

**Piezoelektrische Einkristalle und
texturierte Piezokeramik
im System $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$**

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Thomas Richter
aus
Riesa

Erstgutachter: *Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos*
Zweitgutachter: *Prof. Dr. rer. nat. habil. Horst Beige*
Tag der mündlichen Prüfung: *14.02.2008*

*Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth
2008*

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 1

Thomas Richter

**Piezelektrische Einkristalle
und texturierte Piezokeramik
im System $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$**

Shaker Verlag
Aachen 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2008

Copyright Shaker Verlag 2008

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-7128-2

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Obwohl schon seit Jahrzehnten eingesetzt, haben piezoelektrische Keramiken eine besondere Aktualität dadurch erreicht, dass sich mit ihrer Hilfe mittlerweile Einspritzventile für Verbrennungsmotoren herstellen lassen, die eine sehr geringe Ansprechzeit aufweisen und mit denen man Kraftstoff wohldosiert in kleinsten Mengen mehrmals pro Arbeitstakt einspritzen kann. Dadurch können Verbrennungsmotoren verbrauchsgünstiger, leistungstärker und rohemissionsärmer betrieben werden.

Das Herzstück solcher Einspritzventile ist ein piezoelektrischer Aktor. Damit man mit praktisch handhabbaren elektrischen Betriebsspannungen die benötigten Auslenkungen erreicht, werden diese Aktoren in Vielschichttechnik aufgebaut. Obwohl jeder Aktor derzeit aus einigen hundert gestapelten Aktorelementen besteht, erreicht man doch nur Gesamtauslenkungen von einigen zehn μm . Der Grund dafür liegt im Wert der entscheidenden Materialeigenschaft der Keramiken, nämlich des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten d_{33} , welcher die Längenänderung je angelegter elektrischer Spannung angibt. Um d_{33} zu erhöhen, versucht man vor allem, die Werkstoffe durch Dotierstoffzugaben in ihren Grundeigenschaften zu verändern. Allerdings wurden bislang die materialintrinsic Eigenschaften nie vollständig ausgenutzt, da die Werkstoffe in polykristalliner Form eingesetzt werden. Da in solchen Werkstoffen keine Vorzugsrichtungen vorhanden sind, werden die d_{33} -Werte von Einkristallen nicht erreicht.

Hier setzt der vorliegende Beitrag an. Grundlegend wird zunächst untersucht, ob und unter welchen Bedingungen es möglich ist, durch die Zugabe von plättchenförmigen Seed-Einkristallen die Körner der Piezokeramik zu texturiertem Wachstum anzuregen. Weiterhin wird geklärt, wie sich eine Texturierung auf den d_{33} -Wert auswirkt und wie texturierte Mehrschichtaktoren aufgebaut werden können. Der grundlegende Nachweis der Machbarkeit konnte ebenso erbracht werden, wie auch eine Erhöhung von d_{33} um fast einen Faktor zwei gegenüber der nicht texturierten Keramik beobachtet werden konnte. Erste einfache Vielschichtaktoren bestätigten dieses positive Ergebnis.

Bayreuth im März 2008

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2	Grundlagen	4
2.1	Das Perowskitgitter	4
2.2	Sintern	5
2.3	Formen des Kornwachstums	7
2.3.1	Normales Kornwachstum	7
2.3.2	Abnormales Kornwachstum	9
2.4	Dielektrische und piezoelektrische Kenngrößen	14
2.5	Piezoelektrische Einkristalle	16
2.5.1	Einkristallwachstum in einer feinkörnigen Matrix	16
2.5.2	Einkristallwachstumskinetik	18
2.5.2.1	Einfluss der Matrixkorngröße und der Flüssigphase auf das Einkristallwachstum	18
2.5.2.2	Einfluss der Einkristallorientierung auf das Einkristallwachstum	20
2.5.2.3	Einkristallwachstum	23
2.5.3	Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften piezoelektrischer Einkristalle	24
2.5.4	Stand der Technik piezoelektrischer Einkristalle	25
2.6	Texturierte Piezokeramik	27
2.6.1	Herstellung perowskitischer Keime zur Texturierung	27
2.6.2	Erzeugung einer Textur	29
2.6.3	Einflussfaktoren auf die Texturausbildung in der Keramik	30
2.6.4	Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften texturierter Piezokeramik	33
2.6.5	Stand der Technik texturierter Piezokeramik	34
3	Experimentelles	37
3.1	Pulverpräparation	37

3.1.1	Matrixzusammensetzung und Keime	37
3.1.2	Pulverherstellung	40
3.2	Probenpräparation	42
3.2.1	Bulkproben	43
3.2.2	Laminate	44
3.2.3	Mutilayer	44
3.3	Sinterungen	45
3.3.1	Dilatometer	45
3.3.2	Heißpressen	46
3.3.3	Drucklose Sinterung	48
3.4	Gefügecharakterisierung	49
3.4.1	Dichtemessung	49
3.4.2	Lichtmikroskopische Gefügecharakterisierung	50
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeanalyse	50
3.4.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	51
3.4.5	Röntgenographische Untersuchungen	52
3.5	Messung dielektrischer und piezoelektrischer Eigenschaften	54
4	Gefügeeigenschaften der Matrix und Einkristallwachstum	57
4.1	Vorversuche zur Bestimmung optimaler Versuchsbedingungen	57
4.1.1	Dilatometerversuche	57
4.1.2	Einfluss der Atmosphäre beim Heißpressen	60
4.1.3	Einfluss der Heipressatmosphre auf das Sintern	62
4.2	Sinterverhalten der Matrix	63
4.2.1	Heigepresster Ausgangszustand	64
4.2.2	Gesintertes Gefüge	64
4.2.3	Dichte und Korngröße	66
4.3	Einkristallwachstum	72
4.3.1	Heigepresster Ausgangszustand	73
4.3.2	Wachstum (001)-orientierter BT-Einkristalle	74
4.3.2.1	Gefgedarstellung	74
4.3.2.2	Wachstumslngen (001)-orientierter BT-Einkristalle	77
4.3.3	Wachstum (111)-orientierter BT-Einkristalle	79
4.3.4	Wachstum (001)-orientierter ST-Einkristalle	81
4.3.5	EDX-Untersuchungen an der Grenzfläche Matrix-Einkristall	82

4.3.6	TEM-Untersuchungen	84
4.4	Diskussion	89
4.4.1	Matrix und Keime	89
4.4.2	Chemische Stabilität der Keime	90
4.4.3	Porosität beim Einkristallwachstum	91
4.4.4	Kinetische Betrachtung des Matrixkorn- und Einkristallwachstums	94
4.4.5	Schlussfolgerung für die Texturierung mittels BT- und ST-Keimen	99
5	Texturierte Piezokeramik	100
5.1	Mikrostruktur	100
5.1.1	Gefügedarstellung	101
5.1.2	Dichte	103
5.1.3	Textur	106
5.1.3.1	Röntgendiffraktometrie und Kornorientierungsfaktor f	106
5.1.3.2	Rocking-Curve-Messungen	109
5.1.4	Elementverteilung mittels EDX	111
5.2	Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften	112
5.2.1	Unipolare Dehnung S_{33} und piezoelektrische Ladungskonstante d_{33}^*	113
5.2.2	Messung der Hystereseschleife	116
5.2.3	Dielektrizitätskonstante ϵ_r und Curietemperatur T_c	118
5.2.4	Kleinsignalkopplung k_{31}	123
5.3	Diskussion	126
5.3.1	Ausbildung der Textur	126
5.3.2	Einfluss der Textur auf die piezoelektrischen Eigenschaften	130
5.3.2.1	Vergleich mit dem Stand der Technik	130
5.3.2.2	Einfluss der Matrixzusammensetzung auf die Eigenschaften texturierter Laminare	132
5.3.2.3	Einfluss der Gefügeeigenschaften auf die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften	133
5.3.3	Einfluss der chemischen Stabilität der Keime auf die Textur und die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften	134
5.4	Anwendung texturierter Piezokeramik als Multilayer	136

6	Zusammenfassung und Ausblick	139
6.1	Zusammenfassung	139
6.2	Ausblick	142
6	Summary and Outlook	144
6.1	Summary	144
6.2	Outlook	147
7	Literaturverzeichnis	148

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen		Einheit
C	Kapazität	F
D	Diffusionskoeffizient	m^2 / s
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Ebenen	m
d_{33}	Piezoelektrischer Koeffizient	pm / V oder pC / N
d_{50}	Statistische Mittelwert, bestimmt aus der Normalverteilung (Verwendung bei Partikelgrößen)	m
E	Elektrisches Feld	kV / m
E_c	Koerzitivfeldstärke	kV / m
f	Kornorientierungsfaktor	1
f_p	Parallelresonanzfrequenz	s^{-1}
f_s	Serienresonanzfrequenz	s^{-1}
f_K	Keimanzahl pro Fläche	m^{-1}
h	Stufenhöhe eine zweidimensionalen Keims	m
J	Diffusionsstrom	mol / m^2
K_2	Temperaturabhängige Wachstums- konstante im quadratischen Wachstumsgesetz	m^2 / s
K_3	Temperaturabhängige Wachstums- konstante im kubischen Wachstumsgesetz	m^3 / s
k	Boltzmannkonstante	$1,381 \text{ J} / \text{K}$
k_{hkl}	orientierungsabhängiger Faktor für das Einkristallwachstum	1
k_p	Planarer Kopplungsfaktor	1
k_{31}	Transversaler Kopplungsfaktor	1
L	Einkristallwachstum	m
L_t	Einkristallwachstum zum Zeitpunkt t	m
L_0	Einkristallwachstum zum Zeitpunkt $t=0$	m
l	Länge einer Dilatometerprobe nach dem Dilatometerversuch	m
l_0	Länge einer Dilatometerprobe vor dem Dilatometerversuch	m
M	Molare Masse	g / mol
P	Polarisation	C / m^2
P_{rem}	Remanente Polarisation	C / m^2
P_s	Sättigungspolarisation	C / m^2
$P_{(00)}$	Peakintensitätsverhältnis im Diffraktogramm einer texturierten Probe	1
$P_{(0)}$	Peakintensitätsverhältnis im Diffraktogramm einer nicht texturierten Probe	1

$P(f,r,\alpha)$	Orientierungsverteilungsfunktion	1
R	Universelle Gaskonstante	8,314 J / (mol • K)
R_w	Wachstumsrate abnormaler Körner	m / s
r	Korngröße	m
r_{RC}	Grad der Textur	1
r_0	Korngröße zum Zeitpunkt t=0	m
S	Löslichkeit der Matrixkörner	mol / kg ⁻¹
S_{hkl}	Löslichkeit der (hkl)-Ebene	mol / kg ⁻¹
ΔS	Löslichkeitsdifferenz	mol / kg ⁻¹
S_0	Durchschnittslöslichkeit des Materials	mol / kg ⁻¹
S_{33}	Prozentuale Dehnung der piezoelektrischen Dehnung	%
T	Temperatur	°C
T_{sint}	Sintertemperatur	°C
t	Zeit	s
t_{sint}	Sinterzeit	s
V_L	Volumen der flüssigen Phase	m ³
V_S	Volumen der festen Phase	m ³
$V_{T,C}$	Kritisches Keimvolumen	m ³
v_{st}	Wachstumsgeschwindigkeit der Keme	m / s
x_K	Keimabstand	m

Griechische Symbole

ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante	1
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	8,854 As / (V • m)
ϵ_E	Freie Energie	J
δ	Flüssigphasenschichtdicke	m
μ_c	Kritische Triebkraft	mol • N / l
ρ	Dichte	g / cm ³
σ	Oberflächenspannung	N / m
Ω	Molares Volumen	m ³ / mol

Abürzungen

EBS	<u>E</u> lectron <u>B</u> ack <u>s</u> cattered <u>D</u> iffraction
EDX	<u>E</u> nergie <u>D</u> ispersive Röntgen (<u>X</u> -ray) Analyse
EK	<u>E</u> inkristall

Ma-%	Prozentangabe bezogen auf die Masse
Mol-%	Prozentangabe bezogen auf das molare Volumen
MPB	Morphotrope Phasengrenze (<u>M</u> orphotropic <u>P</u> hase <u>B</u> oundary)
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskopie
RK	<u>R</u> iesenkorn
RTGG	<u>R</u> eactive <u>T</u> emplated <u>G</u> rain <u>G</u> rowth
SPC	<u>S</u> eeded <u>P</u> olycrystal <u>C</u> onversation
STEM	<u>S</u> canning <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
TGG	<u>T</u> emplated <u>G</u> rain <u>G</u> rowth
Vol-%	Prozentangabe bezogen auf das Volumen

Summenformeln chemischer Zusammensetzungen

B6T17	$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
BBIT	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
BIT	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
BNKT	$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$
BNT	$\text{Bi}_x\text{Na}_{4-x}\text{TiO}_3$
BT	BaTiO_3
KNN	$\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$
KSN	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$
NN	NaNbO_3
PMN	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PMN- x PT	$(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) - x \text{PbTiO}_3$
PMN- x PT -y PZ	$(1-x-y) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) - x \text{PbTiO}_3 - y \text{PbZrO}_3$
PT	PbTiO_3
PZ	PbZrO_3
PZN	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PZN – x PT	$(1-x) \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) - x \text{PbTiO}_3$
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$
SBN	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$
ST	SrTiO_3
S3T2	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$