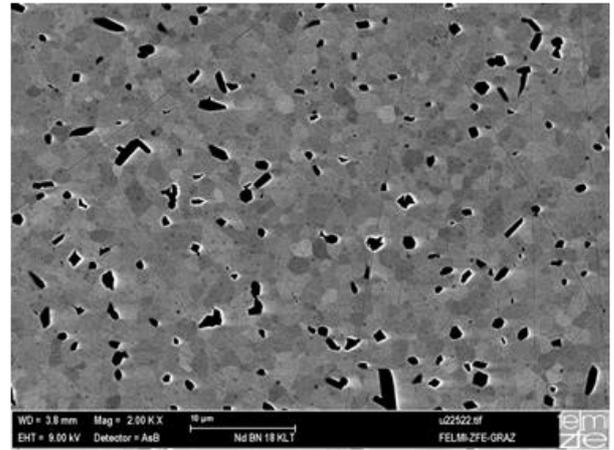


Abb. 77: Gefüge von NdBN18KLT Nd2

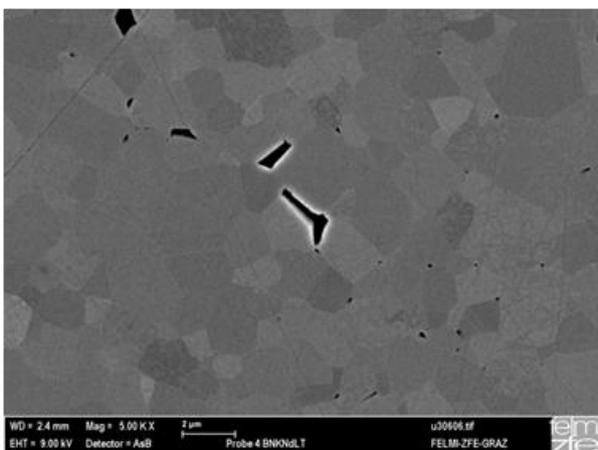
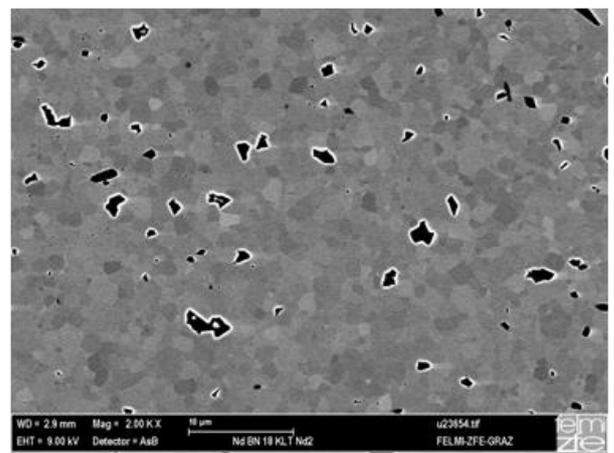
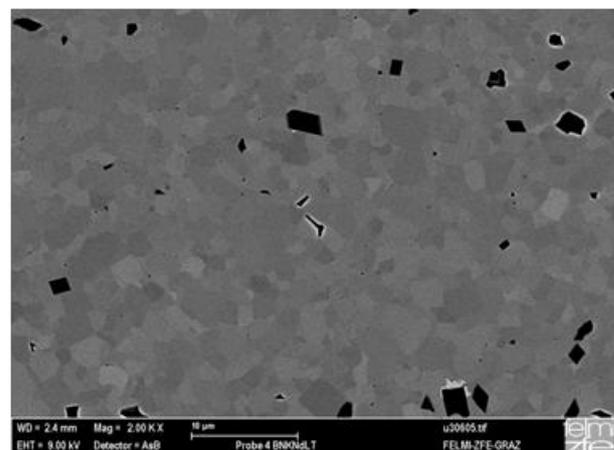


Abb. 78: Gefüge von Nd auf K BN18KLT



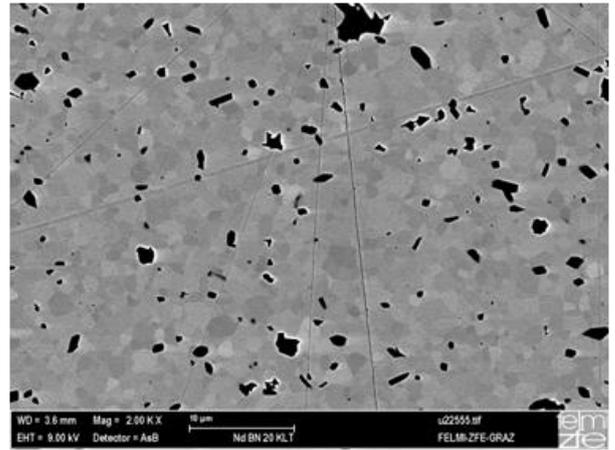
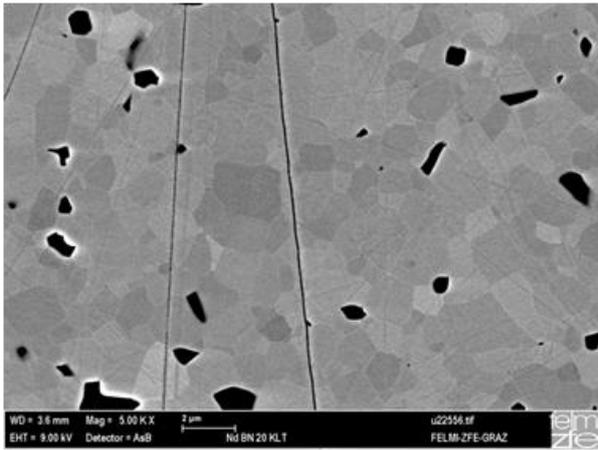


Abb. 79: Gefüge von NdBN20KLT

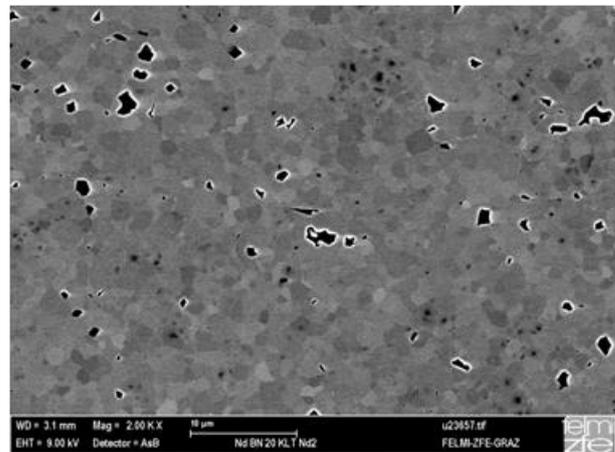
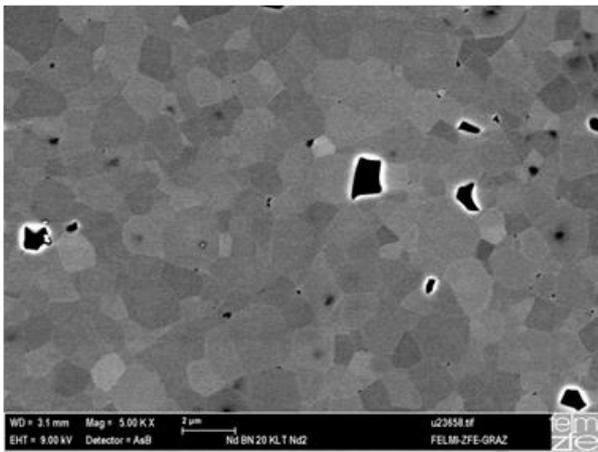


Abb. 80: Gefüge von NdBN20KLT Nd2

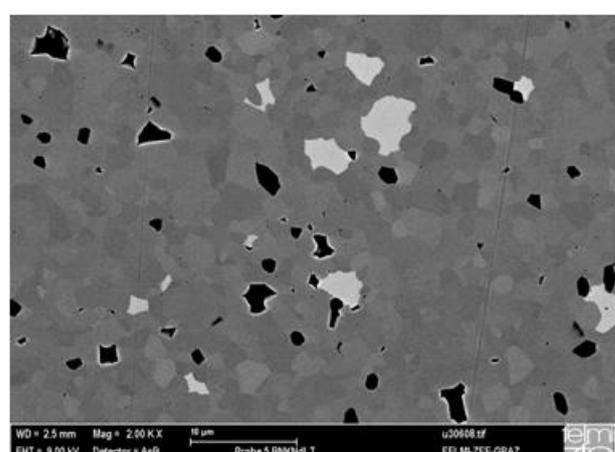
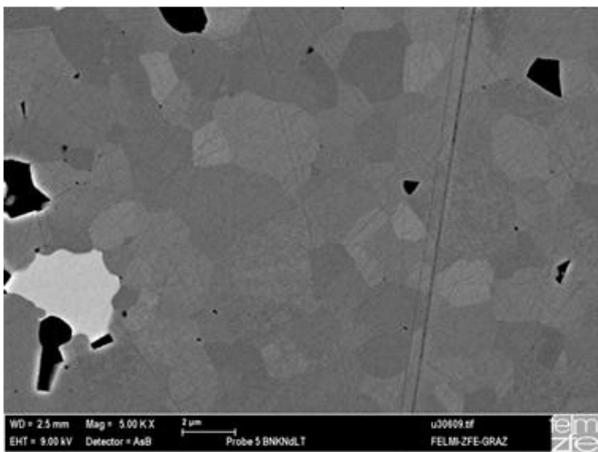


Abb. 81: Gefüge von Nd auf K BN20KLT

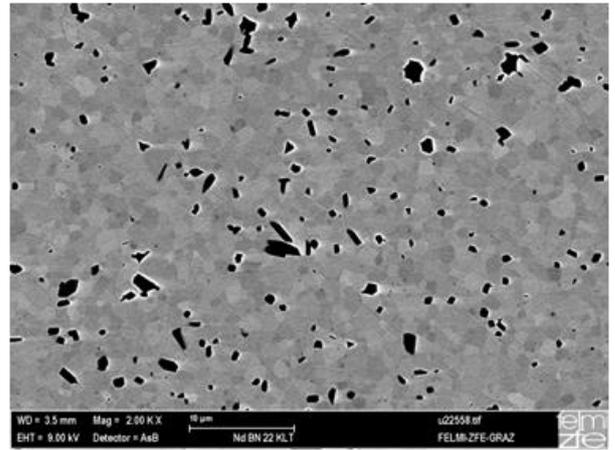
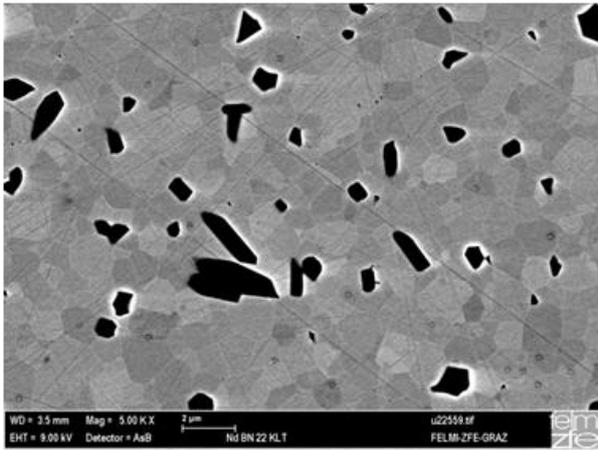


Abb. 82: Gefüge von NdBN22KLT

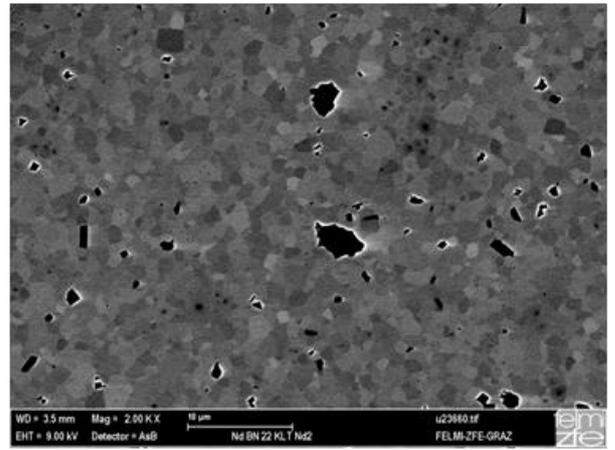
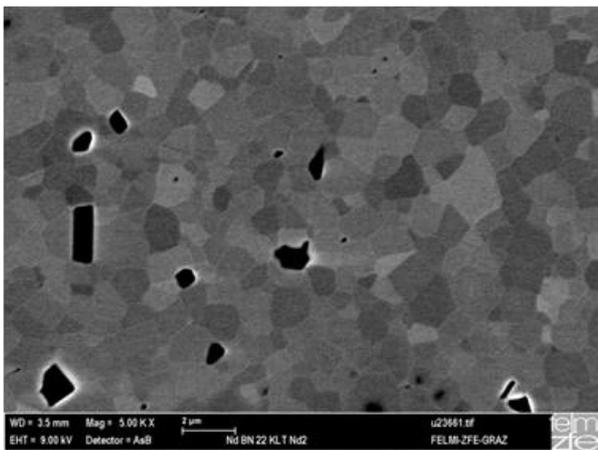


Abb. 83: Gefüge von NdBN22KLT Nd2

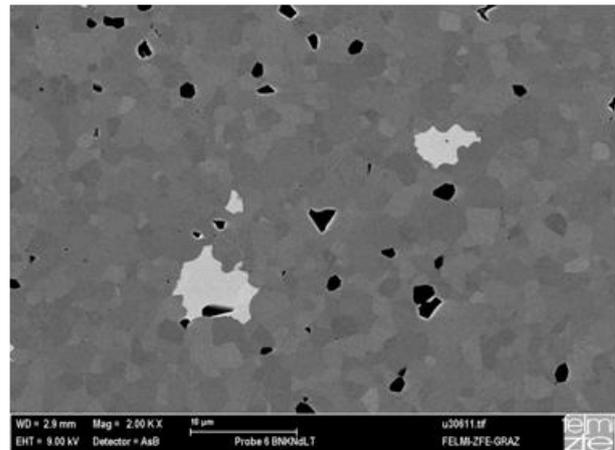
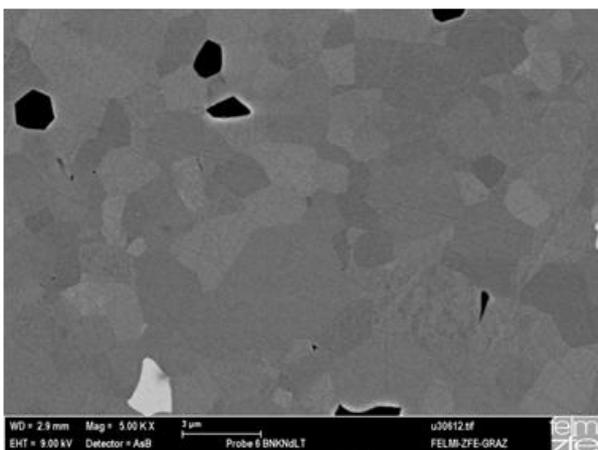


Abb. 84: Gefüge von Nd auf K BN22KLT

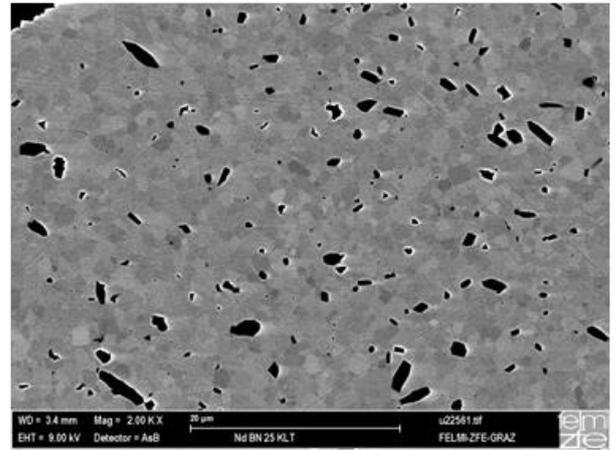
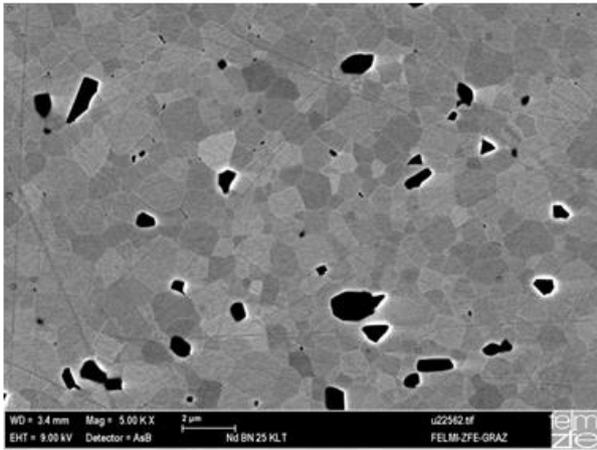


Abb. 85: Gefüge von NdBN25KLT

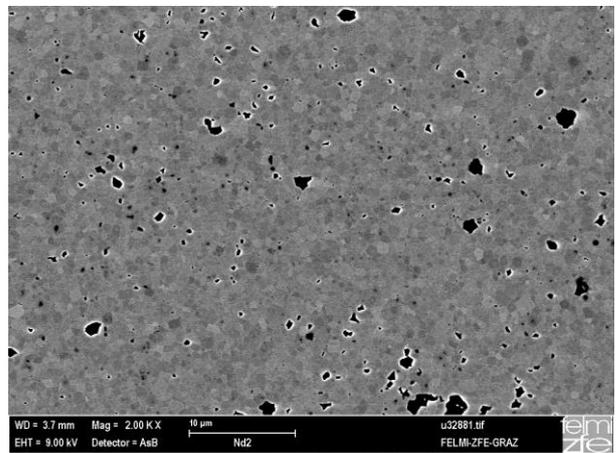
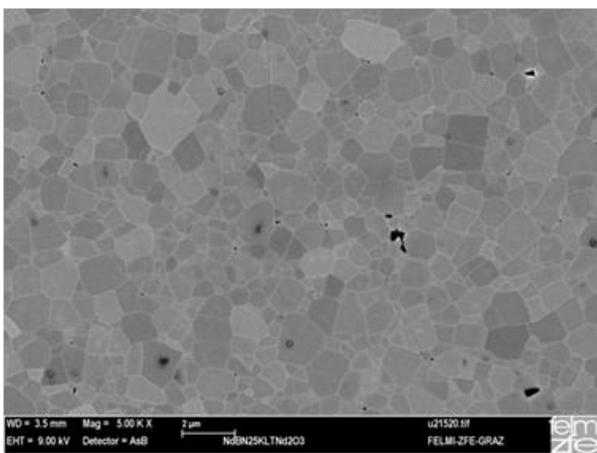


Abb. 86: Gefüge von NdBN25KLT Nd2

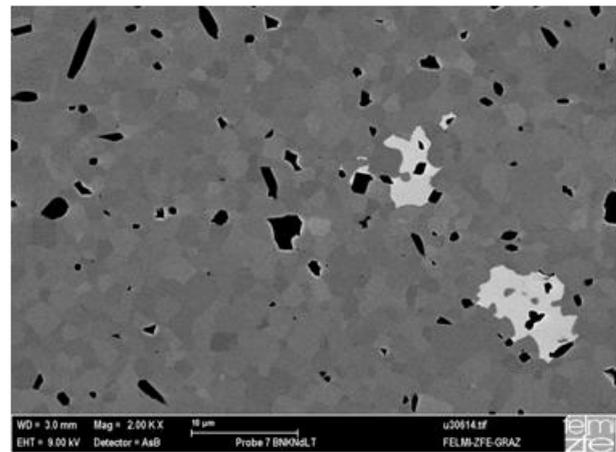
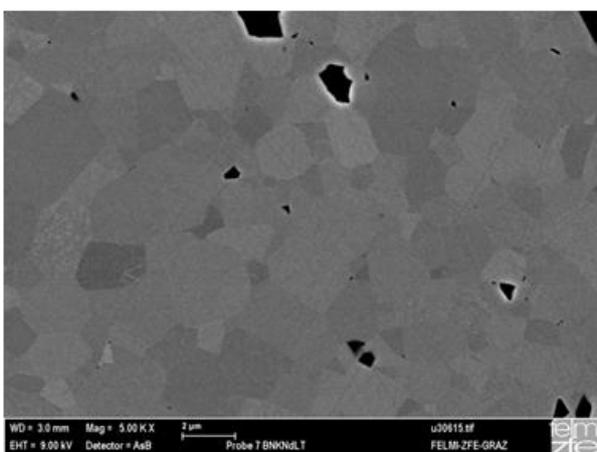


Abb. 87: Gefüge von Nd auf K BN25KLT

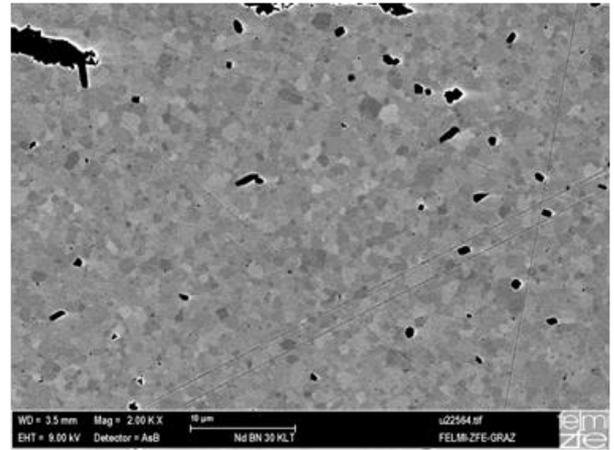
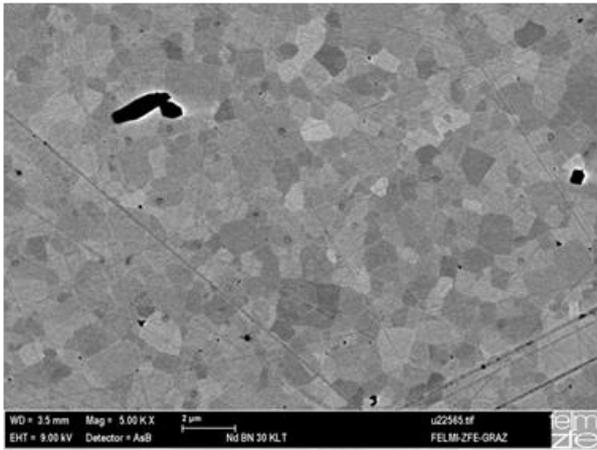


Abb. 88: Gefüge von NdBN30KLT

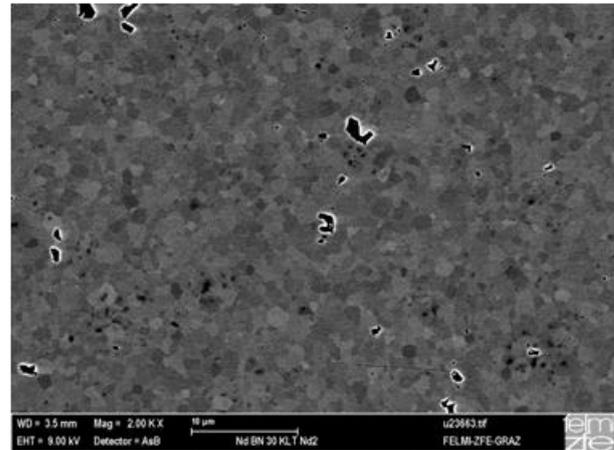
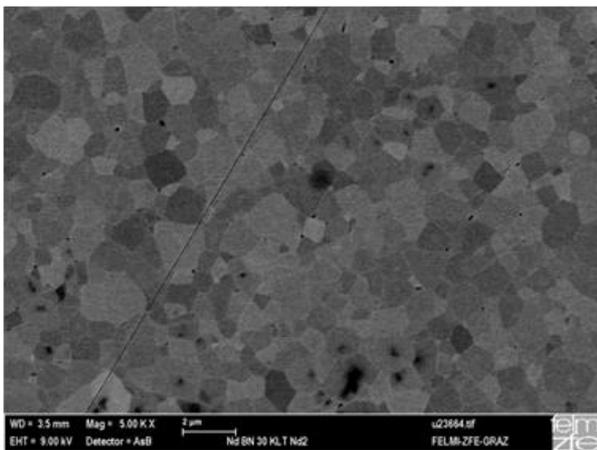


Abb. 89: Gefüge von NdBN30KLT Nd2

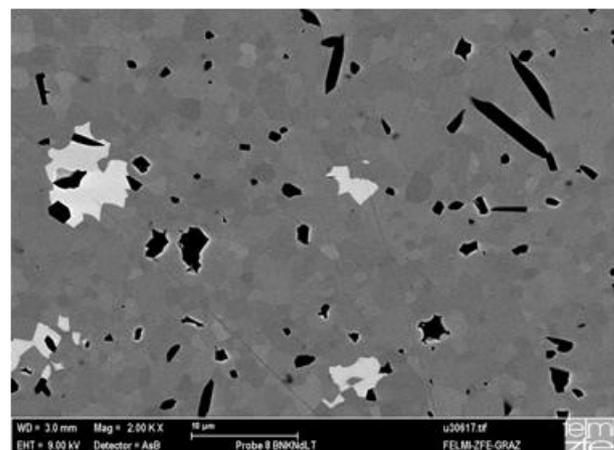
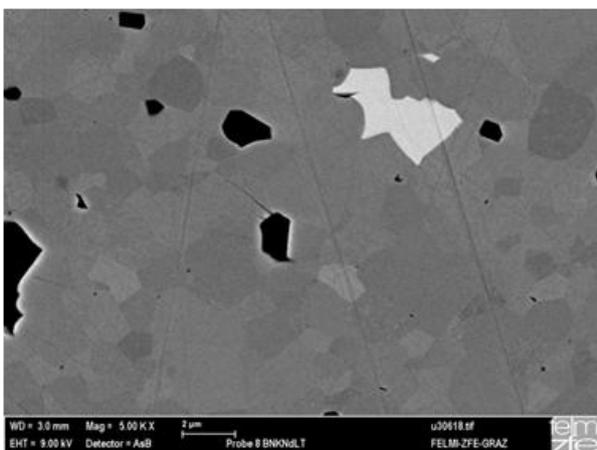


Abb. 90: Gefüge von Nd auf K BN30KLT

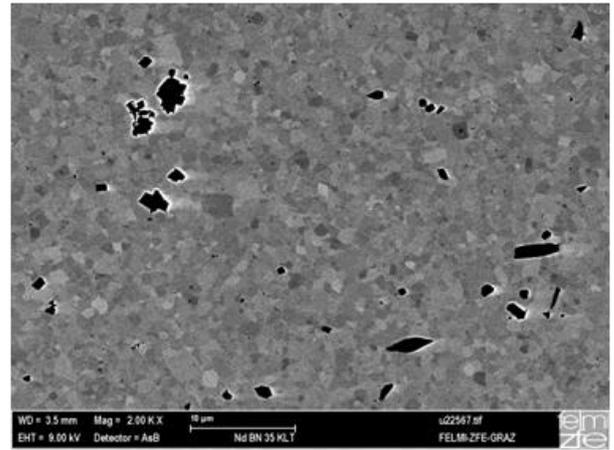
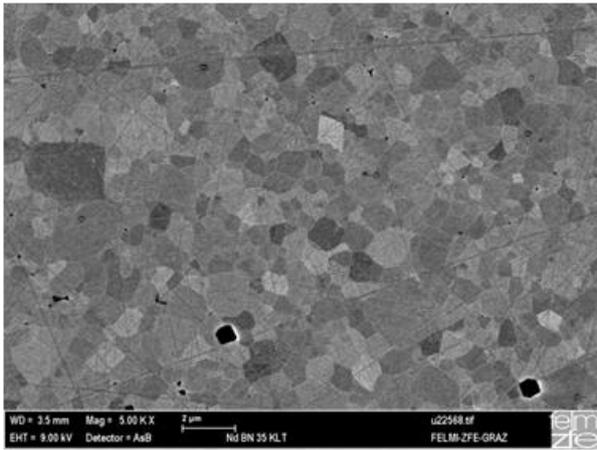


Abb. 91: Gefüge von NdBN35KLT

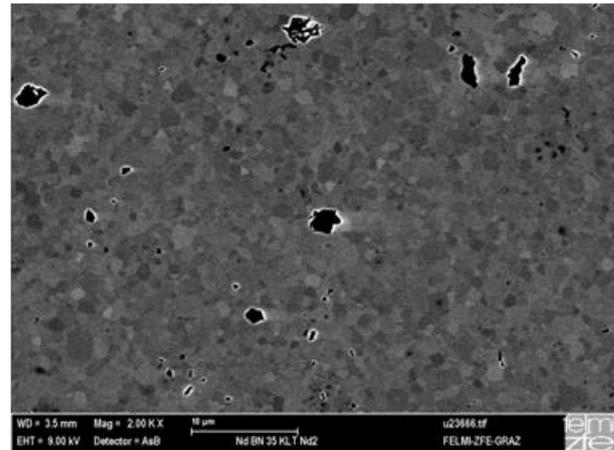
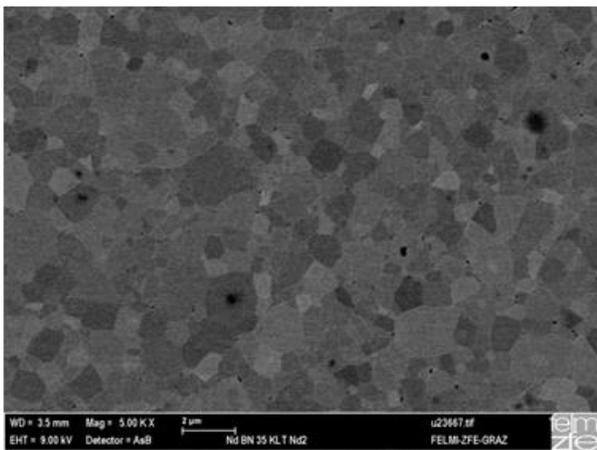


Abb. 92: Gefüge von NdBN35KLT Nd2

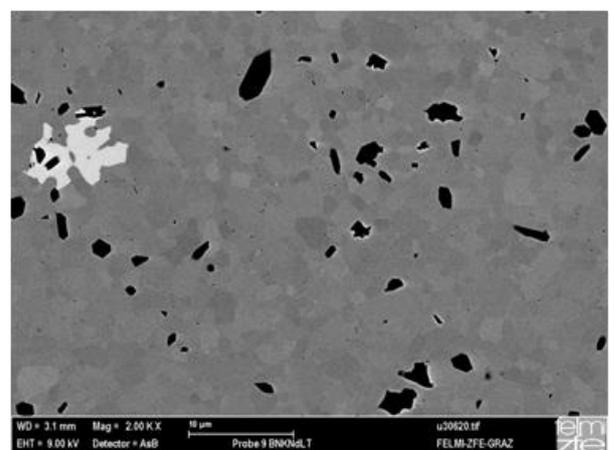
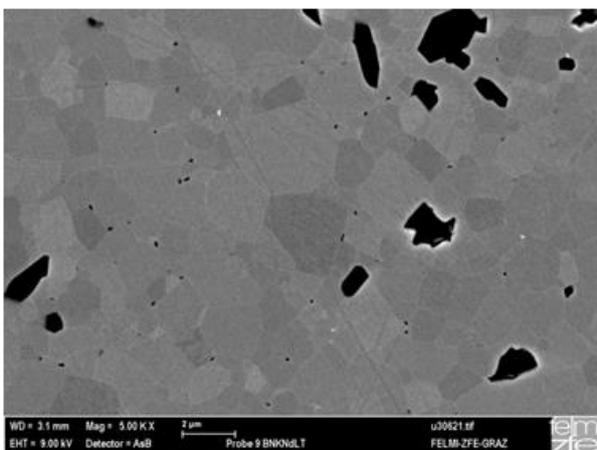


Abb. 93: Gefüge von Nd auf K BN35KLT

Die REM-Bilder zeigen, dass die Korngröße mit steigendem Kaliumgehalt (von 2-3 μm für $x = 5$ bis 0,5-1,0 μm für $x = 35$) abnimmt. Bei der Nd-Dotierung auf dem Bismutplatz (Serie 1) treten Sekundärphasen, wie sie in Kapitel 6.3 beschrieben wurden, auf. Die nachträgliche Nd-Zugabe nach dem Umsatz (Serie 2) führt für fast alle Zusammensetzungen zu einem einphasigen Gefüge, wie ebenfalls bereits in Kapitel 6.3 beschrieben. Die Nd-Einwaage auf dem Kaliumplatz mit zusätzlichem Kaliumüberschuss (Serie 3) führt sowohl zu Kaliumpoly-titanatausscheidungen als auch zu Bismut-reichen Ausscheidungen. Offensichtlich wird das Neodym bevorzugt – da auch dreiwertig – auf dem Bi-Platz ins Gitter eingebaut und nicht auf dem Kaliumplatz, was folglich zu Bismutausscheidungen führt. Der eingewogene Kaliumüberschuss war daher nicht ausreichend, um die Stöchiometrie zu erhalten und Bildung von Kaliumpoly-titanatausscheidungen zu unterbinden. Das bedeutet, dass sich 3-wertige Ionen nur dann am 1-wertigen Alkaliplatz ins Gitter einbauen lassen, wenn diese Gitterplätze als Leerstellen vorliegen. Somit kann eine Nd-Dotierung zur Erzeugung von Alkalileerstellen nur nachträglich (nach dem Umsatz) erfolgen. Burton et al.^[33] fanden in einer theoretischen Untersuchung, bei der verschiedene Permutationen der Atom-anordnungen in reinem BNT durchgeführt wurden, ein Energieminimum für eine geordnete Struktur von kreuzweisen Reihen von Bi- und Na-Kationen.

In den folgenden Abbildungen ist der Verlauf der Polarisationskurven für die Varianten 1.) und 2.) abgebildet.

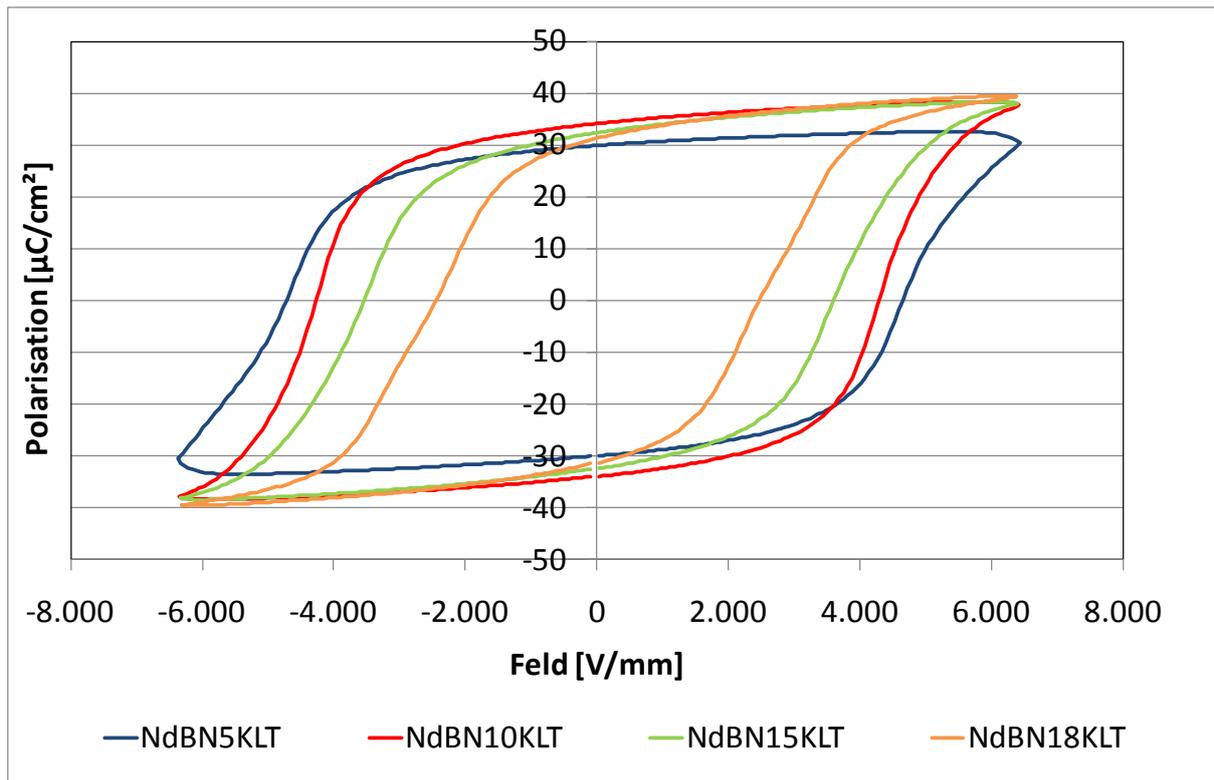


Abb. 94: Polarisationskurven für NdBN5KLT, NdBN10KLT, NdBN15KLT und NdBN18KLT

In Abb. 94 sind die Polarisationskurven für die Zusammensetzungen NdBN5KLT, NdBN10KLT, NdBN15KLT und NdBN18KLT (Serie 1) dargestellt. Sie zeigen deutlich ferroelektrisches Verhalten mit Koerzitivfeldstärken von 2,5 bis 4,6 kV/mm und eine remanente Polarisation über 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Die selben Zusammensetzungen, aber mit Nd-Dotierung nach dem Umsatz (Serie 2), zeigen bereits eine verringerte remanente Polarisationen mit Werten deutlich unter 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Kurvenformen beginnen sich schon in Richtung antiferroelektrisches Verhalten zu ändern (siehe Abb. 95).

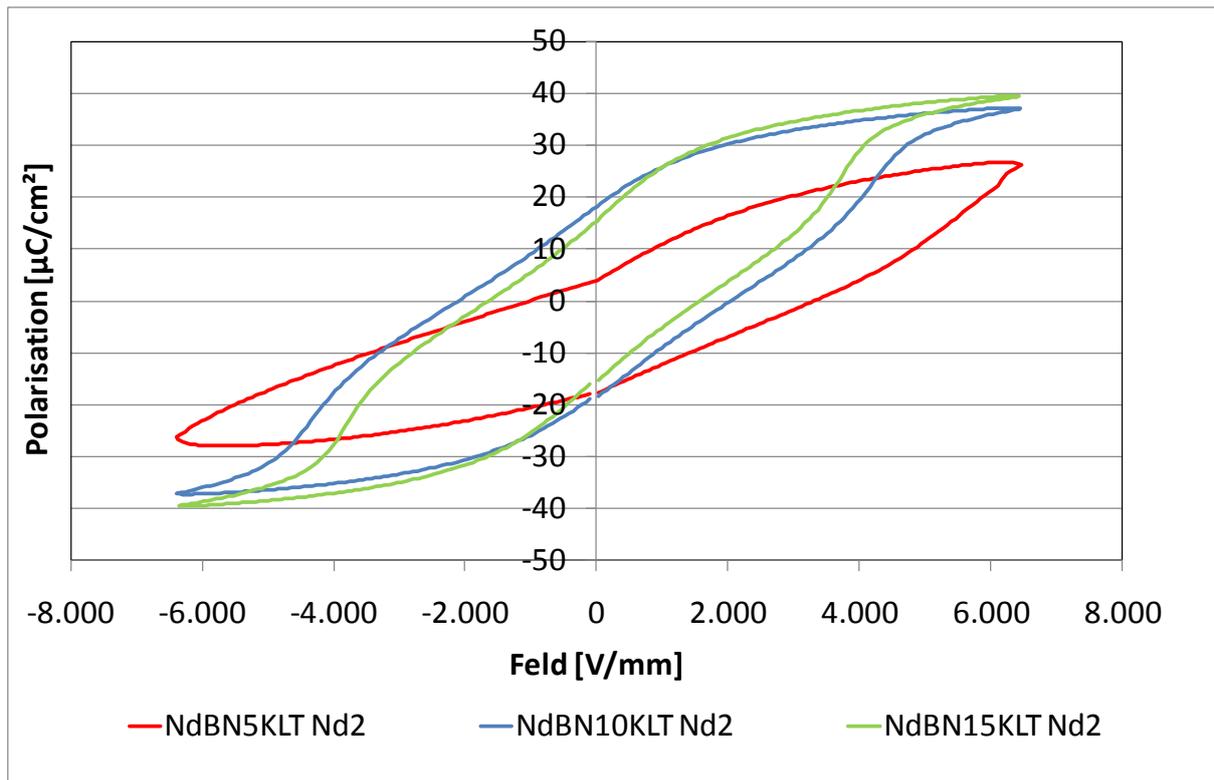


Abb. 95: Polarisationskurven für NdBN5KLT Nd2, NdBN10KLT Nd2 und NdBN15KLT Nd2

Die in Abb. 96 gezeigten Polarisationskurven für die Zusammensetzungen NdBN20KLT, NdBN22KLT und NdBN25KLT (Serie 1) zeigen bereits den Übergang zum antiferroelektrischen Verhalten. Für die Zusammensetzungen NdBN22KLT und NdBN25KLT liegt die remanente Polarisation unter $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Für die Zusammensetzung NdBN20KLT mit der Nd-Dotierung nach dem Umsatz (Serie 2) ergibt sich dazu im Vergleich nur mehr eine remanente Polarisation von ca. $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (siehe Abb. 97).

Aus diesen Daten lässt sich ein eindeutiger Trend für die Absenkung der Depolarisationstemperatur durch die Bildung von Alkali-Leerstellen herleiten, was die Schlussfolgerungen in Kapitel 6.3 (p 87) bestätigt.

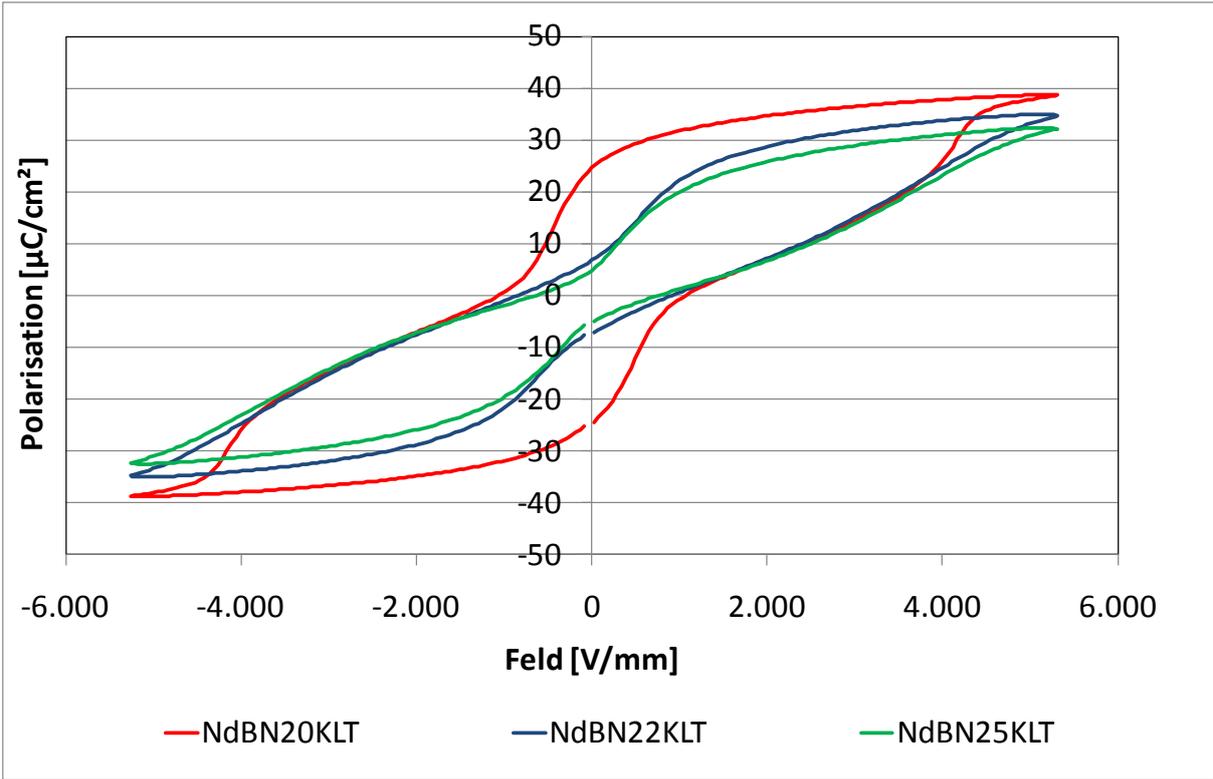


Abb. 96: Polarisationskurven für NdBN20KLT, NdBN22KLT und NdBN25KLT

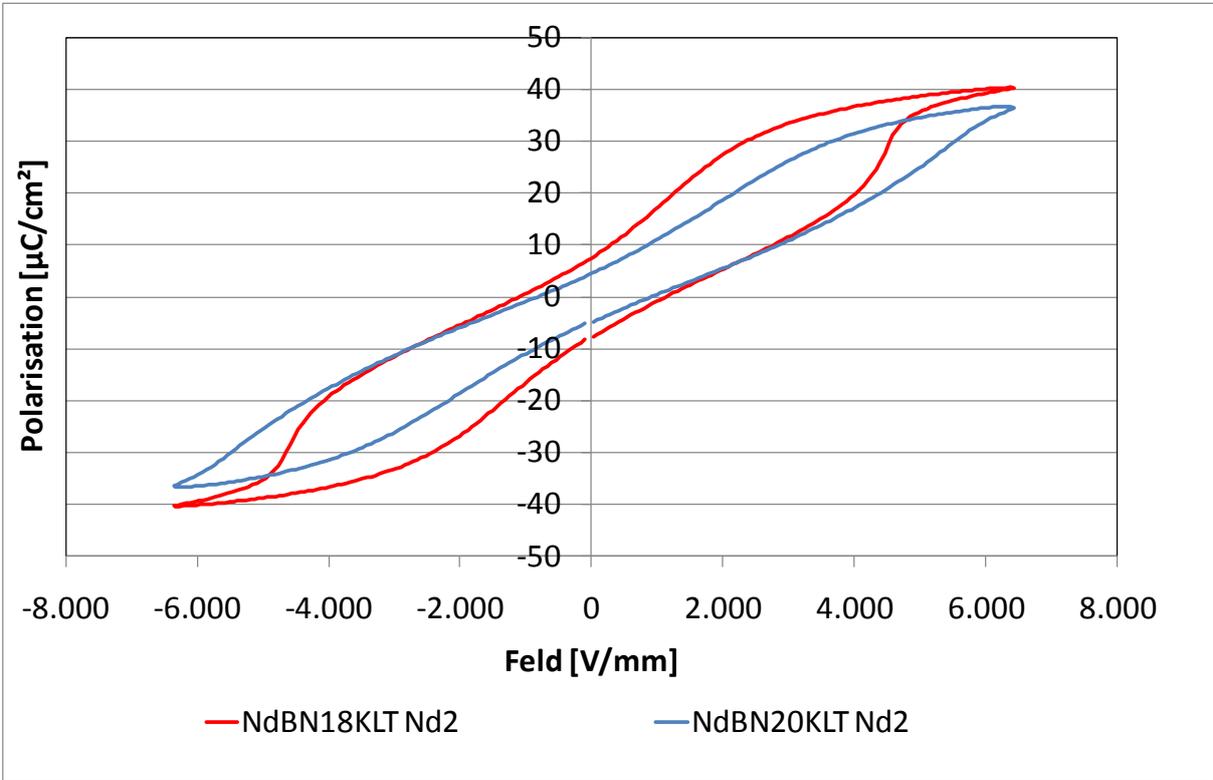


Abb. 97: Polarisationskurven für NdBN18KLT Nd2 und NdBN20KLT Nd2

Den größten Effekt bezüglich der Verschiebung der Depolarisationstemperatur T_d erzielt man durch die Nd-Zugabe zu den Zusammensetzungen NdBN30KLT und NdBN35KLT nach dem Umsatz (siehe Abb. 98 und 99). Eine Erklärung dafür findet man in den REM-Bildern der beiden Proben. Die beiden Zusammensetzungen weisen bereits ohne nachträgliche Nd-Dotierung nur sehr wenig Polytitanatausscheidungen auf, d. h., dass es nur einen geringen Abdampf von Kalium gegeben hat und deshalb auch weniger Leerstellen vorhanden sind. Durch die Nd-Dotierung nach dem Umsatz entstehen jedoch gleich viele Kationenleerstellen wie in den anderen Ansätzen, aber ohne Sauerstoffleerstellen. Dadurch ist die Differenz der Leerstellen (ohne und mit nachträglicher Nd-Dotierung) bei diesen Ansätzen am größten.

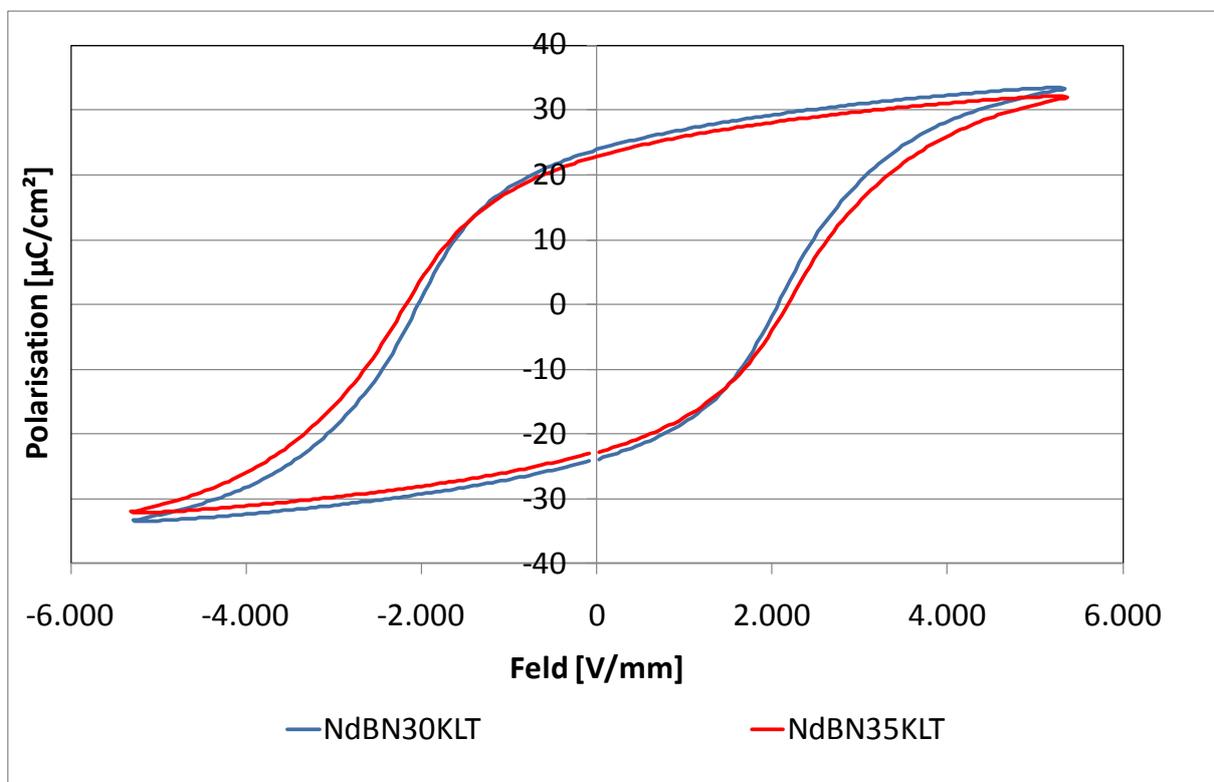


Abb. 98: Polarisationskurven für NdBN30KLT und NdBN35KLT

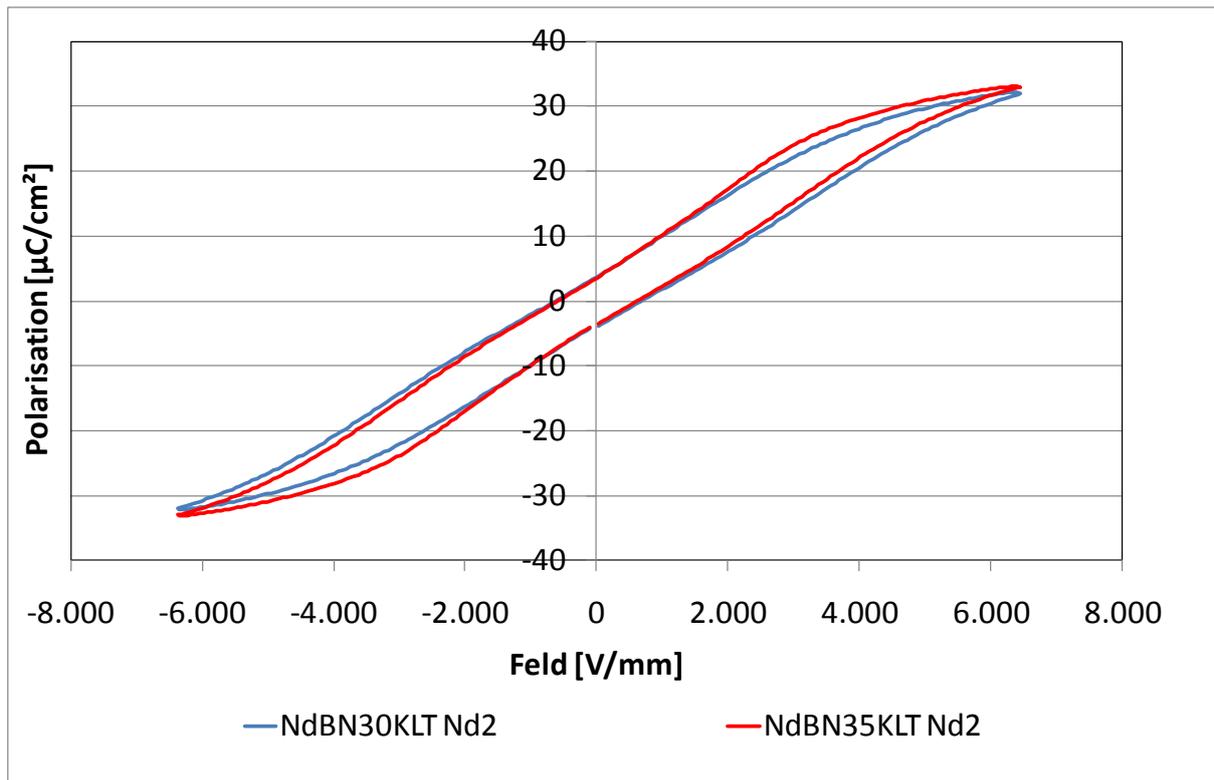


Abb. 99: Polarisationskurven für NdBN30KLT Nd2 und NdBN35KLT Nd2

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es von entscheidender Bedeutung ist, auf welche Art die Dotierung durchgeführt wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass es eine Grundordnung der 1-wertigen und 3-wertigen Kationen in Bismut-Alkali-Titanat-basierten Systemen gibt^[33], die nicht beliebig beeinflusst werden kann. Aus diesem Grund müssen alle Literaturdaten einer kritischen Prüfung bezüglich Art und Durchführung der Dotierung unterzogen werden. Vor allem, wenn auf die Darstellung von Gefügeaufnahmen verzichtet wurde.

Die in dieser Versuchsserie gewonnen Erkenntnisse wurden bei der Materialauswahl für die Herstellung von Vielschicht-Probekörpern angewendet.

6.5 Vielschichtbauteil wasserbasiert

Um die erarbeiteten Konzepte auf Praxistauglichkeit zu prüfen wurden Vielschichtbauteile hergestellt. Neben der technischen Umsetzbarkeit ist auch eine kostengünstige Fertigung von großer Bedeutung. In ihrer Diplomarbeit hat A. Aldrian^[34] gezeigt, dass die Pulverherstellung der Bismut-Alkali-Titanate auch wasserbasiert möglich ist. Schütz et al.^[35] haben nachgewiesen, dass eine Reaktion des Bismuts mit Palladium nur stattfindet, wenn freies Bismut während des Sinterprozesses verfügbar ist. Da dies jedoch nicht der Fall ist, können Silber/Palladium-Legierungen als Innenelektrodenmaterialien verwendet werden.

Die gewählte Zusammensetzung war $[\text{Bi}_{0,49}\text{Nd}_{0,01}\text{Na}_{0,335}\text{K}_{0,125}\text{Li}_{0,04}]\text{TiO}_3 + 2\text{mol}\% \text{Nd}$ (NdBN25KLT Nd2), da sie die tiefste Depolarisationstemperatur aufweist und die Scheibenprobekörper phasenrein waren.

Der Aufbau bestand aus 50 mit Silber-Palladium Paste bedruckten Folien zwischen jeweils 25 unbedruckten Deckfolien. Die Außenabmessungen waren 7 mm x 7 mm x 2 mm und die aktive Fläche war 6 mm x 7 mm. Abb. 100 zeigt das mit Außenelektroden versehene Bauteil.

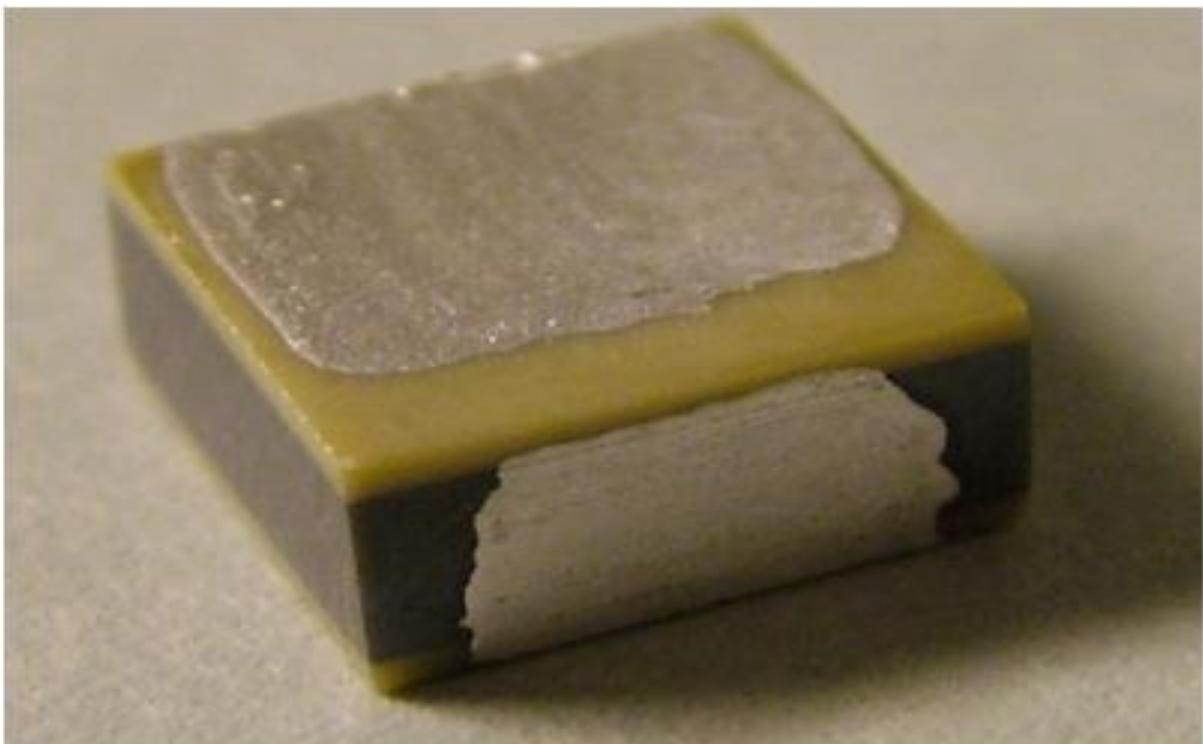


Abb. 100: Vielschichtprobekörper aus wasserbasierter Herstellungsrute

Wie in Abb. 101 zu erkennen, hat keine unerwünschte Reaktion der Innenelektroden mit der Keramik stattgefunden, die zu Delaminationen führen würde.

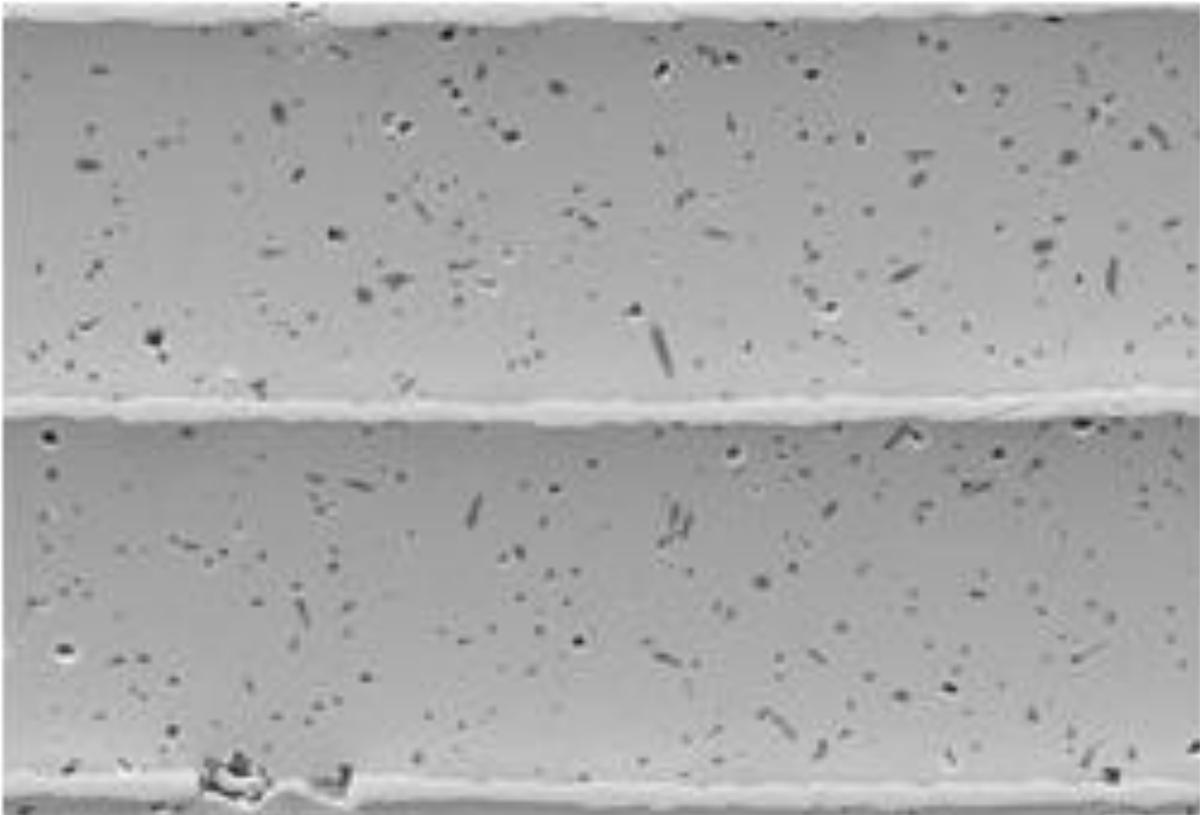


Abb. 101: REM-Bild des Vielschichtprobekörpers mit Innenelektroden

In Abb. 102 ist der temperaturabhängige Verlauf der Permittivität und des Verlustfaktors dargestellt.

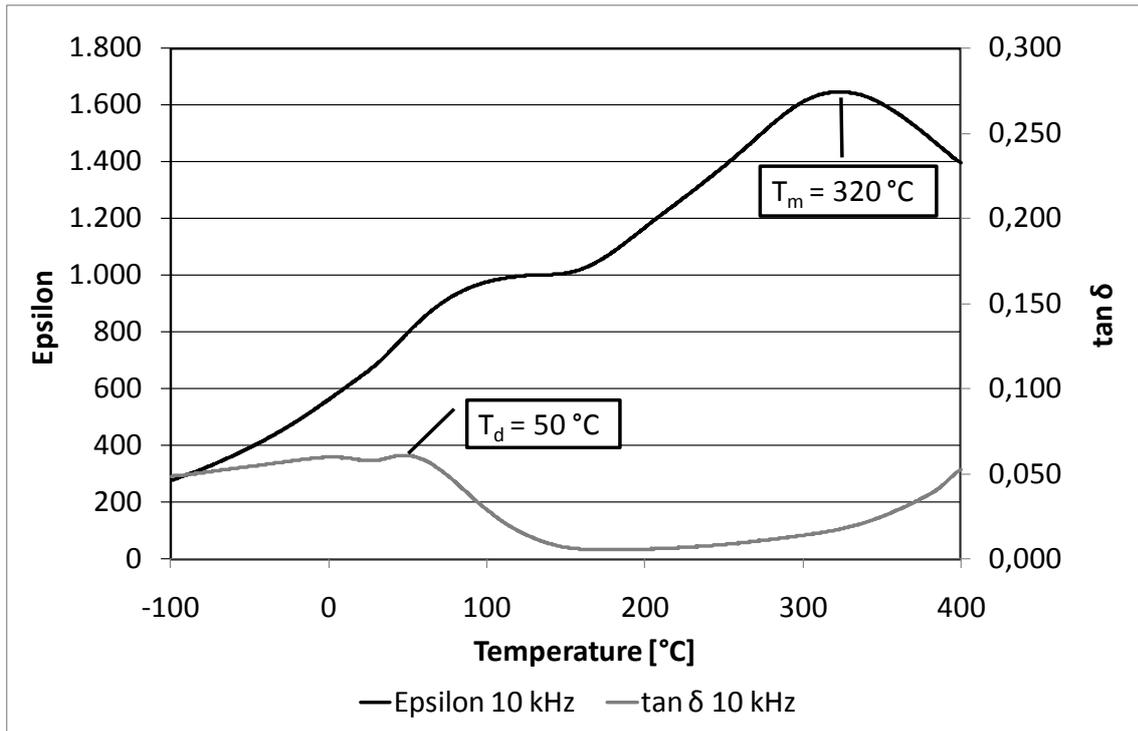


Abb. 102: Permittivität und Verlustfaktor des Vielschichtprobekörpers über der Temperatur

Der Vielschichtprobekörper zeigt geringe remanente Polarisation und keine remanente Dehnung (siehe Abb. 103). Die Auslenkung des Vielschichtprobekörpers beträgt 0,2 % bezogen auf die aktive Schicht.

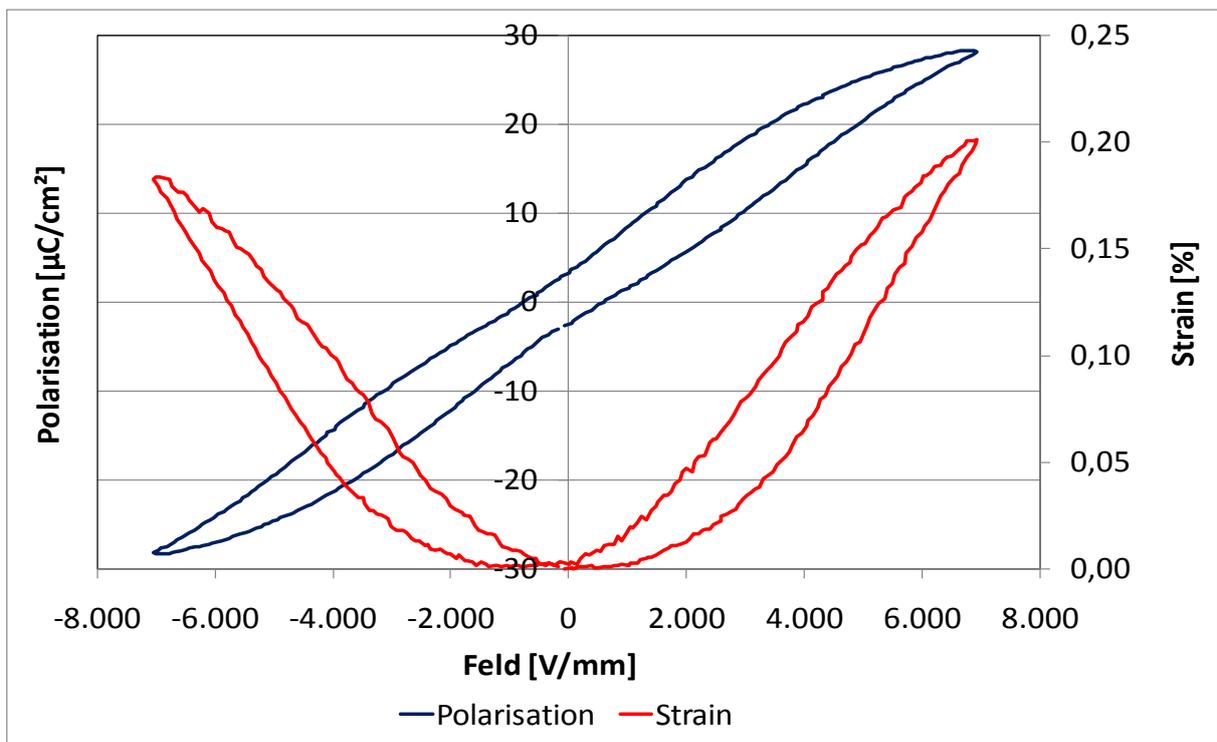


Abb. 103: Polarisations- und Dehnungskurven des Vielschichtprobekörpers

Die Temperaturabhängigkeit der Dehnung ist in Abb. 104 dargestellt. Die durchschnittliche Auslenkung beträgt 0,19 % mit einer Toleranz von +/- 10 % über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150 °C.

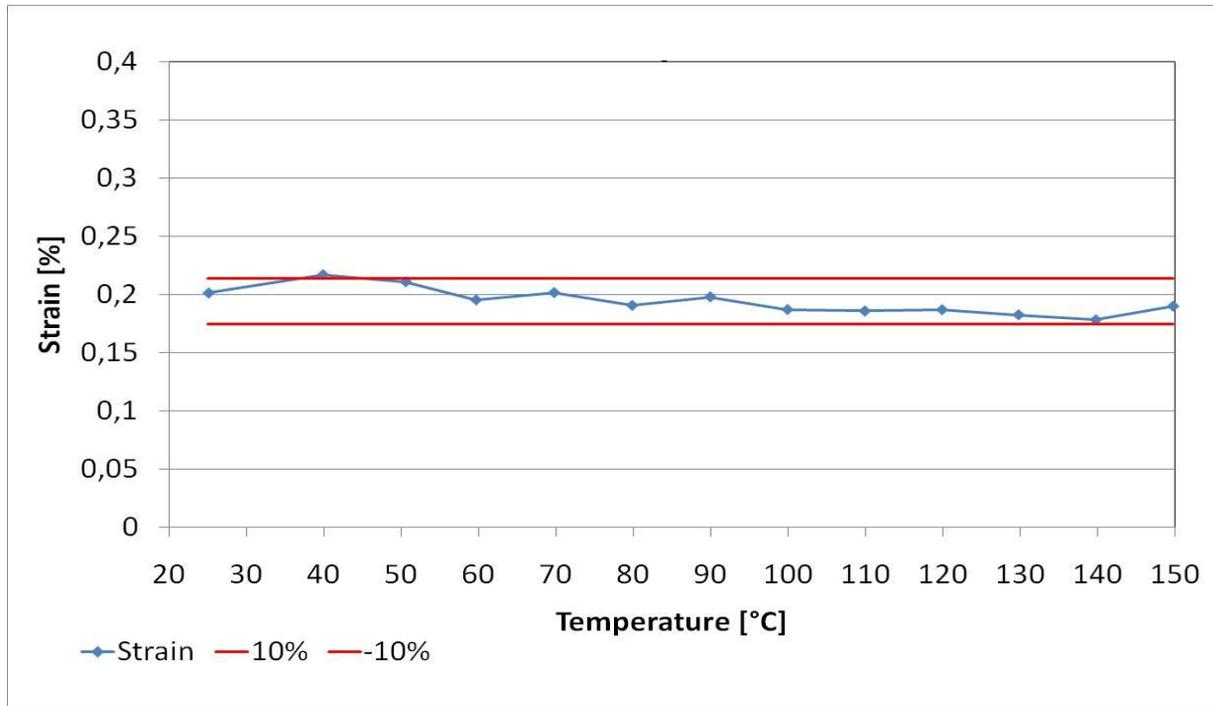


Abb. 104: Temperaturverlauf der Auslenkung

Diese Ergebnisse wurden von uns unter “BNT-based multilayer device with large and temperature independent strain made by a water-based preparation process” publiziert^[36].

6.6 Vielschichtbauteil mit reduzierter Sintertemperatur

Ein erheblicher Kostenfaktor bei der Herstellung von Vielschichtprobekörpern ist der Edelmetallgehalt der Innenelektroden (der Palladiumpreis ist 20-mal höher als der von Silber). Da der Palladiumgehalt in Silber/Palladiumlegierungen mit steigender Sintertemperatur erhöht werden muss, sind bei Keramikentwicklungen die Bestrebungen groß, die Sintertemperatur so tief wie möglich zu halten. Aus diesem Grund wurde versucht mit einer Erhöhung des Lithiumgehalts eine Sintertemperatur von 1000 °C zu erreichen. Die gewählte Zusammensetzung war:



Nach dem Umsatz wurden wieder 2 % Nd zudosiert. Abb. 105 und 106 zeigen die REM-Bilder dieser Zusammensetzung.

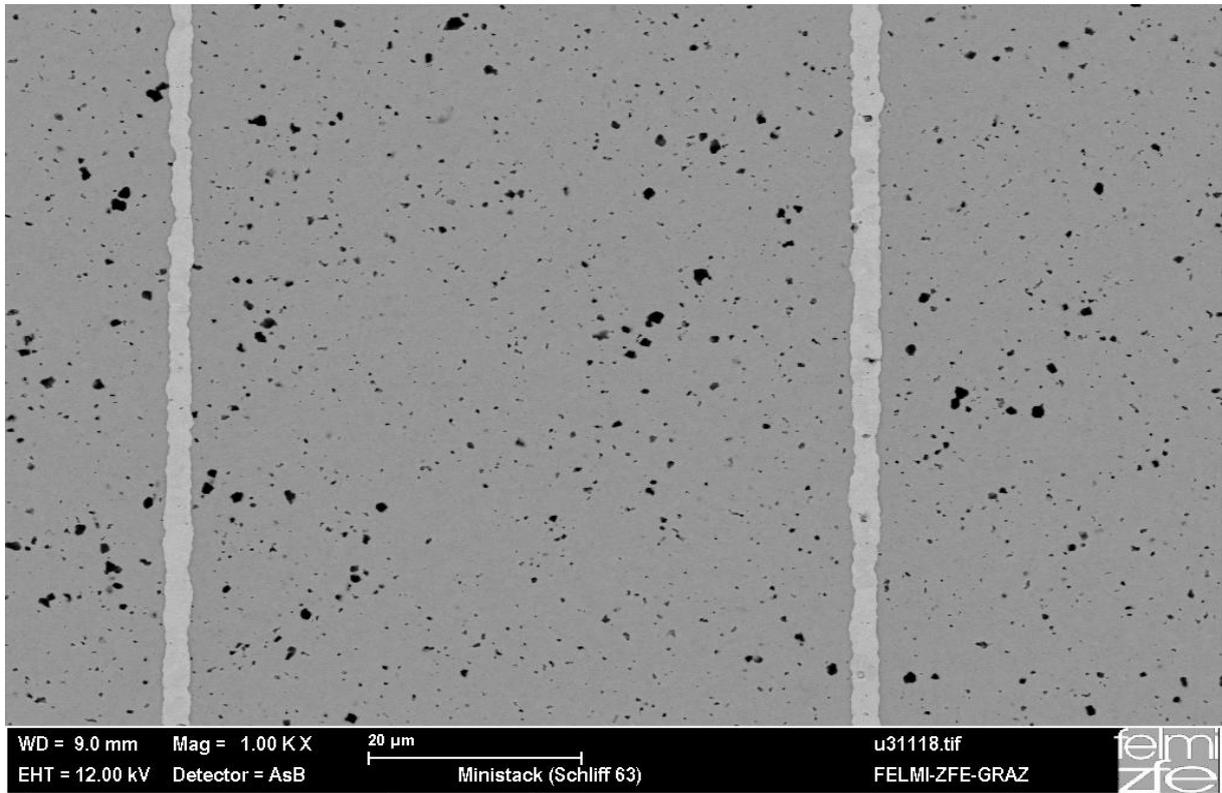


Abb. 105: REM-Bild des Vielschichtprobekörpers mit reduzierter Sintertemperatur

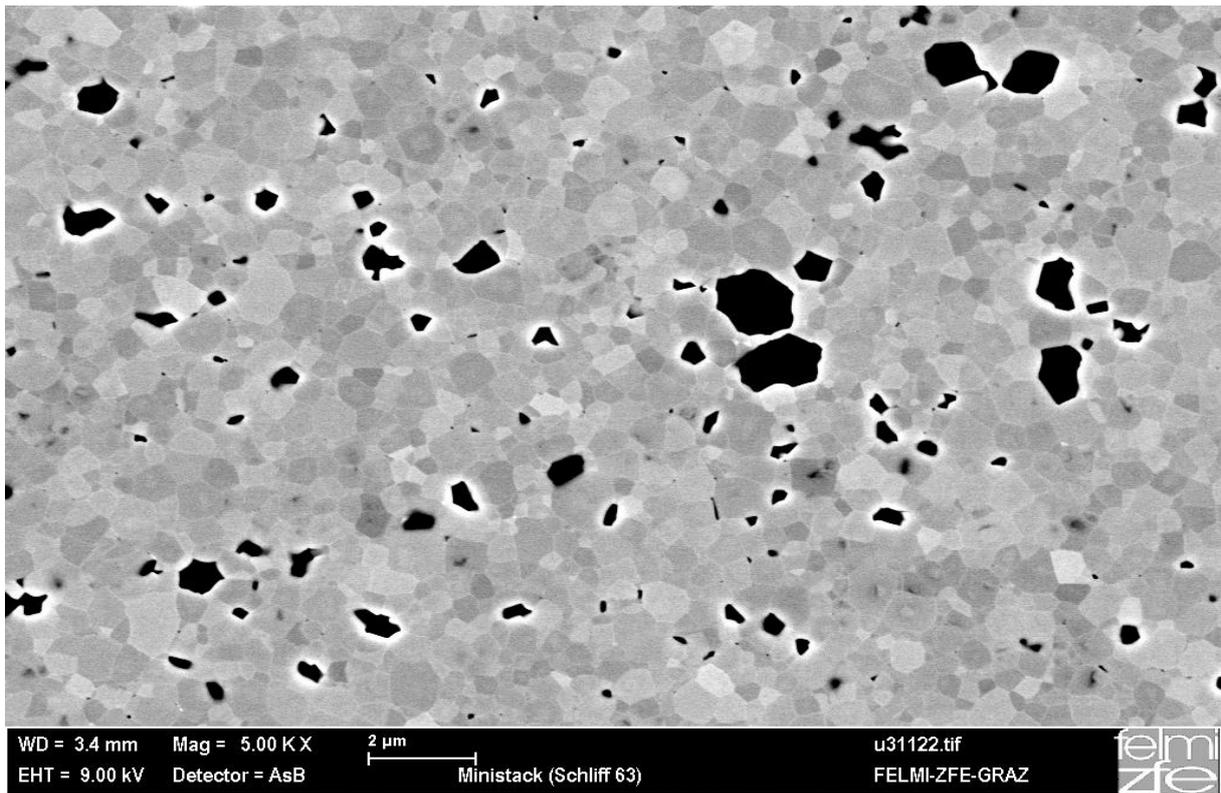


Abb. 106: REM-Bild des Vielschichtprobekörpers mit reduzierter Sintertemperatur

Abb. 107 zeigt einen ähnlichen Verlauf der Permittivität und des Verlustfaktors über die Temperatur wie die Zusammensetzung mit weniger Lithium. Die Polarisations- und Dehnungskurve des Vielschichtprobekörpers mit reduzierter Sintertemperatur ist in Abb. 108 dargestellt. Daraus resultiert – wie in Abb. 109 gezeigt – ein über die Temperatur konstante Auslenkung von 0,21 % mit einer Toleranz von +/- 10 %.

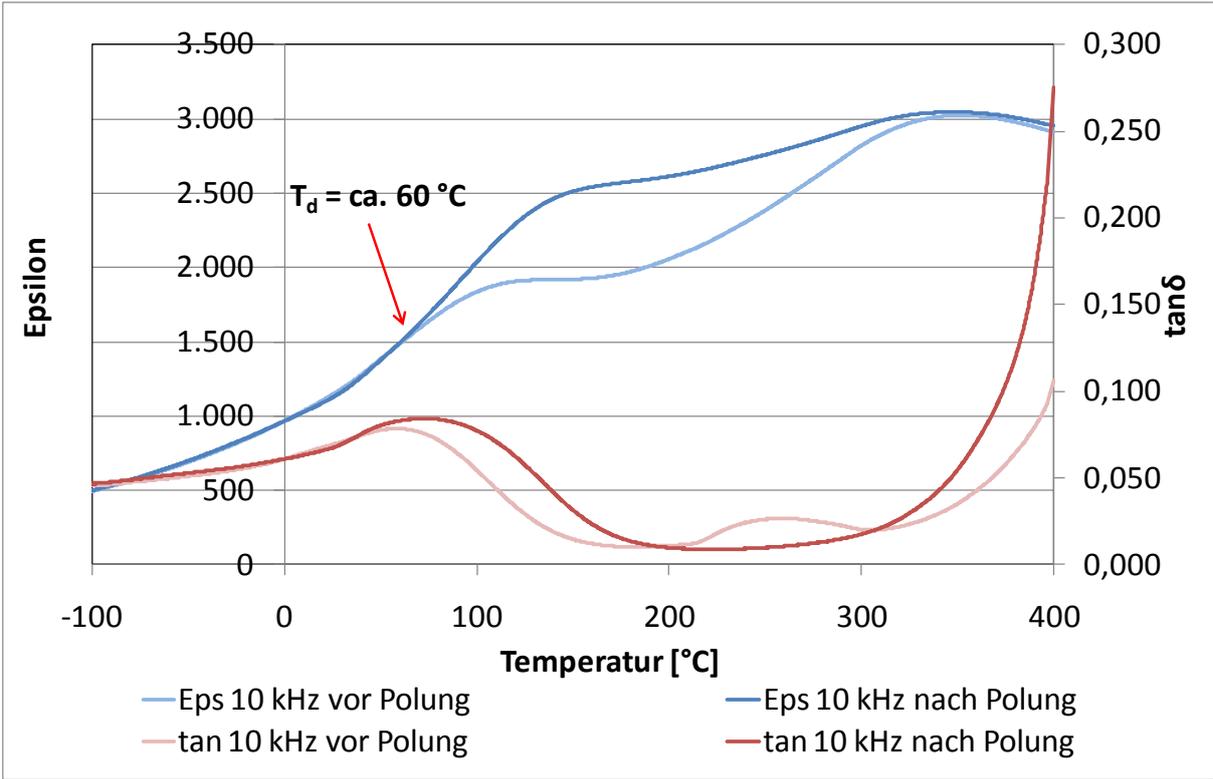


Abb. 107: Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für BN25K15LT Nd2

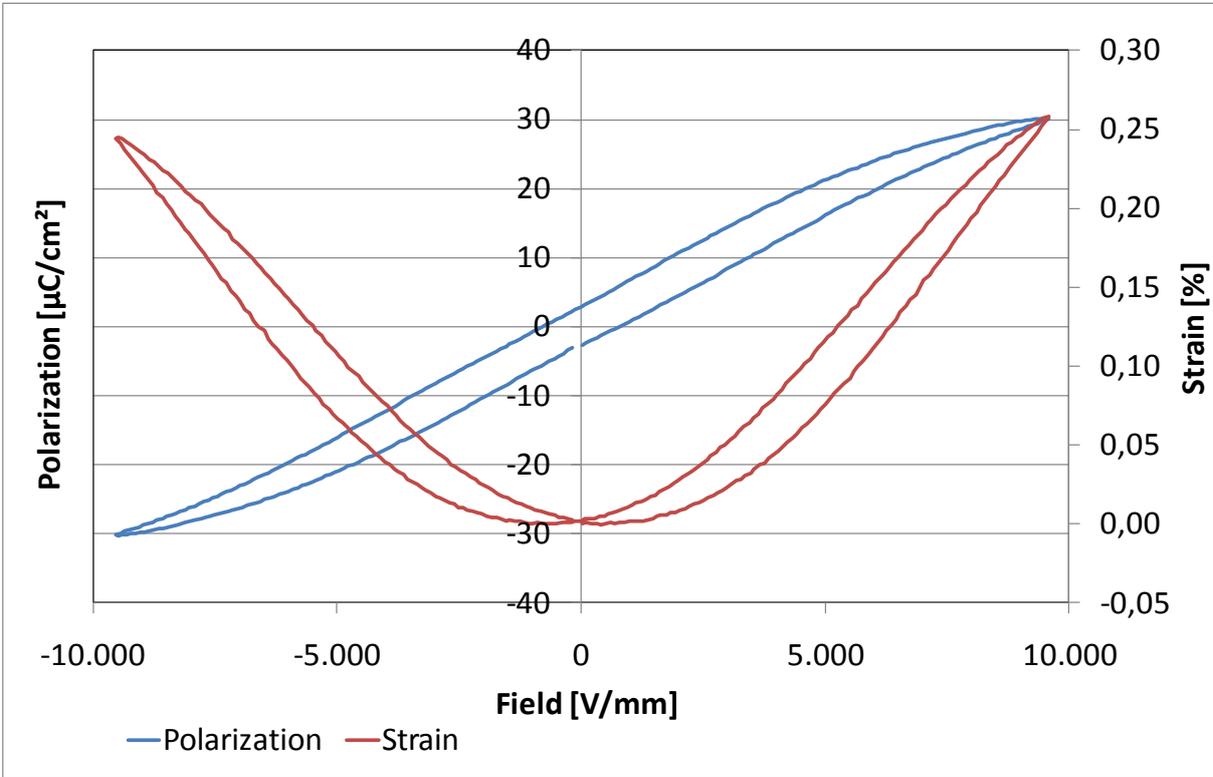


Abb. 108: Polarisations- und Dehnungskurven für BN25K15LT Nd2

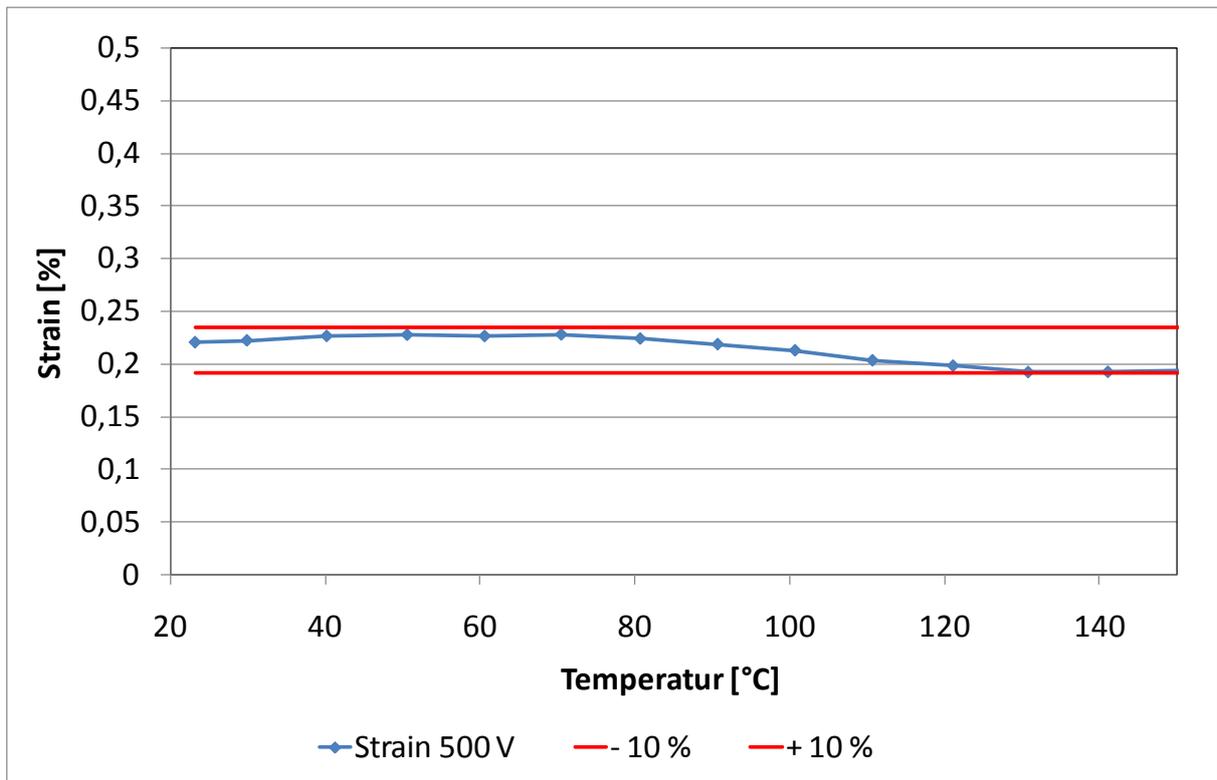


Abb. 109: Temperaturabhängigkeit der Auslenkung für BN25K15KLT Nd2

7 Zusammenfassung

Ziel der Doktorarbeit war die Untersuchung der Struktur- Eigenschaftsbeziehungen bleifreier piezoelektrischer Bismut-Alkali-Titanat-Keramiken für die Anwendung in Aktoren.

Es galt Konzepte zu finden, die einen Einsatz von bleifreien piezoelektrischen Keramiken möglich machen. Dazu mussten bleifreie Materialien durch Dotierung so modifiziert werden, dass vergleichbare Dehnungen mit einer reduzierten Temperaturabhängigkeit und geringen Verlusten erhalten wurden. Diese Materialien galt es dann auch an Funktionsmustern (Vielschichtprobekörpern) zu überprüfen.

Aufbauend auf dem Konzept der Arbeitsgruppe um Prof. Rödel in Darmstadt, hohe Dehnungen durch einen feldinduzierten Phasenübergang von antiferroelektrischer zu ferroelektrischer Phase zu erhalten, wurden Konzepte erarbeitet, wie diese hohe Dehnung mit reduzierter Temperaturabhängigkeit und geringen Verlusten zu realisieren ist.

Es wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit und die Verluste in der antiferroelektrischen Phase gering sind und dass sich an den Phasenübergängen Maxima ausbilden, die es zu vermeiden gilt. Die Vervollständigung des Phasendiagramm BNT-ST erbrachte diese wichtigen Erkenntnisse über die Art und Wirkung der Phasenübergänge. Weiters konnte gezeigt werden, dass die in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Verschiebung der Depolarisationstemperatur (T_d) und der Temperatur des Maximums der Permittivität (T_m) zur Verringerung der Temperaturabhängigkeit der Dehnung anwendbar sind.

Indem man durch Dotierung die Depolarisationstemperatur (T_d) zu tieferen und die Temperatur des Maximums der Permittivität (T_m) zu höheren Temperaturen verschiebt, gelingt es, die durch die Phasenübergänge verursachten Maxima der piezoelektrischen Eigenschaften aus dem für die Anwendung relevanten Temperaturbereich zu bringen.

Vor allem die Dotierung mit Seltenen Erden im Keramiksystem BNT-BKT-BLT erbrachte die gewünschten Effekte (konstante hohe Dehnungen über einen Temperaturbereich von RT bis 150 °C) und zeigte die große Bedeutung der Kationenleerstellen (Alkalileerstellen) auf die Ausbildung der antiferroelektrischen Phase. Seltene Erden auf K(Na)-Platz führen zu einer Donordotierung.

Wesentlich ist die Erkenntnis, dass die Bildung von Alkalileerstellen zur Donorkompensation von der Art der Durchführung der Dotierung abhängt. Nur die Zugabe der Seltenen Erden nach dem Umsatz der Grundmasse führt zu den gewünschten Effekten.

Die Herstellung von Vielschichtprobekörpern bestätigte alle zuvor gewonnen Erkenntnisse über die Wirkung von Dotierstoffen sowie über die Wechselwirkung mit Silber/Palladium-Legierung als Elektrodenmaterial und erbrachte die gewünschte konstante hohe Dehnung über einen Temperaturbereich von 25°C bis 150 °C.

Durch einen höheren Lithiumgehalt war es darüber hinaus auch möglich die Sintertemperatur auf 1000 °C zu erniedrigen. Bei gleich guten Eigenschaften könnte so eine Reduzierung des Palladiumgehalts der Innenelektrodenpaste erreicht werden, was sich wiederum positiv auf die Kosten auswirken würde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es prinzipiell möglich ist, bleifreie piezoelektrische Keramiken mit vergleichbaren oder sogar höheren Dehnungen als bleibasierte Materialien herzustellen. Die Herstellung ist mit den konventionellen Technologien möglich und die Preise der verwendeten Materialien sind vergleichbar.

Offen sind noch das Verhalten unter mechanischer Belastung und die Zuverlässigkeit unter Einsatzbedingungen. Von den Ergebnissen dieser Untersuchungen werden die möglichen Einsatzgebiete dieses Keramiksystems abhängen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] **Schaumburg H.** *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik. Keramik* 1994; Teubner.
- [2] **Salmang H, Scholze H.** *Keramik*. 2007; Springer.
- [3] **Rödel J, Jo W, Seifert K, Anton E, Granzow T, Damjanovic D.** Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2009; 92: 1153-77.
- [4] **Takenaka T, Nagata H, Hiruma Y.** Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* 2008; 47: 3787–801.
- [5] **Takenaka T, Nagata H.** Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2005; 25: 2693-700.
- [6] **Shrout T, Zhang S.** Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics* 2007; 19: 111-24.
- [7] **Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M.** Lead-free piezoceramics. *NATURE* 2004; 432.
- [8] **Zhang S, Kouna A, Jo W, Jamin C, Seifert K, Granzow T, Rödel J, Damjanovic D.** High-Strain Lead-free Antiferroelectric Electrostrictors. *Advanced Materials* 2009; 21: 1-5.
- [9] **Rödel J.** Development of new lead-free piezoceramics, Vortrag, 01.10.2009, Technische Universität Graz.
- [10] **Zhang S, Kouna A, Aulbach E.** Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ system. *Applied Physics Letters* 2007; 91.
- [11] **Zhang S, Kouna A, Aulbach E, Granzow T, Jo W, Kleebe H, Rödel J.** Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties. *Journal of Applied Physics* 2008; 103.

- [12] **Zhang S, Kounga A, Aulbach E, Jo W, Granzow T, Ehrenberg H, Rödel J.** Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. II. Temperature dependent properties. *Journal of Applied Physics* 2008; 103.
- [13] **Saito Y, Takao H.** Nb-perovskite structured piezoelectric ceramics for sensor and actuator. 12th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics 2005; 103-7.
- [14] **Smolenskii G, Isupov V, Agrainivyskaya A, Krainik N.** New ferroelectrics of complex composition. IV. *Soviet Physics Solid State* 1961; 2: 2651-4.
- [15] **Takenaka T, Maruyama K, Sakata K.** $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* 1991; 30: 2236-9.
- [16] **Hiruma Y, Imai Y, Watanabe Y, Nagata H, Takenaka T.** Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters* 2008; 92.
- [17] **Chen M, Xub Q, Kima Ahn B, Ko J, Kang W, Nam O.** Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2008; 28: 843-9.
- [18] **Xu C, Lin D, Kwok K.** Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences* 2007; 1-7.
- [19] **Oh T, Kim M.** Phase relation and dielectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Materials Science and Engineering* 2006; 132: 239-46.
- [20] **Watanabe Y, Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T.** Phase transition temperatures and electrical properties of divalent ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International* 2008; 34: 761-4.
- [21] **Hiruma Y, Yoskii K, Nagata H, Takenaka T.** Phase transition temperature and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$ (A = Li and K) lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics* 2008; 103.

- [22] **Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T.** Phase-Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Lead-Free Ferroelectric Ceramics. *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 2007; 54.
- [23] **Yang Z, Liu B, Wei L, Hou Y.** Structure and electrical properties of $(1-x) \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary. *Materials Research Bulletin* 2008; 43: 81-9.
- [24] **Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, Otsuki E.** Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ systems. *Japanese Journal of Applied Physics* 1999; 38: 5564-7.
- [25] **Shieh J, Wu K, Chen C.** Switching characteristic of MPB compositions of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Acta Materialia* 2007; 55: 3081-7.
- [26] **Hiruma Y, Watanabe Y, Nagata H, Takenaka T.** Phase transition temperatures of divalent and trivalent ions substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Key Engineering Materials* 2007; 350: 93-6.
- [27] **Li H, Feng C, Xiang P.** Electrical properties of La^{3+} -Doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* 2003; 42: 7387-91.
- [28] **Zheng Q, Xu C, Lin D, Gao D, Kwok K.** Piezoelectric and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{0.94-x}\text{La}_x\text{Na}_{0.94})_{0.5}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2008; 41.
- [29] **Zuo R, Ye C, Fang X, Li J.** Tantalum doped $0.94 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06 \text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2008; 28: 871-7.
- [30] **Jauch W, Palmer A.** Anomalous zero-point motion in SrTiO_3 : Results from γ -ray diffraction. *Physical Review B* 1999; 2961-3.
- [31] **Krauss W, Schütz D, Mautner F, Feteira A, Reichmann K.** Piezoelectric properties and phase transition temperatures of the solid solution of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society* 2010; 30: 1827-32.
- [32] **Park S, Hong K.** Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site Cations for Sr^{2+} in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$. *Journal of Materials Research* 1997; 12: 2152-7.

- [33] **Burton B, Cockayne E.** Prediction of the $[\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}]\text{TiO}_3$ Ground State. AIP Conference Proceeding 2001; 582: 82.
- [34] **Aldrian A.** Darstellung von alkalimetallhaltigen Bismuttitanaten. Diplomarbeit Technische Universität Graz 2009.
- [35] **Schuetz D, Krauss W, Albering J, Kurta C, Reichmann K.** The Chemical Interaction of Silver–Palladium Alloy Electrodes with Bismuth-Based Piezomaterials. Journal of the American Ceramic Society 2010; 93: 1142-7.
- [36] **Krauss W, Schütz D, Naderer M, Orosel D, Reichmann K.** BNT-based multilayer device with large and temperature independent strain made by a water-based preparation process. Journal of the European Ceramic Society 2011; 31: 1857-60.

9 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 1:	Einteilung der Technischen Keramiken ^[2]	8
Abb. 2:	Kriechkurven für verschiedene Spannungen ^[2]	11
Abb. 3:	Grundtypen der dielektrischen Polarisierung ^[1]	13
Abb. 4:	Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ^[2]	17
Abb. 5:	Reziproke relative Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur für einen Phasenübergang 1. Ordnung, 2. Ordnung und einen diffusen Phasenübergang	23
Abb. 6:	(a) Dielektrische Hysterese $P(E)$ mit Koerzitivfeldstärke E_c und remanenter Polarisierung P_r und (b) Schmetterlingskurve $S(E)$ ^[1]	28
Abb. 7:	Entwicklung der Publikationen im Bereich der bleifreie Piezomaterialien ^[3]	31
Abb. 8:	Phasendiagramm des Mischsystems Bleizirkonat-Bleititanat (PZT) ^[6]	32
Abb. 9:	Piezoelektrischer Koeffizient und Curie Temperatur wichtiger bleifreier Piezomaterialien im Vergleich mit PZT-Materialien ^[6]	33
Abb. 10:	Bismut-Layer-Struktur ^[3]	34
Abb. 11:	Preise und Toxizität von möglichen Elementen ^[3]	35
Abb. 12:	Einnehmbare Plätze im Perovskitgitter ^[3]	35
Abb. 13:	Sättigung der Dehnung bei höheren Feldern ^[3]	36
Abb. 14:	Dehnung elektrostriktiver Materialien als Funktion der Feldstärke ^[8]	37
Abb. 15:	Temperaturabhängigkeit der Permittivität und der Dehnung für BNT-BT-18KNN ^[8]	38
Abb. 16:	TEM-Aufnahmen von bleifreien Materialien mit und ohne Feld ^[9]	39
Abb. 17:	Bipolare und unipolare Dehnung von BNT-BT-xKNN im Vergleich zu PZT ^[10]	40
Abb. 18:	Temperaturabhängigkeit der maximalen unipolaren Dehnung ^[11]	40
Abb. 19:	Sintertemperatur und Dichteverlauf von undotiertem und dotiertem KNN ^[13]	41
Abb. 20:	Phasendiagramm BNT-BT ^[15]	44
Abb. 21:	Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für BNBT-5 ^[15]	45
Abb. 22:	Ermittlung der Phasenübergänge durch den Vergleich gepolt/ungepolt ^[16]	45
Abb. 23:	Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Zusammensetzung ^[15]	46
Abb. 24:	Lage der MPB in Abhängigkeit vom Ionenradius ^[15]	47
Abb. 25:	Phasendiagramme für BNT-CT, BNT-ST und BNT-BT ^[20]	48
Abb. 26:	Klein- und Großsignal d_{33} der festen Lösung BNT-ST ^[15]	49
Abb. 27:	Unipolare Dehnung verschiedener Zusammensetzungen von BNT-ST ^[16]	49
Abb. 28:	Zellkonstanten, $90 - \alpha$, a und c/a für die feste Lösung BNT-BKT ^[21]	50
Abb. 29:	Vergleich der Gitterparameter mit dem Phasendiagramm ^[22]	51
Abb. 30:	Zellkonstanten, $90 - \alpha$ und a für die feste Lösung BNT-BLT ^[21]	52

Abb. 31:	Verlauf der Phasenübergänge für BNT-BKT und BNT-BLT ^[21]	53
Abb. 32:	Gitterparameter für 1-x BNT – x BKT – 0,04 BLT ^[22]	55
Abb. 33:	Gitterparameter für 1-x BNT – x BKT – 0,08 BLT ^[22]	55
Abb. 34:	Änderung der Depolarisationstemperatur mit dem Ionenradius ^[26]	56
Abb. 35:	Temperaturverlauf der Phasenübergänge für Lanthanoide ^[26]	57
Abb. 36:	Temperaturabhängigkeit der Permittivität für BNT-6BT + x Ta { a) 0 %, b) 0,25 %, c) 0,5 %, d) 1 %, e) 2 %, f) 4 %} ^[29]	58
Abb. 37:	Polarisationskurven für BNT-6BT + x Ta ^[29]	59
Abb. 38:	Dehnungskurven für BNT-6BT + x Ta ^[29]	60
Abb. 39:	Phasendiagramm BNT-ST nach Watanabe ^[16]	65
Abb. 40:	XRD-Spektrum für BN ST 70, BNT ST 80, BNT ST90 und ST bei -243 °C	66
Abb. 41:	Gitterkonstanten für BNT ST ^[31] (mit Literaturdaten von Park et al. ^[32])	67
Abb. 42:	Mikrostruktur von 0,9 [(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃] – 0,1 [SrTiO ₃] (SEM-Bild)	68
Abb. 43:	Mikrostruktur von 0,73 [(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃] – 0,27 [SrTiO ₃] (SEM- Bild)	68
Abb. 44:	Mikrostruktur von 0,6 [(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃] – 0,4 [SrTiO ₃] (SEM- Bild)	69
Abb. 45:	Mikrostruktur von 0,1 [(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃] – 0,9 [SrTiO ₃] (SEM-Bild)	69
Abb. 46:	Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,8 BNT – 0,2 ST	70
Abb. 47:	Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,7 BNT – 0,3 ST	71
Abb. 48:	Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,4 BNT – 0,6 ST	71
Abb. 49:	Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von 0,1 BNT – 0,9 ST	72
Abb. 50:	Phasendiagramm für BNT-ST	72
Abb. 51:	Verlauf der Permittivität über die Zusammensetzung bei -223,15 °C	73
Abb. 52:	Polarisation- und Dehnungskurven für das System BNT-ST	75
Abb. 53:	Remanente Polarisation P _r und maximale Polarisation P _{max} des Systems BNT-ST	76
Abb. 54:	Maximale Dehnung bei 6 kV/mm für des Systems BNT-ST bei Raumtemperatur	76
Abb. 55:	Temperaturabhängigkeit der Polarisationskurven von 0,8 BNT – 0,2 ST	77
Abb. 56:	Temperaturabhängigkeit der Dehnung für 0,8 BNT – 0,2 ST	78
Abb. 57:	Phasendiagramm BNT-BKT – 0,04 BLT	79
Abb. 58:	Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für NdBN25KLT	80
Abb. 59:	Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für NdBN25KLT mit hoher Beladung	81
Abb. 60:	Temperaturabhängigkeit der Dehnung von BN25KLT für verschiedene Feldstärken, im Vergleich zur Dehnung von BNT-ST 25	82
Abb. 61:	Polarisations- und Dehnungskurve für NdBN25KLT	82
Abb. 62:	Temperaturabhängigkeit der Polarisationskurven für NdBN25KLT	83
Abb. 63:	REM-Bild BNT-BaTiO ₃	84
Abb. 64:	REM-Bild von NdBN25KLT mit geringer Beladung	85

Abb. 65:	REM-Bild von NdBN25KLT mit hoher Beladung	85
Abb. 66:	REM-Bild von nachträglich mit Nd ³⁺ dotiertem NdBN25KLT.....	87
Abb. 67:	Gefüge von NdBN5KLT	91
Abb. 68:	Gefüge von NdBN5KLT Nd2.....	91
Abb. 69:	Gefüge von Nd auf K BN5KLT	91
Abb. 70:	Gefüge von NdBN10KLT	92
Abb. 71:	Gefüge von NdBN10KLT Nd2.....	92
Abb. 72:	Gefüge von Nd auf K BN10KLT	92
Abb. 73:	Gefüge von NdBN15KLT	93
Abb. 74:	Gefüge von NdBN15KLT Nd2.....	93
Abb. 75:	Gefüge von Nd auf K BN15KLT	93
Abb. 76:	Gefüge von NdBN18KLT	94
Abb. 77:	Gefüge von NdBN18KLT Nd2.....	94
Abb. 78:	Gefüge von Nd auf K BN18KLT	94
Abb. 79:	Gefüge von NdBN20KLT	95
Abb. 80:	Gefüge von NdBN20KLT Nd2.....	95
Abb. 81:	Gefüge von Nd auf K BN20KLT	95
Abb. 82:	Gefüge von NdBN22KLT	96
Abb. 83:	Gefüge von NdBN22KLT Nd2.....	96
Abb. 84:	Gefüge von Nd auf K BN22KLT	96
Abb. 85:	Gefüge von NdBN25KLT	97
Abb. 86:	Gefüge von NdBN25KLT Nd2.....	97
Abb. 87:	Gefüge von Nd auf K BN25KLT	97
Abb. 88:	Gefüge von NdBN30KLT	98
Abb. 89:	Gefüge von NdBN30KLT Nd2.....	98
Abb. 90:	Gefüge von Nd auf K BN30KLT	98
Abb. 91:	Gefüge von NdBN35KLT	99
Abb. 92:	Gefüge von NdBN35KLT Nd2.....	99
Abb. 93:	Gefüge von Nd auf K BN35KLT	99
Abb. 94:	Polarisationskurven für NdBN5KLT, NdBN10KLT, NdBN15KLT und NdBN18KLT	101
Abb. 95:	Polarisationskurven für NdBN5KLT Nd2, NdBN10KLT Nd2 und NdBN15KLT Nd2.....	102
Abb. 96:	Polarisationskurven für NdBN20KLT, NdBN22KLT und NdBN25KLT	103
Abb. 97:	Polarisationskurven für NdBN18KLT Nd2 und NdBN20KLT Nd2	103
Abb. 98:	Polarisationskurven für NdBN30KLT und NdBN35KLT	104
Abb. 99:	Polarisationskurven für NdBN30KLT Nd2 und NdBN35KLT Nd2	105
Abb. 100:	Vielschichtprobekörper aus wasserbasierter Herstellungsrute	106
Abb. 101:	REM-Bild des Vielschichtprobekörpers mit Innenelektroden.....	107

Abb. 102:	Permittivität und Verlustfaktor des Vielschichtprobekörpers über der Temperatur	108
Abb. 103:	Polarisations- und Dehnungskurven des Vielschichtprobekörpers	108
Abb. 104:	Temperaturverlauf der Auslenkung.....	109
Abb. 105:	REM-Bild des Vielschichtprobekörpers mit reduzierter Sintertemperatur	110
Abb. 106:	REM-Bild des Vielschichtprobekörpers mit reduzierter Sintertemperatur	111
Abb. 107:	Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für BN25K15LT Nd2	112
Abb. 108:	Polarisations- und Dehnungskurven für BN25K15LT Nd2	112
Abb. 109:	Temperaturabhängigkeit der Auslenkung für BN25K15KLT Nd2.....	113
Tab. 1:	Kröger-Vink-Nomenklatur für ionische Punktdefekte und reguläre Gitterbausteine ^[1]	16
Tab. 2:	Aufstellung der Eigenschaften von undotiertem und dotiertem KNN ^[13]	42
Tab. 3:	Zusammensetzung der Nd-Dotierungsvarianten.....	90

10 Abkürzungsverzeichnis

absolute Temperatur	T
Aktivierungsenergie der Diffusion	Q
Bildungsenergie für Schottkydefekte	E_s
Curiepunkt	T_C
Curie-Temperatur	T_0
Curie-Weiss-Konstante	C
Dehnung	ϵ_D
Depolarisationstemperatur	T_d
dielektrische Polarisierung	P_{el}
dielektrische Verschiebung	D
Elastizitätsmodul	E
elektrische Suszeptibilität	χ
elektrisches Feld	E_{el}
Elektrostriktionskonstante	Q_{el}
Gaskonstante	R
Ionenabstand	r_0
ionische Leitfähigkeit	σ_{ion}
Koerzitivfeldstärke	E_c
Konzentration	c
Längenänderung	S
mechanischer Qualitätsfaktor	Q_m
Oberflächenenergie	γ_0
Permittivität des Vakuums	ϵ_0
piezoelektrische Konstante	d
piezoelektrische Polarisierung	P_{pi}
piezoelektrischer Spannungskoeffizient	g
Polarisierung	P
Polarisierbarkeit	α
pyroelektrische Konstante	p_{py}
pyroelektrische Polarisierung	P_{py}
Radius der B-Ionen im Perovskit	r_B
Radius des A-Ionen im Perovskit	r_A

Radius des Sauerstoffions im Perovskit	r_O
relative Permittivität	ϵ_r
remanente Polarisation	P_r
Scherspannung	τ_s
Schottkykonstante	K_S
Spannung	T_{sp}
Temperatur des Maximums der Permittivität	T_m
theoretische Festigkeit	σ_{th}
Toleranzfaktor	t
Torsionsmodul	G
Übergangstemperatur von rhomboedrisch zu tetragonal	T_{r-t}
Verdrillung	γ_v
Verlustfaktor	$\tan\delta$
Zugspannung/mechanische Spannung	σ_M