

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Ferroelektrizität

1.1.1 Polarisation, Elektrostriktion

Beim Anlegen einer elektrischen Spannung an ein Material verschieben sich die elektrischen Ladungsschwerpunkte des Stoffes, wodurch im Material elektrische Dipole entstehen. Quantitativ ist dieser Effekt durch die Polarisation beschrieben, die der Dipoldichte, d.h. dem auf die Volumeneinheit bezogenen elektrischen Dipolmoment, gleich ist. Die Einheit der Polarisation im Internationalen Einheitensystem (SI) ist C/m^2 . In so genannten **dielektrischen Materialien** unterscheidet man drei verschiedene Arten der Polarisation: elektronische, ionische und Orientierungspolarisation [9], [1]. Bei der elektronischen Polarisation verschieben sich Elektronenwolke und Kern des Atoms, bei der ionischen Polarisation die Ionen und bei der Orientierungspolarisation die ionisierten Moleküle. Die ionische Polarisation spielt in Ferroelektrika die größte Rolle.

Welche Art der Polarisation der Kristall besitzt, hängt von der Kristallklasse ab. 11 von 32 Kristallklassen haben ein Symmetriezentrum und besitzen keine polaren Eigenschaften, d.h. in solchen Kristallen entstehen bei mechanischer Beanspruchung keine elektrischen Ladungen auf der Oberfläche. Ein äußeres elektrisches Feld verändert die Abmessungen dieser Kristalle, jedoch ist die hervorgerufene Dehnung unabhängig von der Feldrichtung (quadratischer Zusammenhang). Dieser Effekt wird als die Elektrostriktion bezeichnet und ist in jedem Material bekannt.

1.1.2 Die Kristallstruktur von Ferroelektrika

Von den restlichen einundzwanzig Kristallklassen ohne Symmetriezentrum sind zwanzig als **piezoelektrische Kristallklassen** bekannt und zeigen eine elektrische Polarisation beim Anlegen einer mechanischen Spannung (oder eine Änderungen der Abmessungen beim Anlegen einer elektrischen Spannung). Wiederum nur zehn Kristallklassen aus diesen zwanzig piezoelektrischen Kristallklassen haben eine polare Achse. In diesen Kristallen fallen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte auch ohne äußere mechanische oder elektrische Spannung nicht zusammen. Diese Kristalle werden als **polare Kristalle** bezeichnet und besitzen eine **spontane Polarisation**. Die spontane Polari-

sation einiger polarer Kristalle kann durch eine elektrische Spannung invertiert werden. Solche Kristalle haben eine oder mehrere polare Achsen und sind als **ferroelektrische Kristalle** oder einfach **Ferroelektrika** bekannt.

1.1.3 Hysterese- und Dehnungskurve

Die Abhängigkeit der Polarisierung vom elektrischen Feld hat die Form einer Hysterese. Die Abb. 1.1 zeigt die Hysterese einer reinen BaTiO₃ Keramik unterhalb der Curie-Temperatur. Bei kleinen elektrischen Feldstärken ist der Zusammenhang zwischen der

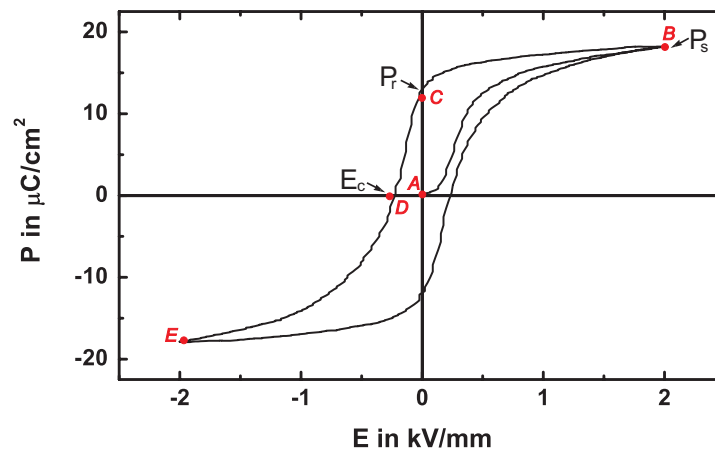


Abbildung 1.1: Die ferroelektrische Neukurve und Hysterese von BaTiO₃

Polarisation der BaTiO₃ Keramik und dem Feld linear. Mit dem Anstieg des elektrischen Feldes fängt die Polarisation schnell an zu wachsen und erreicht bei genügend großem Feld ihren Sättigungsbereich (Teil AB). In diesem Zustand orientieren sich alle Dipolmomente in Feldrichtung. Der Wert der Polarisation in diesem Bereich wird als **die Sättigungspolarisation** P_s bezeichnet und ist mit der spontanen Polarisation in der Domäne identisch. Die Keramik ist gepolt. Wird das angelegte Feld verringert, dann nimmt die Polarisation ab, aber nicht bis auf den Wert Null (Teil BC). Nach Abschalten des Feldes werden viele Dipolmomente in der Feldrichtung orientiert bleiben und die Polarisation gleich **der remanenten Polarisation** P_r sein. Der Teil AB der Kurve wird als **Neukurve** bezeichnet. Legt man ein elektrisches Feld in entgegengesetzter Richtung an, kann man die Polarisation weiter bis auf Null verringern (Teil CD). Die dazu benötigte Feldstärke wird als **Koerzitivfeldstärke** E_c bezeichnet. Bei weiterem Anstieg des elektrischen Feldes werden alle Dipolmomente in negativer Richtung orientiert (Teil DE). Die Hysterese wird komplett, wenn das Feld noch einmal in positive Richtung angelegt wird und die Keramik dadurch wieder in positiver Richtung gepolt wird (Teil EB). Die Polung der ferroelektrischen Werkstoffe führt zu einer Ausdehnung gegenüber

dem ungepolten Zustand. Die Abb. 1.2 zeigt die Abhängigkeit der Dehnung S_3 vom angelegten elektrischen Feld E_3 (Dehnungskurve) für eine reine BaTiO₃ Keramik. Die

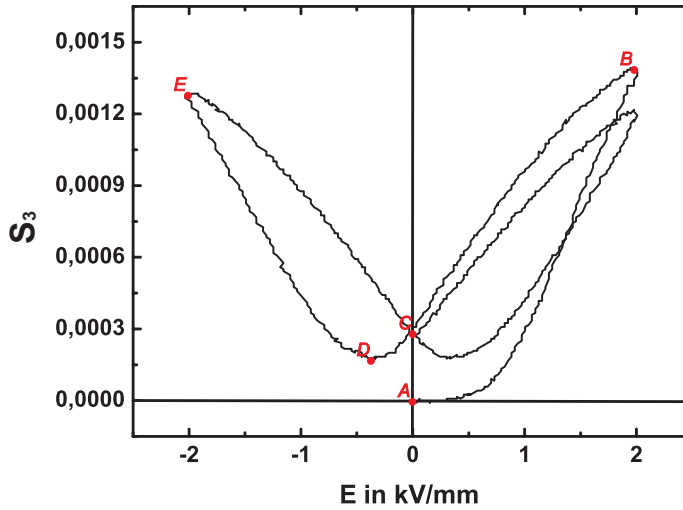


Abbildung 1.2: Dehnungskurve $S_3(E_3)$ von BaTiO₃

Bezeichnungen der Punkte auf der Dehnungshysterese entsprechen den Bezeichnungen der dielektrischen Hysterese. Die charakteristischen Punkte werden als maximale Dehnung S_{max} (B), remanente Dehnung S_r und Koerzitivfeldstärke E_C bezeichnet. Da das Volumen der Ferroelektrika in erster Näherung konstant bleibt, ergibt sich eine relative Verkürzung senkrecht zur Polungsrichtung, die ungefähr halb so groß ist wie die Dehnung in Polungsrichtung. Deshalb es ist möglich, aus der Abb. 1.2 die Abhängigkeit der relative Dehnungen S_1 und S_2 von der Polungsfeldstärke abzuschätzen.

1.1.4 Piezoelektrische Grundgleichungen

Bei der Beschreibung von Ferroelektrika, müssen die Wechselwirkungen zwischen den mechanischen und elektrischen Größen berücksichtigt werden. Diese Zusammenhänge werden mit den so genannten piezoelektrischen Grundgleichungen dargestellt [10], [11], [12]. Diese Gleichungen beschreiben die Zusammenhänge zwischen den vier physikalischen Größen mechanische Spannung \mathbf{T} , Dehnung \mathbf{S} , elektrisches Feld \mathbf{E} und dielektrische Verschiebung \mathbf{D} . In erster Näherung lassen sich diese Größen durch lineare Beziehungen beschreiben. Bei der Ableitung der piezoelektrischen Gleichungen wird ein Paar unabhängiger Variablen (eine mechanische und eine elektrische) gewählt. Je nachdem welche Größen als unabhängige Variablen benutzt werden, bekommt man die folgenden acht piezoelektrischen Grundgleichungen

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{in} T_n \quad (1.1)$$

$$D_m = \varepsilon_{mj}^S E_j + e_{mn} S_n \quad (1.2)$$

$$E_j = \beta_{ij}^T D_i - g_{jn} T_n \quad (1.3)$$

$$E_i = \beta_{ij}^S D_j - h_{ik} S_k \quad (1.4)$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{in} E_n \quad (1.5)$$

$$S_j = s_{ij}^D T_i + g_{jn} D_n \quad (1.6)$$

$$T_m = c_{mj}^E S_j - e_{mn} E_n \quad (1.7)$$

$$T_i = c_{ij}^D S_j - h_{ik} D_k. \quad (1.8)$$

Es werden jeweils zwei Grundgleichungen benötigt, um den Zustand des Ferroelektrikums zu beschreiben, eine zur Bestimmung der mechanischen und eine für die elektrische Zustandsgröße. Die Auswahl der Zustandsgleichungen hängt von den experimentellen Bedingungen oder den Randbedingungen in der Modellierung ab. Falls nicht anders angegeben wurden in der vorliegenden Arbeit die Gl. (1.1) und (1.5) verwendet.

Aus den piezoelektrischen Grundgleichungen werden auch die Materialkoeffizienten definiert: die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{ij} = \partial D_i / \partial E_j$, die dielektrische Suszeptibilität $\beta_{ji} = \partial E_j / \partial D_i$, die elastische Nachgiebigkeit $s_{ij} = \partial S_i / \partial T_j$, die elastische Steifigkeit $c_{mj} = \partial T_m / \partial S_j$ und piezoelektrischen Koeffizienten $d_{in} = \partial S_i / \partial E_n = \partial D_i / \partial T_n$, $e_{mn} = \partial D_m / \partial S_n = \partial T_m / \partial E_n$ sowie $g_{ji} = \partial E_j / \partial T_i = \partial S_j / \partial D_i$, $h_{ik} = \partial E_i / \partial S_k = \partial T_i / \partial D_k$. Der obere Index an den Koeffizienten bedeutet, dass die gekennzeichnete Größe auf einen bestimmten konstanten Wert festgelegt ist.

1.2 Einfluss des Zinngehalts auf die Eigenschaften der BaTi_(1-x)Sn_xO₃ Keramik

Für verschiedene Anwendungen werden keramische Werkstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften gebraucht. Die Eigenschaften der Keramiken können durch die Änderungen des Gehalts der Hauptbestandteile in der chemischen Zusammensetzung oder durch das Hinzufügen eines neuen Hauptbestandteils variiert werden. Dabei werden solche Eigenschaften wie die Kristallstruktur, die Curie-Temperatur, die spontane und remanente Polarisation, die dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Koeffizienten usw. geändert.

In Abb. 1.3 ist das Phasendiagramm von BaTi_(1-x)Sn_xO₃ (BTS) dargestellt [19]. Wie man sieht, ist die Kristallstruktur von BaTi_(1-x)Sn_xO₃ sowohl von der Temperatur als auch vom Zinngehalt abhängig. Mit zunehmendem Zinngehalt verringert sich die Curie-Temperatur. So ändert sich bei Raumtemperatur die Kristallstruktur mit dem Anstieg des Zinngehalts von den ferroelektrischen Phasen tetragonal, orthorhombisch und rhomboedrisch zu kubisch (paraelektrische Phase). Bei einem Zinngehalt von mehr als 15 mol% besitzt BaTi_(1-x)Sn_xO₃ Keramik keine ferroelektrischen Eigenschaften und die Abhängigkeit der Dehnung vom elektrischen Feld zeigt einen elektrostriktiven (quadratischen) Charakter. Die Abhängigkeit der makroskopischen ferroelektrischen Eigenschaften vom Zinngehalt ist in Abb. 1.4 an Hand der Veränderung der Hysteresekurven dargestellt. Der Zusatz kleiner Mengen Zinn von 2.5 mol% und 5 mol% verbessert zunächst die ferroelektrischen Parameter (orthorhombische Phase), d.h. Sättigungspo-

1.2 Einfluss des Zinngehalts auf die Eigenschaften der $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik

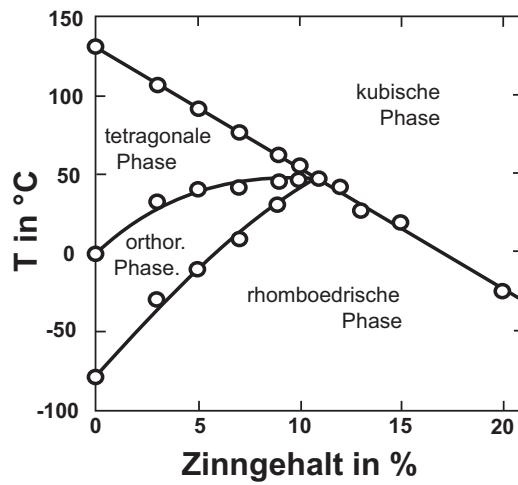


Abbildung 1.3: Phasendiagramm von $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (orthor. - orthorhombische Phase)

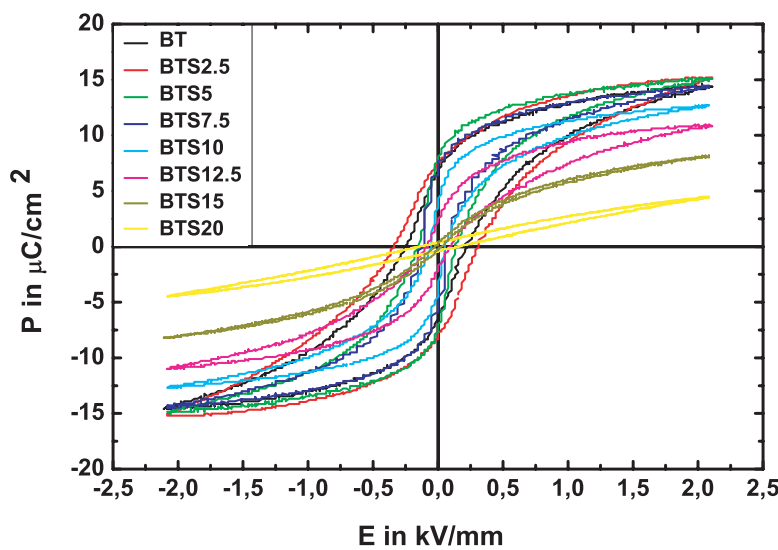


Abbildung 1.4: Hysteresekurven von $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik bei Raumtemperatur mit 10 Hz aufgenommen

larisation und remanente Polarisation nehmen leicht zu. Mit einem weiteren Anstieg des Zinngehaltes nehmen die Werte jedoch stetig ab. Ab einem Zinngehalt von 15 mol% befindet sich die $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik bei Raumtemperatur in der paraelektrischen Phase, sie besitzt deshalb keine ferroelektrische Verhältnis und damit auch keine remanente und Sättigungspolarisation Polarisation. Der höchste Wert der Polarisation wird als maximale, induzierte Polarisation bezeichnet. L_k

Die Änderungen der Kristallstruktur führen natürlich auch zu Änderungen der piezoelektrischen und dielektrischen Kleinsignaleigenschaften der Keramik [20]. Die Abb. 1.5

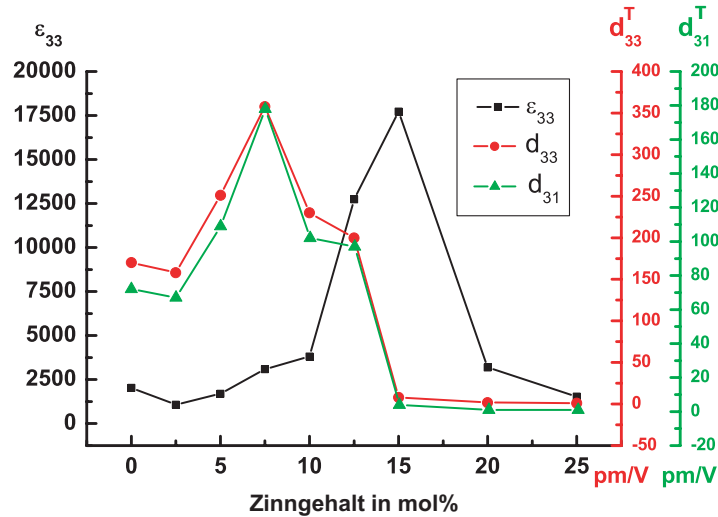


Abbildung 1.5: Abhängigkeit der Kleinsignaleigenschaften $\epsilon_{33}^T, d_{33}, d_{31}$, von $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik vom Zinngehalt

zeigt die Abhängigkeit der dielektrischen und piezoelektrischen Koeffizienten von gepolter $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik mit verschiedenem Zinngehalt bei Raumtemperatur. Sowohl die piezoelektrischen Kleinsignaleigenschaften d_{33} und d_{31} als auch die Dielektrizitätskonstante ϵ_{33}^T nehmen bei 2,5 mol% leicht ab und steigen dann mit Zunahme des Zinngehalts bis zu ihrem Maximalwert an. Bei weiterem Anstieg des Zinngehaltes verringern sich die Kleinsignaleigenschaften drastisch. Dabei hat die Dielektrizitätskonstante ihr Maximum bei 15 mol% und die piezoelektrischen Koeffizienten bei 7.5 mol%.

Die Eigenschaften der Keramik können auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung variiert werden. Möglich ist dies beispielsweise durch eine Änderung der Korngröße oder des Polungsgrades der Keramik. Die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Polungsgrad bzw. vom Polungsfeld wird in den Kapiteln 2 und 3 betrachtet.

1.3 Anwendung ferroelektrischer Keramiken

1.3.1 Nutzung des direkten oder inversen Piezoeffektes

Wegen solch einzigartiger Eigenschaften, wie große piezoelektrische Koeffizienten, hohe Dielektrizitätskonstante, die Möglichkeit bei der Herstellung fast jede beliebige Form zu realisieren, stabile chemische Zusammensetzung usw., finden ferroelektrische Keramiken eine sehr breite Anwendung. Zum Beispiel basieren Piezotaster, verschiedene Sensoren und Zündelemente auf dem direkten piezoelektrischen Effekt [24]. Durch diesen Effekt werden auch in Schall- und Ultraschallempfängern die akustischen Signale in elektrische

Signale umgewandelt [32]. Durch den inversen piezoelektrischen Effekt wird die elektrische Spannung in Schwingungen (Schall- und Ultraschallgeber) oder Deformationen (Aktuatoren, Motore) umgesetzt [25] - [44]. In einigen Anwendungen werden auch beide - direkte und inverse - piezoelektrischen Effekte (Schallwandler mit Sende- und Empfangsmodus) bzw. die ferroelektrischen Eigenschaften (ferroelektrische Speicher) genutzt werden.

1.3.2 Biegeaktuatoren

Im wesentlichen unterscheidet man die piezoelektrischen Aktuatoren in zwei Gruppen. Die einen verwenden den inversen piezoelektrischen Effekt direkt (einfache Zylinder, Multilayer, Torsionsaktuatoren usw.), die anderen wandeln mit Hilfe ihrer speziellen Struktur oder Geometrie den piezoelektrischen Effekt in eine höhere Auslenkung um (Unimorph, Bimorph, Multimorph, Rainbow usw.) [29], [30]. Die erste Gruppe ist zwar durch kleinere Auslenkungen, aber durch große Stellkräfte gekennzeichnet. Bei der zweiten Gruppe gehen die meist höheren Auslenkungen mit einem Verlust der verfügbaren Kräfte einher. Zur zweiten Gruppe gehören die Biegeaktuatoren oder Biegeelemente, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

Wie bereits in der Einführung erläutert, bestehen solche Biegeaktuatoren aus Schichten mit verschiedenen piezoelektrischen Koeffizienten (s. Abb. 1) und können in verschiedenen Variationen gebaut werden. Die einfachste Variante ist der **Unimorph**, bei dem die piezoelektrische Schicht mit einer nicht piezoelektrischen, elastischen Schicht fest verbunden ist. Häufig ist die nicht piezoelektrische Schicht leitfähig und dient gleichzeitig als Elektrode. Um ein elektrisches Feld anlegen zu können, wird die andere, freie Seite der piezoelektrischen Schicht auch elektrodiert. Der **Bimorph** besteht im Gegensatz zum Unimorph aus zwei piezoelektrisch aktiven Schichten, die miteinander verklebt sind [31]. Durch diese feste Verbindung wird beim Anlegen eines elektrischen Feldes bei unterschiedlicher Ausdehnung der Schichten eine Biegung hervorgerufen. Dabei können sich die Schichten entweder in unterschiedlichen Richtungen ausdehnen bzw. zusammenziehen oder in gleicher Richtung, jedoch mit unterschiedlicher Stärke. Man unterscheidet zwischen **parallelen** und **seriellen** Biegeaktuatoren. Beim seriellen Bimorph wird die Anregungsspannung über den ganzen Aktuator angelegt. Zwischen den Schichten des parallelen Bimorphs existiert noch eine Elektrode, über die an jede Schicht die Anregungsspannung individuell angelegt wird. Besteht der Aktuator aus mehr als zwei piezoelektrisch aktiven Schichten, dann wird er als **Multimorph** bezeichnet [33].

Der Hauptnachteil von allen drei Aktuatoren sind die hohen mechanischen Spannungen, die durch die Biegung hervorgerufen werden und am stärksten in den Klebeschichten sind. [41], [42]. Die Größe der mechanischen Spannung führt zur schnellen Ermüdung des Materials, dem Entstehen von Mikrorissen und es kann am Ende zum kompletten Bruch des Aktuators oder zu elektrischen Kurzschlüssen (Durchbrüchen) kommen [43]. Dadurch werden solche für Aktuatoren wichtige Parameter wie **Lebensdauer** und **Zuverlässigkeit** begrenzt [44].

1.4 Materialien mit einem Gradient der funktionalen Eigenschaften

1.4.1 FGM - Functional Gradient Materials

Eine Methode, um die Lebenszeit von Biegeaktuatoren zu verlängern und ihre Zuverlässigkeit zu verbessern, wurden durch die Anwendung von Materialien mit einem Gradient der funktionalen Eigenschaften (FGM) gefunden [33], [38]. FGM für piezoelektrische Aktuatoren sind monolithische Keramiken mit spezieller inhomogener Struktur und Eigenschaften [39], [40]. Die Materialparameter solcher Keramiken ändern sich kontinuierlich in eine oder mehrere Richtungen innerhalb des Materials. Zum Beispiel variiert bei der in dieser Arbeit beschriebenen Keramik die chemische Zusammensetzung kontinuierlich entlang der Dicke der Probe (s. Abb. 1.6).

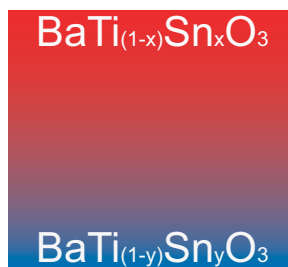


Abbildung 1.6: Keramische Gradientenmaterialien

Die Entwicklung der Gradientenmaterialien für Biegeaktuatoren wurde von japanischen Wissenschaftlern begonnen [49], [50]. Der Vergleich zwischen klassischen Aktuatoren und Aktuatoren aus Gradientenmaterialien zeigte, dass die mechanische Spannung in ferroelektrischen Biegern stark von der Verteilung der Eigenschaften abhängt und Risse und die Ermüdung des Materials bei klassischen Aktuatoren viel früher entstehen als bei denen aus FGM. Es wurden numerische und experimentelle Methoden entwickelt, um die mechanische Spannung in FGM abzuschätzen [51] - [53]. Weitere Untersuchungen haben bestätigt, dass die kontinuierliche Verteilung der Eigenschaften sowohl die mechanischen als auch die thermischen Spannungen im Material reduziert [54], [55], [56].

Ein anderer wichtiger Aspekt der Untersuchung der FGM ist die Bestimmung und Kontrolle des Eigenschaftsgradienten [57], [58]. Auch die Entwicklung neuer, geeigneter Gradientenmaterialien ist Gegenstand der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der FGM [59]. Da ständig neue Anwendungen für ferroelektrische Keramiken gefunden werden, gehen die Untersuchungen und die Entwicklung der FGM weiter.

Um Gradientenmaterialien herzustellen, werden oft die für homogene Materialien entwickelten Herstellungsverfahren angewendet. Zum Beispiel können piezoelektrische Keramiken mit inhomogener chemischer Zusammensetzung mit dem Mischoxidverfahren hergestellt werden [60], [72].

Es gibt noch eine Reihe weiterer Verfahren zur Herstellung von Gradientenmaterialien [61]-[66]. Beim so genannten *Thermal Spray* [61] Verfahren werden geschmolzene Teilchen des Materials auf ein Substrat gesprüht, wo sie dann schnell erkalten [62]. Beim *Chemical Vapor Deposition* Verfahren werden die geschmolzenen Teilchen des Materials mit Hilfe eines bestimmten Gases auf das Substrat aufgebracht, wobei es teilweise zur chemischen Reaktion zwischen Teilchen und Gas kommt [63]. Ein weiteres Verfahren ist die *High Temperature Synthesis*. Hier werden die gepressten Pulver nur von einer Seite erhitzt, so dass sich ein Temperaturgradient einstellt, der wiederum zu einem Gradienten

der Eigenschaften führt [64].

Nach der Herstellung der Gradientenmaterialien werden meist mehrere Eigenschaften des Materials inhomogen, andere hingegen homogen sein. Da die elastischen und dielektrischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung abhängig sind, hat die in Abb. 1.6 dargestellte Keramik zunächst einen Gradient der elastischen und dielektrischen Koeffizienten und erst nach dem Polen wird auch der piezoelektrische Koeffizient von der Dicke abhängig. Viele Verfahren basieren auf der Umwandlung des Gradienten der chemischen Zusammensetzung in einen Gradient der piezoelektrischen Koeffizient [7], [67]-[73]. Die inhomogene Verteilung der funktionellen Eigenschaften des Materials kann z.B. durch einen Gradienten des elektrischen Widerstands bzw. einen Gradienten des Polungsfelds erreicht werden [67], [68], [70]. Das Polungsfeld in einem Material mit einem Widerstandsgradient wird in dem Bereich mit hohem Widerstand konzentriert und diesen Bereich besser polen. Ein anderes Verfahren verwendet die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der chemischen Zusammensetzung [7], [71], [72]. Wird die Polungstemperatur so gewählt, dass ein Bereich des Gradientenmaterials während des Polens in der paraelektrischen Phase ist, so bleibt dieser piezoelektrisch inaktiv. Ein weiteres Verfahren ist das Polen mit einem Temperaturgradient, das auf der Temperaturabhängigkeit der Polungseigenschaften der Keramik basiert. In einer Keramik ohne chemischen Gradient wird in Polungsrichtung ein Temperaturgradient erzeugt. Nach dem Polen und der Stabilisierung der Temperatur besitzt die Keramik einen Gradienten der piezoelektrischen Koeffizient.

1.4.2 $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik mit einem Gradient des Zinngehalts

In der vorliegenden Arbeit wird $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS) - Keramik mit einem Gradient des Zinngehaltes untersucht. Dieses Mischkristallsystem wurde aufgrund der starken Abhängigkeit der piezoelektrischen und dielektrischen Koeffizienten vom Zinngehalt, besonders im Bereich von 0 bis 20 mol% **Sn**, gewählt. Die Zinnverteilung nach dem Sintern wurde mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (WDS-EPMA Verfahren: Abschnitt 1.6.2) untersucht. In Abb. 1.7 ist die gemessene Verteilung von Zinn in BTS(7.5-15), BTS(7.5-12.5-15) und BTS(7.5-10-12.5-15) Keramiken dargestellt. Die Mikroanalyse der inhomogenen BTS Keramik zeigt deutlich die Bereiche mit konstantem Zinngehalt und die Übergänge zwischen diesen Bereichen. Dabei hängt die Dicke des Übergangsbereiches vom Unterschied des Zinngehalts der benachbarten Schichten ab und ist für den Bimorph gleich $300 \mu\text{m}$, für den Trimorph 150 bzw. $200 \mu\text{m}$ und für den 4-morph gleich $150 \mu\text{m}$. Eine Bestätigung für diese Abhängigkeit zeigt der Trimorph, dessen Übergänge verschiedene Dicken haben. Dabei wird der breitere Übergang zwischen den Schichten BTS12.5 und BTS7.5 beobachtet, wo der Unterschied im Zinngehalt doppelt so groß ist wie zwischen den BTS15 und BTS12.5 Schichten.

Die Zinn-Diffusion führt zu einer Verringerung der Schichtdicke. Besonders betrifft das die inneren Schichten, die an zwei Übergangsschichten angrenzen. Andererseits sind sie immer noch deutlich als Schichten erkennbar. Als Folge besteht die $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik mit einem Gradient des Zinngehalts aus Schichten mit konstantem Zinngehalt und Übergänge mit unbekanntem dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften.

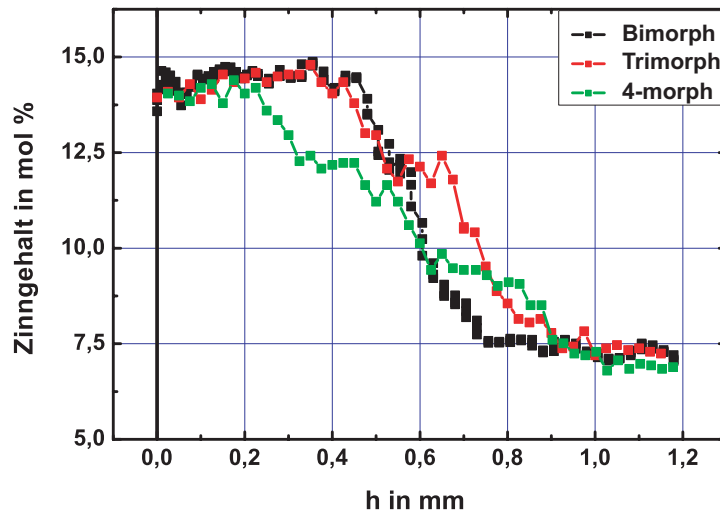


Abbildung 1.7: Die Verteilung des Zinngehalts in inhomogener BTS_x Keramik nach der Elektronenstrahlmikroanalyse (WDS)

Wenn eine solche monolithische Probe z.B. als Bimorph bezeichnet wird, bedeutet es nur, dass vor dem Sintern die Probe aus 2 Schichten bestanden hatte. Wie man in Abb. 1.7 sieht, macht der Anstieg der Anzahl der Schichten den Gradient des Zinngehalts glatter und schon beim 4-morph ist der Gradient zwischen den äußeren Schichten fast ideal.

1.5 Herstellung ferroelektrischer Keramiken

1.5.1 Mischoxidverfahren

Im den vorhergehenden theoretischen Abschnitten wurden die Eigenschaften von piezoelektrischen Keramiken und Kristallen beschrieben.

In dieser Arbeit werden Keramiken mit einem Funktionsgradienten auf der Basis des Mischsystems $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ untersucht. Deshalb beschränken sich die weiteren Abschnitte auf Herstellung und Eigenschaften dieser Keramiken.

Die Hauptbestandteile der $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ Keramik sind die zweiwertigen Ionen Ba^{+2} sowie die vierwertigen Ionen Ti^{+4} und Sn^{+4} . [13]-[18]. Die Eigenschaften der Keramik werden durch Änderungen des Zinngehalts variiert. Die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Zinngehalt wird in einem folgenden Abschnitt besprochen. Es existieren mehrere unterschiedliche Präparationsmethoden, um das Pulver als Ausgangsmaterial für die Keramik herzustellen. Generell unterscheidet man zwischen dem klassischen Mischoxidverfahren und nasschemischen Verfahren. Jedes dieser Verfahren besitzt Vor- und Nachteile. Die Wahl hängt insbesondere von den Anforderungen an das Endprodukt ab. Die in dieser Arbeit beschriebenen $BaTi_{(x-1)}Sn_xO_3$ Keramiken wurden mit dem Mischoxidverfahren hergestellt [19].

In Abb. 1.8 ist das Mischoxidverfahren zur Herstellung von $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Keramik schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird das aus BaCO_3 , TiO_2 , SnO_2 bestehende Ausgangsgemenge mit Wasser als Suspensionsmittel vermischt, zerkleinert und durch Erhöhung der Dichte aktiviert. Während des Kalzinierens des $\text{BaCO}_3/\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2/\text{Sn}_x\text{O}_2$ Gemenges, geht der Zersetzungsprozess des BaCO_3 mit der Bildung von festem $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ und gasförmigem Kohlendioxid einher. Das beschreibt die folgende Gleichung.

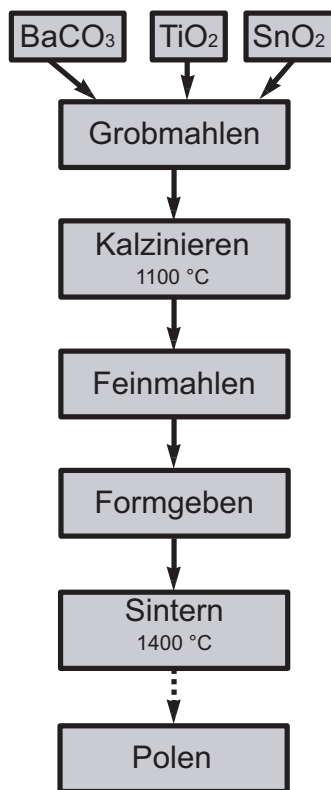
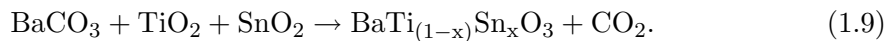


Abbildung 1.8: Herstellung von BTS Keramik

Um eine vollständige Zersetzung zu erreichen, sollte die Temperatur beim Kalzinieren ca. 1100°C betragen. Nach dem Kalzinieren besteht das $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ -Pulver aus sehr grobkörnigen Teilchenagglomeraten, die beim Feinmahlen zerkleinert werden und danach zu einem homogen granulierten Pressling gepresst werden. Als vorletzter Schritt werden die Presslinge durch eine Sinterung bei 1400°C in einen Festkörper mit kompakter polykristalliner Struktur, d. h. die endgültige Keramik, umgewandelt. Mit dem Mischoxidverfahren hergestellte Keramik hat eine Dichte, die ca. 90-95 % der theoretischen Dichte des Einkristalls entspricht. Die Abb. 1.9 zeigt ein Schlibbild einer BaTiO_3 Keramik mit einer mittleren Korngröße von ca. $50\ \mu\text{m}$.

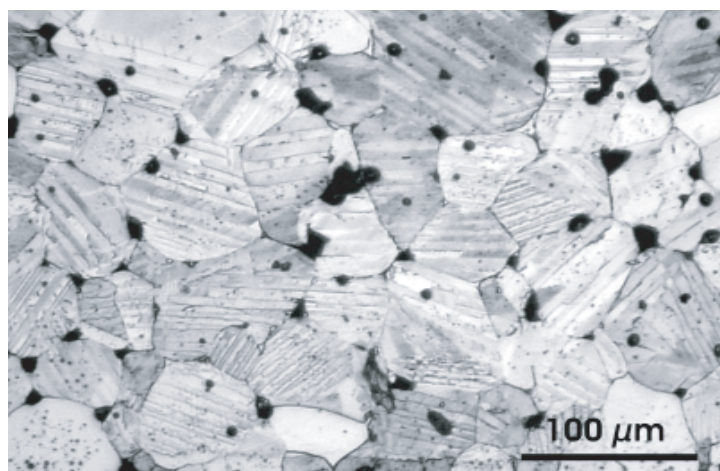


Abbildung 1.9: Schlibbild einer mit dem Mischoxidverfahren hergestellten BaTiO_3 Keramik

1.5.2 Polungsprozess der Ferroelektrika

Nach der Sinterung ist die piezoelektrische Keramik isotrop und zeigt keinen piezoelektrischen Effekt. Deshalb wird der Polungsprozess als letzter Schritt bezeichnet, obwohl er nicht zum Mischoxidverfahren gehört.

Da ohne Elektroden an die Keramik keine elektrische Spannung angelegt werden kann, werden die Proben vor dem Polen mit Aluminiumelektroden bedeckt (Metallisierung) [21].

Nach der Metallisierung werden die ferroelektrischen Keramiken gepolt. Während der Polung wird die Orientierung der Dipolmomente der Domänen in eine bestimmte Richtung erreicht. Das Polungsfeld muss dabei höher als das Koerzitivfeld sein und darf nur in einer, positiver oder negativer, Richtung angelegt werden. Die Größe des Feldes und die Dauer der Polung hängen von der "Beweglichkeit" der ferroelektrischen Domänen ab und werden oft experimentell, z.B. durch Messung der Hysteresekurve, bestimmt [23]. BaTi_(1-x)Sn_xO₃ Keramik wird bei Raumtemperatur und mit einer Gleichspannung von 2 kV/mm nach 5 Sekunden vollständig gepolt. Der Polungsprozess wurde im Ölbad durchgeführt, um einen Funkenüberschlag auf Grund der niedrigen Durchschlagfestigkeit von Luft zu vermeiden. Der Einfluss der Polungsfeldstärke und des Polungsgrades auf die Eigenschaften der Keramik wird in dieser Arbeit diskutiert.

1.5.3 Herstellung der BaTi_(1-x)Sn_xO₃ Keramik mit einem Gradient des Zinngehalts

Zur Herstellung wurde auch das Mischoxidverfahren verwendet. Zuerst wurden Pulver mit 0, 2.5, 5, 10, 12.5, 15, 20 mol% Zinn hergestellt (s. Abb. 1.8 bis zur Stufe *Sintern*). Danach wurde jeweils eine Pulverschicht mit einem bestimmten Zinngehalt in eine Form gebracht und gepresst. Die Schichtdicke betrug zwischen 0,67 und 0,335 mm. Danach wurde die nächste Schicht mit einem anderen Zinngehalt aufgebracht und das ganze wieder gepresst. War die Gesamtanzahl der Schichten erreicht, wurde das gesamte System gesintert. Die Sintertemperatur entsprach der bei der Herstellung der homogenen Keramik und betrug 1400°C. Nach dem Sintern erhielt man eine monolithische Keramik mit einem Gradient des Zinngehalts in Richtung der Dicke. Die Dicken der einzelnen Schichten betrugen zwischen 0.59 und 0.295 mm. Der chemische Gradient kann durch die Anzahl der Pulverschichten im Grünling beeinflusst werden. Wurden zum Beispiel nur zwei Schichten verwendet, wird die Keramik als **Bimorph** bezeichnet. Die Proben, die aus drei und vier Schichten bestehen, werden **Trimorph** und **4-morph** genannt. Da die Länge der vollständigen chemischen Bezeichnung schon für einen Bimorph lang ist (z.B. BaTi_{0.925}Sn_{0.075}O₃ – BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃) und mit Zunahme der Schichtzahl noch länger wird, werden bei der Bezeichnung der Schichtsysteme nur die ersten Buchstaben der chemischen Elemente (mit Ausnahme von Sauerstoff) und der Zinngehalt in mol% angegeben. Damit reduziert sich die Bezeichnung des erwähnten Bimorphs auf BTS(7.5-15). In Tabelle 1.1 sind die Bezeichnungen von einigen der untersuchten inhomogenen Keramiken angegeben.

Bimorph	Trimorph	4-morph
BTS(0-2.5)	BTS(2.5-0-7.5)	BTS(7.5-10-12.5-15)
BTS(7.5-15)	BTS(7.5-12.5-15)	BTS(0-5-10-7.5)
BTS(0-10)	BTS(0-2.5-7.5)	

Tabelle 1.1: Chemische Bezeichnungen ausgewählter inhomogener Keramiken

1.6 Experimentelle Methoden

1.6.1 Bestimmung der Biegeauslenkung

Das Biegeverhalten von Gradientenmaterialien wurde durch die Messung der Auslenkung untersucht. In Abb. 1.10 ist der Messaufbau für die Messung der Auslenkung graphisch dargestellt. Ein Ende des Aktuators ist fixiert und das andere Ende ist unter einem kapazitiven Abstandssensor positioniert. Das heißt, es wird die Auslenkung der freien Länge des Aktuators gemessen, die natürlich verändert werden kann. Das

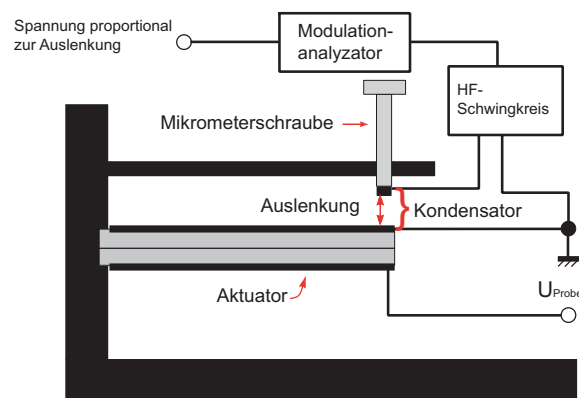


Abbildung 1.10: Graphische Darstellung der Messung der Auslenkung

Messverfahren beruht auf dem so genannten Kapazitätssondenprinzip. Die obere Seite des Aktuators dient als eine Platte des Messkondensators. Die andere Kondensatorplatte wird durch eine Mikrometerschraube möglichst dicht über dem Aktuator platziert. Dieser Messkondensator ist Teil eines Hochfrequenzschwingkreises. Wird eine Biegung des Aktuators durch die Anregungsspannung U_{Probe} erzeugt, ändert sich der Abstand zwischen den Kondensatorplatten und damit seine Kapazität und letztendlich die Frequenz des HF-Schwingkreises. Diese Frequenzänderung wird mit Hilfe eines Modulationsanalyzators HP 8910A in ein Spannungssignal umgewandelt. Das Signal wird mit einem Spannungsverstärker verstärkt und anschließend mit einem LockIn-Voltmeter gemessen. Als Ergebnis wird ein Spannungssignal proportional zur Auslenkung aufgenommen. Um dieses Verhältnis zu kalibrieren, wird die obere Kondensatorplatte mit einem Schrittmotor um einen definierten Betrag abgesenkt oder gehoben und die damit verbundene

Spannungsänderung gemessen. Dieser Betrag betrug im allgemeinen $20 \mu m$, bei einer Schrittweite des Motors von $2 \mu m$. Obwohl die Empfindlichkeit des kapazitiven Sensors sehr hoch ist, ist die Genauigkeit der Messung in erster Linie durch die Kalibrierung bestimmt und liegt bei ca. 5 %. Der Messplatz ist so gebaut, dass die Auslenkung nur bei Raumtemperatur gemessen werden kann. Um die Zerstörung des Hochfrequenzschwingkreises durch der Kurzschluss zwischen der Probe und obere Platte des Messkondenstors zu vermeiden, beträgt die maximale elektrische Spannung 500 V.

1.6.2 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Keramik

In dieser Arbeit wurde die Verteilung von Zinn in der $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ Keramik mit dem WDX-EPMA Verfahren bestimmt [92]-[94]. Bei diesem Verfahren werden die Proben mit Elektronen bestrahlt. Während der Bestrahlung werden Elektronen aus den inneren Schalen entfernt. Nach kurzer Zeit werden die Leerstellen von Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen wird als Röntgenquant (Photon) abgegeben. Die Energie des Photons ist charakteristisch für jedes chemische Element. Die Intensität der Photonenstrahlung (Anzahl der Photonen per Zeiteinheit) ist proportional zur Konzentration dieses Elements.

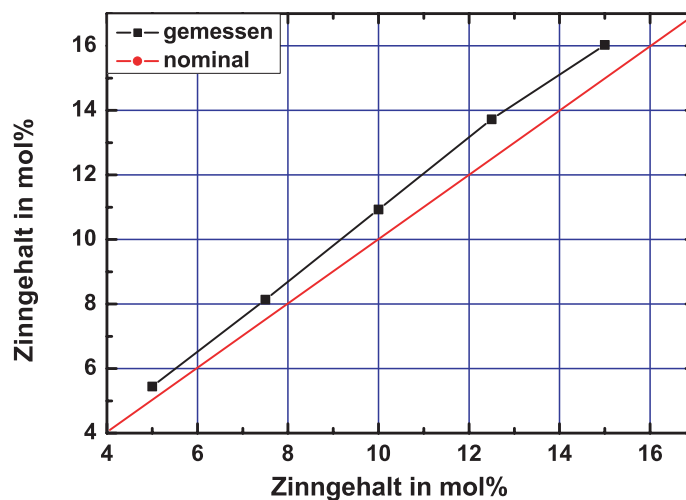


Abbildung 1.11: Der Zinngehalt von homogenen BTS_x Keramik nach Cameca CAMEBAX System

Die Messungen wurden mit dem System Cameca CAMEBAX France gemessen [95]. Wenn alle Elementen bekannt sind, wird das System die Konzentration des Elements durch Vergleich des gemessenen Signals mit einem Signal von so genannten Standards berechnet. Standards sind Materialien mit genau bekannter Konzentration ihrer Elemente. Bei dieser Untersuchung wurden dafür ein $BaTiO_3$ -Einkristall und metallisches Zinn verwendet.

Zuerst wurde die Konzentration des Elements Sn von einzelnen $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ Proben mit verschiedenem Zinngehalt bestimmt. Da die Sn-Konzentration dieser Proben schon bekannt war, konnte damit die Messgenauigkeit überprüft werden. Es wurde beobachtet, dass die gemessene Konzentration der Elemente höher war als die nominale (s. Abb. 1.11). Deshalb wurde ein Kalibrierungsfaktor bestimmt. Die im Abschnitt 1.4.2 dargestellte Verteilung des Zinngehalts in inhomogener BTS_x Keramik wurde mit diesem Kalibrierungsfaktor korrigiert.

1.6.3 Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

Zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften eines ferroelektrischen Materials wird ein Kondensator mit diesem Material gefüllt. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung U wird die Ladung des Kondensators im Vergleich mit Ladung des Vakuumkondensators bei konstanten U dank der Polarisierung des Materials höher. [74], [75]. Der Vergrößerungsfaktor ist als die Dielektrizitätskonstante bekannt. Da in Ferroelektrika durch die Orientierung der Dipole immer dielektrische Verluste auftreten, muss die Dielektrizitätskonstante als komplexe Zahl aufgeschrieben werden

$$\varepsilon_r^*(w) = \varepsilon'(w) + j\varepsilon''(w), \quad (1.10)$$

wobei ε' der Realteil, ε'' der Imaginärteil und w die Kreisfrequenz ist. Das Verhalten von Ferroelektrika in einem elektrischen Feld kann mit Hilfe dieser zwei Größen beschrieben werden [76], [77].

Es existieren viele Verfahren, um die dielektrischen Eigenschaften zu messen. Die Wahl des Verfahrens hängt insbesondere von folgenden Faktoren ab: Frequenz des elektrischen Feldes, Größe der Dielektrizitätskonstante und der dielektrischen Verluste sowie Form und Größe der Probe. Häufig wird bei niedrigen Frequenz ($0 - 10^7$ Hz) die *Steady-state Methode*, die Brückenmethode oder der Schwingkreis verwendet. Die *Standing-Wave-Methode* Methode wird im hohen Frequenzbereich ($10^8 - 10^{13}$) angewandt [78].

1.6.4 Ferroelektrische Hysteresekurve

Neben den genannten Kleinsignalmethoden ist die ferroelektrische Hysteresekurve d.h. die Abhängigkeit der Polarisierung \mathbf{P} von der angelegten elektrischen Feldstärke \mathbf{E} , eine wichtige Charakterisierung ferroelektrischer Materialien. Die Polarisierung ist als der Dipolmoment pro Volumeneinheit definiert. Da sich die Dipole im Inneren kompensieren, wird die makroskopische Polarisierung gleich der elektrischen Ladungsdichte auf der Oberfläche des Ferroelektrikums sein. Die Messung der Polarisierung wird häufig mit Hilfe der so genannten Sawyer-Tower Schaltung durchgeführt [79].

1.6.5 Bestimmung der piezoelektrischen Koeffizienten

Allgemein unterscheidet man Methoden für die Bestimmung der piezoelektrischen Koeffizienten, die entweder auf dem direkten oder inversen Piezoeffekt oder auch auf beiden Effekten beruhen. Bei der Verwendung des direkten Effektes wird die Oberflächenladung bei der mechanischen Belastung (Spannung) einer Probe gemessen [80].

Bei der Verwendung des inversen Piezoeffektes wird die Änderung der Probenabmessung durch eine Änderungen der elektrischen (Widerstand [81], Kapazität [82]), magnetischen (Induktivität [83]) oder optischen (Reflexion des Lichtes, Diffraction und die Interferenz des Lichtes [84]) Charakteristik des Messsystems bestimmt. Bei der piezoelektrischen Dehnung kommt es zu einer Deformation des Kristallgitters des Materials. Diese Deformation kann z.B. mit Hilfe der Röntgenstrahldiffraktometrie gemessen werden.

Bei der Untersuchung mit der so genannten Resonanzmethode werden die Eigenschwingungen der Probe mit einem elektrischen Wechselfeld [85], [86] angeregt. Auf Grund der Kopplung von direktem und inversem piezoelektrischen Effekt kommt es im Bereich der mechanischen Eigenfrequenz zu einem Maximum des Resonatorstroms. Aus dem Spektrum bestimmt man die Serienresonanzfrequenz und Parallelresonanzfrequenz für die Berechnung des piezoelektrischen Koeffizienten.

1.6.6 Mikrodehnungsmeßplatz

Die in dieser Arbeit verwendeten Hysteresekurven von Polarisierung und Dehnung sowie die piezoelektrischen und dielektrische Kleinsignalkoeffizienten wurden mit Hilfe des Mikrodehnungsmessplatzes gemessen (Abb. 1.12) [87]. Dieser Messplatz beruht auf drei Messprinzipien: Sawyer-Tower-Schaltung, Kapazitätssonde und Kompensationsprinzip [88]. Die Dielektrizitätskonstante und die Polarisierung werden mit einer modifizierten Sawyer-Tower-Schaltung gemessen [79], [89]. Für die Bestimmung verschieden großer Probenkapazitäten sind zwei unterschiedliche Kondensatoren C_s für die Sawyer-Tower-Schaltung vorgesehen.

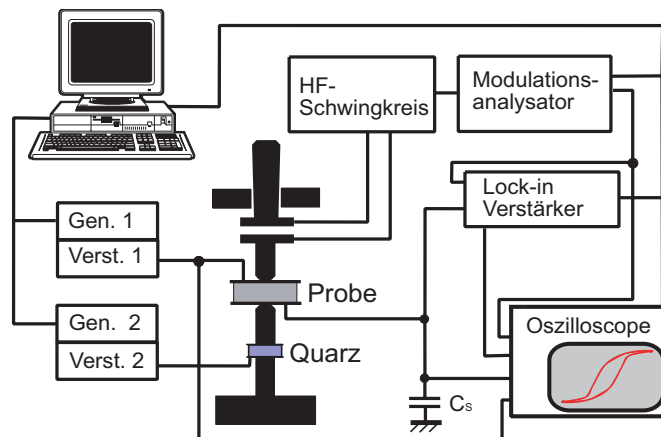


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung des Mikrodehnungsmeßplatzes

Die Dehnung wird mittels einer Kapazitätssonde gemessen. Dafür wird die elektrodierte Probe zwischen zwei Stößeln platziert. Der obere Stößel wird durch eine 6 Punkt-Aufhängung gehalten, so dass er nur senkrecht nach oben oder unten bewegt werden kann, seitliche Bewegungen sind ausgeschlossen. An der Oberseite des Stößels

befindet sich eine Kondensatorplatte. Eine zweite Kondensatorplatte wird mit Hilfe einer Mikrometerschraube möglichst nah herangeführt. Dieser Messkondensator ist Teil eines Hochfrequenzschwingkreises, dessen Wirkungsweise bzw. der weitere Signalgang analog zur Beschreibung der Biegemessung (Abschnitt 1.6.1) ist. Zur Kalibrierung des Verhältnisses von Messspannung und Änderung der Probendicke wird eine Quarzscheibe verwendet, die mechanisch mit der Probe in Reihe geschaltet ist. Der piezoelektrische Koeffizient des Quarzes beträgt $d_{Quarz}=2,89$ pm/V und ist von der Größe der Anregungsspannung weitgehend unabhängig.

Der piezoelektrische Koeffizient (Kleinsignal) wird mit Hilfe des Kompensationsprinzips bestimmt. Dazu wird die Quarzscheibe durch einen phasengekoppelten zweiten Generator mit einer Wechselspannung der gleichen Frequenz angeregt. Nun werden Amplitude und Phase der Quarzspannung so lange variiert, bis Quarz und Probe genau gegenphasig schwingen und mit der Kapazitätssonde keine Längenänderung mehr gemessen wird. Ist die Probe so eingebaut, dass die Dehnung parallel zum angelegten elektrischen Feld gemessen wird, so ergibt sich der piezoelektrische Koeffizient d_{33} der Probe

$$d_{33,Probe} = \frac{S_{3,Probe}}{E_{3,Probe}} = \frac{U_{Quarz}}{U_{Probe}} d_{Quarz}, \quad (1.11)$$

wo U_{Quarz} die am Quarz und U_{Probe} die an der Probe angelegte Spannung ist. Wird die Probe so zwischen die beiden Stößel eingebaut, dass das elektrische Feld der Probe senkrecht zur Richtung der Dehnungsmessung anliegt, kann der piezoelektrische Koeffizient d_{31} gemessen werden. Dieser ergibt sich dann ebenfalls aus den Quarz- und Probenspannungen U_{Quarz} , U_{Probe} sowie der Dicke h und Breite w der Probe mit Hilfe des Ausdrucks

$$d_{31,Probe} = \frac{S_{1,Probe}}{E_{3,Probe}} = \frac{U_{Quarz}}{U_{Probe}} \frac{h}{w} d_{Quarz}. \quad (1.12)$$

Bei diesem Verfahren ist die Messfrequenz durch die mechanische Eigenfrequenz des Stößels begrenzt, die bei ca. 2kHz liegt. Um Störungen auszuschließen, werden die Messungen bei Frequenzen unter 1kHz durchgeführt. Typische Messfrequenzen liegen bei ca 100 Hz. Man spricht deshalb auch von einer quasistatischen Messung. Die gesamte Messapparatur befindet sich in einem Thermostat, so dass Messungen im Temperaturbereich von -40°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden können.

1.6.7 Numerische Modellierung mit Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode (**FEM**), ist ein numerisches Berechnungsverfahren, mit dem Spannungen und Verformungen komplexer geometrischer Strukturen berechnet werden können [96], [97], [98]. Die zu untersuchende Struktur wird in eine endliche Anzahl Elemente, daher die Bezeichnung *Finite Elemente*, unterteilt, die über Knoten miteinander verbunden sind. Für jedes dieser Elemente wird unter Berücksichtigung von Anfangs- oder Randbedingungen der physikalische Sachverhalt formuliert. Die Beschreibungen aller Elemente werden in einem Gesamtgleichungssystem zusammengefasst. Dieses wird dann mittels spezieller Methoden der numerischen Algebra gelöst.

Bei der Untersuchung der piezoelektrischen Aktuatoren wird die FEM zur 3D-Modellierung

des Biegeverhaltens verwendet. Berechnet wurden die Auslenkung der Biegeelemente sowie die Verteilung aller Komponenten der mechanischen Spannung. Ein Nachteil der Methode ist, dass sie keine analytischen Lösungen für die Abhängigkeit zwischen verschiedenen Parametern liefert, z.B. zwischen der Auslenkung und der Anzahl der Schichten. Die FEM kann nicht auch mit unendlichen Zahlen umgehen, weshalb der Gradient immer durch eine endliche Anzahl von Schichten dargestellt werden musste.

Die Modellierungen in dieser Arbeit wurden von Dr. R. Steinhausen und Dr. W. Seifert mit dem kommerziellen FEM-Programm ANSYS durchgeführt.