

Piezoelektrische Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden

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

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Stefan Denneler

aus

Wiesbaden

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel
Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 2011

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2011

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 2

Stefan Denner

**Piezelektrische Vielschichtaktoren
mit kupferbasierten Innenelektroden**

Shaker Verlag
Aachen 2012

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., 2011

Copyright Shaker Verlag 2012

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-0747-3

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 erreicht, da sich mit ihrer Hilfe 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. Als Folge arbeiten Verbrennungsmotoren verbrauchsgünstiger, leistungsstärker und rohemissionsärmer.

Herzstück solcher Einspritzventile sind piezoelektrische Aktoren. Damit man mit praktisch handhabbaren elektrischen Betriebsspannungen die benötigten Auslenkungen erreicht, werden diese Aktoren in Vielschichttechnik aufgebaut. Hierbei werden mit Elektroden versehene keramische Folien aufeinandergestapelt, verpresst und anschließend zu einem monolithischen Aktor versintert. Da geeignete piezoelektrische Keramiken bei Temperaturen um 1000 °C gesintert werden müssen, kann man nur hochschmelzende Edelmetalle (typischerweise Ag/Pd-Legierungen) als Innenelektroden einsetzen. Mittlerweile trägt der Edelmetallpreis mit einem hohen zweistelligen Prozentbereich zu den gesamten Materialkosten eines Vielschichtaktors bei. Daher wird versucht, die Innelektroden aus hochschmelzenden Nichtedelmetallen darzustellen, wobei kupferbasierte Innenelektroden besonders geeignet sind. Dazu wird die Keramik in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert, deren Sauerstoffpartialdruck sehr genau eingestellt werden muss, damit das Elektrodenmaterial nicht aufoxidiert wird und gleichzeitig die piezoelektrische Keramik nicht reduziert wird.

Hier setzt der vorliegende Beitrag an. Übergreifendes Ziel ist die Untersuchung der Faktoren, die Herstellung und Eigenschaften piezoelektrischer Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden beeinflussen. In einem ganzheitlichen Ansatz wird die gesamte Prozesskette analysiert, beginnend mit der Auswahl der organischen Schlickerbestandteile über die Art und Weise der Entbinderung und die Auswahl geeigneter Werkstoffe für die Innenelektroden bis hin zur Wahl der Sinteratmosphäre. Die elektromechanische Charakterisierung der Aktoren schließt die Arbeit ab.

Bayreuth im September 2011

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

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	3
2 Grundlagen	4
2.1 Piezoaktorik	4
2.1.1 Piezoelektrika	4
2.1.2 Piezoelektrische monolithische Vielschichtaktoren	9
2.1.3 Herstellung piezoelektrischer Vielschichtaktoren	10
2.1.3.1 Prozessablauf	10
2.1.3.2 Innenelektrodenmaterialien für Vielschichtaktoren	12
2.1.3.3 Entbinderung von keramischen Grünkörpern	19
2.1.3.4 Sintern von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	26
2.2 Defektchemische Beschreibung von Oxidkeramiken	33
2.2.1 Defektchemie an Perowskiten	33
2.3 Stand der Technik für PZT-Aktoren mit Kupferinnenelektrode	35
3 Experimentelles Vorgehen	40
3.1 Pulveraufbereitung	40
3.1.1 Rohstoffe	40
3.1.2 Pulveraufbereitung	40
3.1.2.1 Übersicht über die untersuchten Keramikzusammensetzungen	42
3.2 Probenherstellung	43
3.2.1 Mehrschichtlaminare	44
3.2.1.1 Schlickerherstellung und Foliengießen	44
3.2.1.2 Siebdruck	46

3.2.1.3 Stapeln und Laminieren	47
3.2.1.4 Vereinzeln der Aktoren	48
3.2.2 Tablettenproben	48
3.2.2.1 Untersuchung des Prozesseinflusses auf die Aktorkeramik	48
3.3 Thermische Prozesse	49
3.3.1 Aufbau des Ofens	49
3.3.2 Entbinderung	50
3.3.2.1 Entbindern der Proben in befeuchteter Stickstoffatmosphäre	50
3.3.2.2 Entbindern der Proben in Luftatmosphäre	51
3.3.3 Sinterung	52
3.3.3.1 Sinterung der Proben in befeuchteter Stickstoffatmosphäre	52
3.3.3.2 Sintern der Proben in Luft- oder Stickstoffatmosphäre	53
3.3.4 Kontaktierung	54
3.3.4.1 Tablettenproben und Lamine	54
3.3.4.2 Aktoren	54
3.4 Charakterisierungsmethoden	56
3.4.1 Thermische Charakterisierungsmethoden	56
3.4.1.1 Thermogravimetrische Analysen	56
3.4.1.2 Kalorimetrische Analyse (DSC)	58
3.4.1.3 Dilatometeruntersuchungen	58
3.4.2 Makroskopische Charakterisierungsmethoden	59
3.4.2.1 Dichtebestimmung	59
3.4.2.2 Lichtmikroskopische Gefügecharakterisierung	59
3.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	59
3.4.2.4 Kohlenstoffgehaltsbestimmung	60
3.4.3 Piezoelektrische Charakterisierung	60

3.4.3.1 Kleinsignaleigenschaften	60
3.4.3.2 Polung und Hysterese	61
3.4.3.3 Elektromechanische Eigenschaften	62
3.4.3.4 Großsignaleigenschaften	62
3.4.3.5 Temperaturabhängige Kennwerte	63
4 Entbinderung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren	64
4.1 Untersuchung der Schlickersysteme	64
4.1.1 Thermoanalyse der Schlickerbestandteile	64
4.1.1.1 Wasserbasiertes Polyurethan-Schlickersystem Hydran	65
4.1.1.2 Wasserbasiertes Polyacrylat-Schlickersystem WB4101	67
4.1.1.3 Organisches Polyacrylat Schlickersystem NT1008	68
4.1.1.4 Fazit aus der Analyse der Schlickerbestandteile	68
4.1.2 Thermogravimetrische Untersuchungen an Laminaten	70
4.1.2.1 Beschreibung des Zersetzungsverhaltens	70
4.1.2.2 Einfluss der Elektroden-schicht auf das Zersetzungsverhalten	74
4.1.2.3 Einfluss der Bauteilgeometrie auf das Zersetzungsverhalten	76
4.2 Entbinderung im Prozessofen	79
4.2.1 Einfluss der Atmosphäre auf Massenverlust und Kohlenstoffgehalt	80
4.2.2 Zusammenfassung der Entbinderungsuntersuchungen	82
4.3 Eigenschaften der verwendeten Metallisierungsvarianten	83
4.3.1 Schmelztemperatur der verwendeten Kupferlegierungen	84
4.3.2 Zersetzung und Oxidationsverhalten der verwendeten Pasten	85
4.3.3 Oxidationsverhalten der Pasten im Grünlaminat an Luft	87
4.4 Zusammenfassung der Entbinderung von Laminaten mit Elektroden	89

5 Sinterung von Piezoaktoren mit kupferhaltigen Innenelektroden	91
5.1 Verdichtungsverhalten und Eigenschaften der PZT-Keramik	91
5.2 Sinterung der Vielschichtaktoren	95
5.2.1 Bewertung der unterschiedlichen Kupfermetallisierungen	96
5.2.2 Eigenschaften der hergestellten Vielschichtaktoren	103
5.2.3 Vergleich der Eigenschaften mit herkömmlichen Aktoren	105
5.3 Zusammenfassung der Sinterung von Vielschichtaktoren	107
6 Untersuchungen zum Materialverhalten unter Cu-Cofiring Bedingungen	108
6.1 Auswirkungen der Sinteratmosphäre auf die Gefügeausbildung	108
6.1.1 Gefügeausbildung	109
6.1.2 Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften	110
6.2 Einfluss von Kupferoxid auf die Eigenschaften der PZT-Keramik	113
6.2.1 Physikalische Eigenschaften	114
6.2.1.1 Verdichtungsverhalten	114
6.2.1.2 Gefügeausbildung	116
6.2.1.3 Masseverlust beim Sintern	119
6.2.2 Einfluss auf die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften	122
6.2.2.1 Dielektrischen Eigenschaften	122
6.2.2.2 Piezoelektrische Eigenschaften	123
6.3 Diskussion	128
6.3.1 Ausbildung der Gitterdefekte bei der Sinterung der PZT-Keramik	129
6.3.1.1 Gitterdefekte in oxidierender Sinteratmosphäre	129
6.3.1.2 Gitterdefekte in inerte und reaktiver Sinteratmosphäre	131
6.3.2 Verdichtungsverhalten	135
6.3.3 Übertragung der Erkenntnisse auf Aktoren mit Innenelektroden	138

7 Zusammenfassung und Ausblick	141
7.1 Zusammenfassung	141
7.2 Ausblick	143
8 Summary	144
Literaturverzeichnis	146

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
A	Fläche, Oberfläche	m^2
B	Breite	mm
C	Kapazität	F
c	Konzentration eines Stoffes	g/mol
D	Durchmesser	mm
d	Dicke	mm
D	Dielektrische Verschiebung	C/m^2
d_{33}	Piezokoeffizient	pm/V
d_{33}^*	Großsignal-Piezokoeffizient	pm/V
d_a	Partikeldurchmesser des bereits entbinderten Grünkörpers	μm
D_{ges}	Gesamte dielektrische Verschiebung in einem Dielektrikum	C/m^2
d_i	Partikeldurchmesser des noch nicht entbinderten Grünkörpers	μm
d_{ij}	Piezoelektrische Konstante	pm/V
d_P	Partikelgröße	μm
E	Elektrisches Feld	V/m
E	Elektrische Feldstärke	kV/mm
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/mol
E_C	Koerzitivfeldstärke	kV/mm
E_Z	Zersetzungsenergie	kJ/mol
ΔG_R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
H	Probendicke	mm
K	Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz	1
k	Boltzmannkonstante	1,381 J/K
k_{eff}	Effektiver Kopplungsfaktor	1
k_p	Planarer Kopplungsfaktor	1

KG	Korngröße	μm
L	Länge	mm
m	Masse	g
M	Molare Masse	g/mol
m_0	Ausgangsmasse einer Substanz, z. B. vor der Entbinderung	g
n	Drehzahl	$1/\text{s}$
p_i	Partialdruck	bar
P_i	Induzierte Polarisierung	C/m^2
P_r	Remanente Polarisierung	C/m^2
P_{sp}	Spontane Polarisierung	C/m^2
Δp	Druckdifferenz	bar
Q_i	Elektrostriktiver Koeffizient	m^4/C^2
R	Gaskonstante	$8,314 \text{ J/K/mol}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
s_r	Remanente Dehnung	$\%$
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$
T_m	Schmelztemperatur	$^\circ\text{C}$
T_{Sinter}	Sintertemperatur	$^\circ\text{C}$
T_{Um}	Temperatur, bei der die Gaszusammensetzung bei der Entbinderung geändert wird	$^\circ\text{C}$
U	Elektrische Spannung	V

Griechische Symbole	Beschreibung	Einheit
α	Aktivität einer chemischen Substanz	1
χ	Feststoffgehalt	1
δ	Konzentration der Sauerstoffleerstellen in einer Oxidkeramik	1
ε	Porosität einer Probe	%
ε_0	Dielektrizitätskonstante	8,854 J/V/m
ε_r	Relative Permittivität	1
η	Viskosität eines Mediums	mPas
\square	Leerstellen in einer keramischen Zusammensetzung	1
θ	Elektrische Leitfähigkeit	$\Omega \cdot m$
κ	Krümmungsradius	mm
ρ	Dichte	g/cm^3
σ_o	Oberflächenspannung	N/m
σ	Standardabweichung einer Eigenschaft	1
Ω	Atomvolumen	Cm^3

Abkürzung	Beschreibung
Ag-Cu-Paste	Paste, bestehend aus Organik und silberbeschichteten Kupferpartikeln
AgPd5	Silber-Palladiumlegierung mit einem Palladiumanteil von 5 mol-%
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ESR	Elektronenspin Resonanzanalyse
gew-%	Prozentangabe, bezogen auf die Masse
mol-%	Prozentangabe, bezogen auf die Stoffmenge
MPB	Morphotrope Phasengrenze
REM	Rasterelektronen Mikroskopie
RK	Riesenkorn
TGG	Templated Grain Growth
vol-%	Prozentangabe, bezogen auf das Volumen
WDX	Wellenlängendispersive Röntgen Analyse

Summenformeln chemischer Zusammensetzungen

Abkürzung	chemische Formel	Beschreibung
BBP		Butylbenzyl-Phthalat
BT	BaTiO_3	Bariumtitanat
BZT	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	Barium-Zirkonat-Titanat
Cu_2O	Cu_2O	Kupfer-I-Oxid
CuO	CuO	Kupfer-II-Oxid
Li_2O	Li_2O	Lithiumoxid
NdMn-PZT	$\text{Pb}_{1,0}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}, \text{Ti})_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	mit Neodym und Mangan dotierte Piezokeramik
PCT	$(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$	Blei-Kalzium-Titanat
PMN-PT	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$	Blei-Magnesiumniobat-Blei-Titanat
PT	PbTiO_3	Blei-Titanat
PVA		Polyvinylalkohol, Binder zur Herstellung keramischer Grünlinge
PVB		Polyvinylbutyral, Binder zur Herstellung keramischer Grünlinge
PZ	PbZrO_2	Blei-Zirkonat
PZN	$\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$	Blei-Zink-Niobat
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	Blei-Zirkonat-Titanat
ST	SrTiO_3	Strontium-Titanat
TiO_2	TiO_2	Titanoxid
ZrO_2	ZrO_2	Zirkonoxid
ZTO	$\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$	Zirkon-Titanat

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Piezoelektrizität durch Pierre und Jaques Curie im Jahr 1880 haben sich als Ergebnis intensiver Material- und Prozessentwicklungen neue Anwendungsgebiete für piezoelektrische Bauteile erschlossen. Ferroelektrische Materialien wie Blei-Zirkonat-Titanate (PZT) bilden die Basis für piezoelektrische Keramiken, welche sich durch die Fähigkeit auszeichnen, elektrische in mechanische Energie wandeln zu können. Dieser Effekt wird bei dem Einsatz piezoelektrischer Keramiken in Aktoren ausgenutzt. Das Anlegen eines elektrischen Feldes an das Bauteil bewirkt eine Ladungsverschiebung im Kristallgitter. Die daraus resultierende Gitterverzerrung führt zu einer Längenänderung des Bauteils. Die resultierende Dehnung ist proportional zur angelegten Feldstärke und beträgt typischerweise 1 ‰ bei einer elektrischen Feldstärke von 2 kV/mm.

Um große Auslenkungen zu erzielen, kann ein entsprechend großes Bauteil verwendet werden. Dieses erfordert jedoch zur Einstellung des elektrischen Feldes hohe elektrische Spannungen. Dagegen ermöglicht ein Verbundkörper aus mehreren Schichten piezoelektrisch aktiver Keramik und elektrisch leitender Innenelektroden eine ebenso große Auslenkung bei niedrigen elektrischen Spannungen. Die Auslenkungen der mechanisch in Reihe geschalteten Elemente der PZT-Keramik addieren sich zu der Gesamtauslenkung des Aktors. Diese Vielschichtaktoren besitzen keramische Schichtdicken von 50 µm bis 100 µm und Ansteuerspannungen von 100 V bis 200 V [RAN05].

Ziel der heutigen Weiterentwicklung ist neben der Senkung der Material- und Herstellungskosten auch die Steigerung der Lebensdauer im Betrieb sowie der Energieeffizienz. Diese Anforderungen sind jedoch meist nicht miteinander verträglich. Soll beispielsweise die elektrische Ansteuerspannung der Bauteile weiter gesenkt werden, kann dies über eine Reduzierung der keramischen Schichtdicken realisiert werden. Um dabei die gleiche Auslenkung sicherzustellen, steigt die Anzahl der benötigten piezoelektrischen Schichten und somit auch die Anzahl der elektrisch leitenden Innenelektroden, was heute noch einen nicht unerheblichen Kostenfaktor darstellt.

Einer der ersten piezoelektrischen Vielschichtaktoren wurde 1983 in einem Nadeldrucker der Firma NEC eingesetzt [TAK83]. Durch die Einführung einer Innenmetallisierung aus 70 % Silber und 30 % Palladium wurde vor ca. 15 Jahren die technische Grundlage geschaffen, piezoelektrische Vielschichtaktoren im großtechnischen Maßstab zu akzeptablen Preisen herzustellen [WER88, SCH00]. Die Ablösung der bis dato verwendeten Platinelektroden durch die Einführung der kostengünstigeren silberhaltigen Innenelektroden ermöglichte die Entwicklung von piezoelektrisch getriebenen Einspritzventilen im Automobilbau [EGG99, SCH02]. Die technische Voraussetzung hierfür war eine Senkung der Sintertemperatur der PZT-Keramik von über 1300 °C auf ca. 1150 °C.

Mit der Entwicklung neuer, niedrigsinternder PZT-Keramiken und den dazu erforderlichen Feinmahprozessen können heutzutage auch Vielschichtaktoren mit einem Palladiumgehalt der Innenelektroden von nur noch 5 % bei Sinter-temperaturen unter 1000 °C hergestellt werden.

Motiviert durch den hohen und stark schwankenden Palladiumpreis am Weltmarkt wurde die bereits aus der Fertigung von kostengünstigen Kondensatorbauteilen auf Bariumtitanatbasis bekannte „Kupfertechnologie“ [UCH93, HIR92, HEN01] erstmals im Jahr 2001 zur Herstellung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden präsentiert [FEL01]. Die zur Herstellung dieser Aktoren nötigen Prozessbedingungen bedürfen einer ausgeklügelten Prozesssteuerung zur Einstellung der Gasatmosphäre. So besticht Kupfer als Elektrodenmaterial zwar durch seinen äußerst geringen Materialpreis, macht allerdings eine deutlich kostenintensivere Prozessführung zur Herstellung der Piezoaktoren notwendig.

1.2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll ein tieferes Verständnis für die Vorgänge bei der Herstellung von Piezoaktoren mit kupferhaltigen Innenelektroden entwickelt werden. Hierzu soll ein Laborprozess für die Herstellung von derartigen Aktoren erarbeitet werden. Die Untersuchung wesentlicher Prozessschritte bei der Herstellung der Aktoren soll diejenigen Einflussfaktoren aufzeigen, von denen im Anschluss Optimierungspotentiale abgeleitet werden können. Der Vergleich der Aktoreigenschaften mit Referenzbauteilen soll die Vor- und Nachteile der Prozesstechnik aufzeigen.

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Themenbereiche untergliedern. Im ersten Themenbereich werden zwei unterschiedliche Prozessrouten zur Herstellung von Piezoaktoren mit Kupferelektroden untersucht. Die dabei verwendeten Abläufe lehnen sich an die Arbeiten [FEL01, HEN03, RAN05] an. Einerseits können metallische Kupferpasten durch eine geeignete Einstellung in einer Dampf/Stickstoffatmosphäre entbindert und gesintert werden. Indem die in der Paste verarbeiteten Kupferpartikel gegen Oxidation geschützt werden, besteht andererseits die Möglichkeit einer Entbinderung in Luftatmosphäre und einer anschließenden Sinterung in Stickstoffatmosphäre [TSU00]. Hierzu werden in der Arbeit unterschiedliche Passivierungsschichten auf den Kupferpartikeln verwendet und auf ihre Eignung im Herstellungsprozess geprüft.

Im zweiten Themenbereich wird die Sinterung der unterschiedlichen Aktoren untersucht. Neben dem Verdichtungsverhalten der Keramik werden auch die thermomechanischen Eigenschaften der Elektrode sowie Oxidations- und Reduktionsvorgänge betrachtet. Abschließend werden die hergestellten Aktoren mit Referenzbauteilen verglichen.

Im dritten Themenbereich der Arbeit werden die Vorgänge bei der Sinterung anhand von Musterproben untersucht. Dabei wird der Einfluss der Keramik von dem der Elektrode und einer möglichen Oxidphase getrennt betrachtet, um Aussagen über die Sintervorgänge und die Defektzustände¹ zu gewinnen. Diese Erkenntnisse werden auf die hergestellten Aktoren übertragen und anhand der messbaren piezoelektrischen Eigenschaften überprüft.

¹ Defekte sind hier als punktförmige Abweichungen vom idealen Gitterzustand zu verstehen.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erläutert. Soweit nicht anders angegeben, wurden sie aus den Schriften [RUS95, JAF71, SON74, XU91] zusammengefasst.

2.1 Piezoaktorik

2.1.1 Piezoelektrika

Die *Piezoelektrizität* beschreibt die Eigenschaft dielektrischer Feststoffe, mechanische Spannungen in elektrische Ladungen zu wandeln. Grundlage zur Beschreibung aller dielektrischen Werkstoffe ist die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} . Diese beschreibt die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten beim Anlegen eines elektrischen Feldes \mathbf{E} . Im Vakuum gilt die Abhängigkeit der beiden Größen über die Dielektrizitätskonstante ε_0 , Gleichung (2.1).

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} \quad (2.1)$$

Wird ein elektrisches Feld an ein Dielektrikum angelegt, werden Ladungsschwerpunkte darin verschoben. Dabei kommt es zu einer Polarisation \mathbf{P} . Die gesamte dielektrische Verschiebung \mathbf{D}_{ges} addiert sich aus der dielektrischen Verschiebung im Vakuum \mathbf{D}_{vak} und der Polarisation \mathbf{P} des Dielektrikums. Die gesamte dielektrische Verschiebung \mathbf{D}_{ges} kann mit Hilfe der dielektrische Konstante ε_0 und der relativen Permittivität ε_r nach Gleichung (2.2) berechnet werden.

$$\mathbf{D}_{ges} = \mathbf{D}_{vak} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mathbf{E} \quad (2.2)$$

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes \mathbf{E} an ein beliebiges Material tritt immer Elektrostriktion auf. Bei der Elektrostriktion dehnt sich das Material proportional zum Betrag der induzierten Polarisation \mathbf{P}_I nach Gleichung (2.3) aus.

$$s = Q_i \cdot P_I^2 \quad (2.3)$$

Die Proportionalitätskonstante ist hier als Elektrostriktionskoeffizient Q_i definiert. Da die Dehnung s vom Quadrat der Polarisation abhängt, ist sie von der Richtung des elektrischen Feldes \mathbf{E} unabhängig. Die Gitterstruktur eines Werkstoffes hat dabei keinen Einfluss auf die Elektrostriktion. Bei den Gitterstrukturen muss zwischen denen mit zentrosymmetrischer und nicht-zentrosymmetrischer Einheits-

zelle unterschieden werden. Die nicht-zentrosymmetrischen Gitterstrukturen weisen die Fähigkeit zur Ausbildung einer *spontanen Polarisation* \mathbf{P}_{sp} auf. Für diese Gittersysteme ergibt sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes \mathbf{E} die Dehnung s gemäß Gleichung (2.4).

$$s = Q_j \cdot (\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_{sp})^2 = Q_i \cdot P_i^2 + 2Q_j \cdot \mathbf{P}_{sp} \cdot \mathbf{P}_i + Q_j \cdot P_{sp}^2 \quad (2.4)$$

Während die beiden quadratischen Terme die induzierte und die spontane Elektrostriktion beschreiben, wird das mittlere Glied der Gleichung (2.4) als piezoelektrischer Effekt bezeichnet.

Die Fähigkeit eines Werkstoffes eine Polarisationsänderung aufgrund einer mechanischen Spannung zu bewirken, nennt man *Piezoelektrizität*. Die dabei erzwungene elektrische *Polarisation* ergibt sich aus der mechanischen Spannung und der piezoelektrischen Konstanten d_{ij} . Dieser Vorgang gilt als direkter piezoelektrischer Effekt. Wird umgekehrt ein elektrisches Feld \mathbf{E} an einen piezoelektrischen Körper angelegt, so bewirkt die Ladungsverschiebung im Kristall eine Deformation. Dies wird als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet.

Ferroelektrika als Untergruppe der *Piezoelektrika* besitzen die Eigenschaft der *spontanen Polarisation* \mathbf{P}_{sp} . Diese tritt beim Unterschreiten der charakteristischen *Curietemperatur* T_C durch Gitterumwandlungen ein. Eine zusätzliche Eigenschaft ist das Auftreten von Domänen. Dies sind Bereiche einheitlicher Polarisation. Innerhalb eines Kornes können mehrere Domänen auftreten. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die Ausrichtung der Domänen beeinflusst werden. Die Änderung der Domänenausrichtung im Kristall und die Verschiebung von Domänenwänden im keramischen Gefüge bestimmen die elektromechanischen Eigenschaften der Ferroelektrika.

Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) hat neben Bariumtitanat (BaTiO_3 , BT) die größte technische Bedeutung unter den Ferroelektrika. Während BaTiO_3 bevorzugt für Kondensatoranwendungen eingesetzt wird, zeichnet sich PZT durch eine höhere *Curietemperatur* und eine hohe piezoelektrische Konstante aus. PZT ist daher für die Anwendung als Sensor- oder Aktorwerkstoff geeignet. Beide Werkstoffe kristallisieren in der *Perowskitstruktur* gemäß der allgemeinen Formel ABO_3 . Oberhalb der Curietemperatur liegt PZT kubisch vor. Dabei belegen die Bleiionen die Eckplätze der Elementarzelle. Die Zirkon- bzw. Titan-Kationen

belegen untereinander statistisch verteilt die raumzentrierten B-Plätze und werden von den flächenzentrierten Sauerstoffanionen umgeben. Beim Abkühlen unter die Curietemperatur kommt es zu einer rhomboedrischen oder tetragonalen Gitterverzerrung, Abbildung 2.1. Durch die Gitterverzerrung verschiebt sich vor allem die Lage des Zentralatoms B^{4+} relativ zum Gitter. Die Verschiebung des Ladungsschwerpunkts ist Ursache für die *spontane Polarisation* P_{sp} .

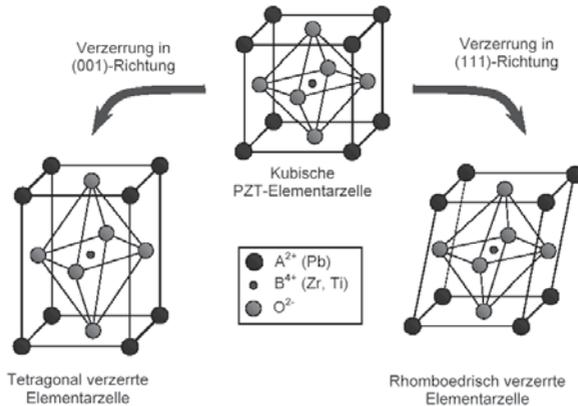


Abbildung 2.1: Rhomboedrische und tetragonale Gitterverzerrung beim Abkühlen von PZT unter die Curietemperatur [WEH03]

Entscheidend für die Art der Verzerrung ist das Zirkon zu Titan-Verhältnis. In einem schmalen Bereich bei ca. 52 % Blei-Zirkonat bzw. 48% Blei-Titanat können die rhomboedrische und die tetragonale Phase koexistieren, siehe auch Abbildung 2.2. Dieser Bereich wird als morphotrope Phasengrenze (MPB) bezeichnet. Typische Zusammensetzungen für Aktoranwendungen liegen im Bereich der morphotropen Phasengrenze, da hier die elektromechanischen Eigenschaftswerte am höchsten sind.

Abbildung 2.2 zeigt das Phasendiagramm für Blei-Zirkonat und Blei-Titanat. Die Kurve zwischen der kubischen Phase des Perowskits (P_C) und tetragonaler (F_T) bzw. rhomboedrischer Phase ($F_{R(HT)}$) beschreibt die Curietemperatur T_C der jeweiligen Keramik. Je höher die Curietemperatur ist, desto höher ist auch die maximale Einsatztemperatur des Werkstoffs.

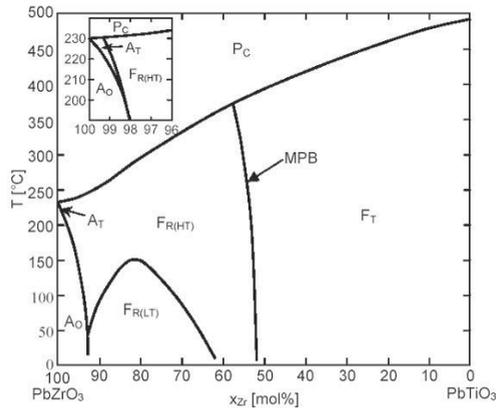


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von PbZrO_3 - PbTiO_3 ; MPB: morphotrope Phasengrenze [JAF71]

Ausgehend von einem ideal kubischen Gitter gibt es im zirkonarmen Gebiet beim Unterschreiten der Curietemperatur sechs äquivalente Orientierungen für die spontane Polarisation. Diese sind die Gitterverzerrungen in den sechs $\langle 001 \rangle$ -Richtungen beim Phasenübergang in die tetragonale Phase. Die verschiedenen Polarisationsrichtungen bilden zueinander Winkel von 90° und 180° . In Analogie zur tetragonalen Verzerrung gibt es bei einer rhomboedrischen Verzerrung des Gitters acht $\langle 111 \rangle$ -Richtungen der spontanen Polarisation beim Unterschreiten der Curietemperatur T_C . Diese bilden Winkel von 180° , 109° und 71° zueinander. In dem schmalen Bereich der morphotropen Phasengrenze existieren beide Arten der Gitterverzerrung gleichzeitig. Folglich liegt hier mit 14 die größte Anzahl an Freiheitsgraden für eine Gitterverzerrung vor.

Zur gezielten Eigenschaftseinstellung der Keramik werden Dotierstoffe zugegeben, welche das Gefüge und die Gitterverzerrung und damit die (piezo-) elektrischen Eigenschaften stark beeinflussen. Es werden drei Arten von Dotierungen unterschieden [JAF71]:

Bei der Donatordotierung werden höherwertige Kationen auf den A- bzw. B-Plätzen der Perowskitstruktur eingebaut. Durch die Zudotierung der Kationen werden aus Elektroneutralitätsgründen Bleileerstellen generiert. Diese Bleileerstellen bewirken eine erhöhte Domänenwandbeweglichkeit. Die Koerzitivfeldstärke E_c sinkt im Vergleich zu undotiertem PZT, wodurch bereits geringere

elektrische Felder zu einer Polarisation führen. Diese Keramik wird als weiches Ferroelektrikum bezeichnet. Typische Dotierungselemente auf dem A-Platz sind La^{3+} , Nd^{3+} -Kationen, sowie die Kationen von Niob, Tantal und Wolfram auf dem B-Platz im Perowskitgitter [RUS95, WER74].

Werden Kationen mit einer niedrigeren Wertigkeit als das zu substituierende Ion ins Perowskitgitter eingebaut, so spricht man von einer Akzeptordotierung. Eine K^+ -Substitution auf einem A-Platz oder eine Fe^{3+} -Substitution auf einem B-Platz führt aus Ladungsneutralitätsgründen zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Da die Keramik dann eine höhere Koerzitivfeldstärke E_c aufweist, wird sie als hartes Ferroelektrikum bezeichnet. Weitere Beispiele für Akzeptoren in PZT sind die Kationen von Silber, Lithium und Natrium auf dem A-Platz, sowie Mangan, Nickel, Magnesium und Vanadium auf dem B-Platz im Perowskitgitter [WER74]. In Abbildung 2.3 sind zur Verdeutlichung der Unterschiede die Dehnungs- und Polarisationskurven einer weichen und einer harten PZT-Keramik dargestellt.

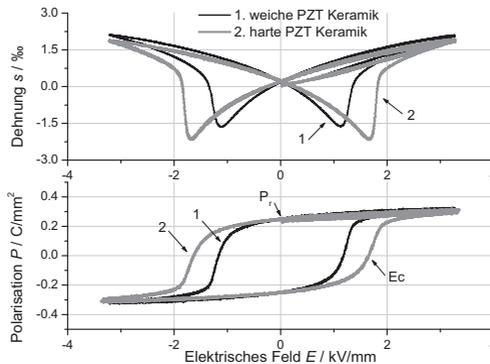


Abbildung 2.3: Dehnungs- und Polarisationskurven einer weichen und harten PZT Keramik

Weiterhin kann die Keramik durch isovalente Dotierungselemente stabilisiert werden. Aufgrund ihrer gleichwertigen Ladung wie das zu substituierende Element beeinflussen sie die Gitterdefekte nicht. Bedingt durch ihre Ionengröße sorgen sie allerdings für zusätzliche Gitterverzerrungen.

Beim Kodotieren werden mehrere verschiedene Dotierelemente der Keramik zugesetzt [ATK71]. Dadurch kann man die Eigenschaften der Keramik gezielt

einstellen. Eine Sonderart des Kodotierens ist die Kompensationsdotierung [BAM07, BEN07, DEN07]. Hierbei werden die Konzentrationen der Akzeptoren und Donatoren so abgestimmt, dass sich die durch die Dotierung ausbildenden A- und B-Platz Defekte gegenseitig aufheben. Es liegen gleich viele Sauerstoff- wie Bleileerstellen vor.

2.1.2 Piezoelektrische monolithische Vielschichtaktoren

Ein piezoelektrischer Vielschichtaktor ist als Verbundkörper aus mehreren Lagen piezoaktiver Keramik in wechselnder Abfolge mit elektrisch leitenden Innenelektroden aufgebaut. In Abbildung 2.4 ist ein Vielschichtaktor schematisch in der Seitenansicht dargestellt. Bei den Piezoaktoren unterscheidet man zwischen den geklebten und den monolithischen Vielschichtbauelementen.

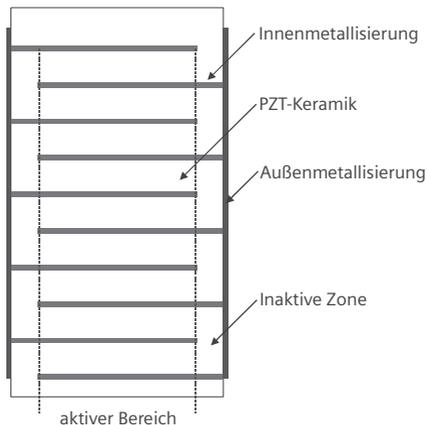


Abbildung 2.4: Skizze des Aufbaus eines Vielschichtaktors, bestehend aus der PZT-Keramik und den Innenmetallisierungslagen, welche über die Außenmetallisierung wechselseitig kontaktiert sind.

Während der geklebte Vielschichtaktor durch Stapeln, Kleben oder Bonden hergestellt wird [CAO93, HAR93, INO94, INO95], wird der monolithischen Aktor im Verbund als ein einziges Bauelement entbindert und gesintert, d. h. die Innenelektroden und die keramische Masse werden beim Herstellungsprozess gemeinsam thermisch behandelt. So ist es möglich, Piezoaktoren mit einer hohen Genauigkeit und Gesamtsteifigkeit kostengünstig industriell zu fertigen [CRA97, CRA99, HEL97]. Die Innenelektroden werden über eine Außenmetallisierung abwechselnd elektrisch kontaktiert. Die Ausbildung eines elektrischen Feldes mit

einer Feldstärke E von 2 kV/mm zwischen den Elektroden kann bei einer Schichtdicke d der Keramik von ca. 50 μm bis 100 μm und einer angelegten elektrischen Spannung U von ca. 100 V bis 200 V erreicht werden. Diese Feldstärke wird im Betrieb benötigt, um eine Dehnung s von ca. 0,1 % bis 0,2 % zu erzielen [RUS95]. Das Aktordesign sieht einen Kontaktierungsbereich, in dem gleichpolige Elektroden verlaufen, und einen aktiven Bereich vor. Im aktiven Bereich liegt zwischen den wechselseitig kontaktierten Innenmetallisierungen ein homogenes elektrisches Feld E an. Aufgrund der mechanischen Dehnung des Piezoaktors im aktiven Bereich und der nicht vorliegenden Dehnung im inaktiven Kontaktierungsbereich kommt es beim Anlegen einer zu hohen elektrischen Spannung zur Rissbildung im inaktiven Bereich entlang der Innenelektroden. Je nach Ausbildung der Grenzfläche zwischen Keramik und Innenmetallisierung kann der Riss unterschiedlich im Aktor verlaufen [WEI00].

2.1.3 Herstellung piezoelektrischer Vielschichtaktoren

2.1.3.1 Prozessablauf

Monolithische piezoelektrische Vielschichtaktoren werden in einem mehrstufigen Prozess hergestellt. Eine Gesamtübersicht über den Herstellungsprozess ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

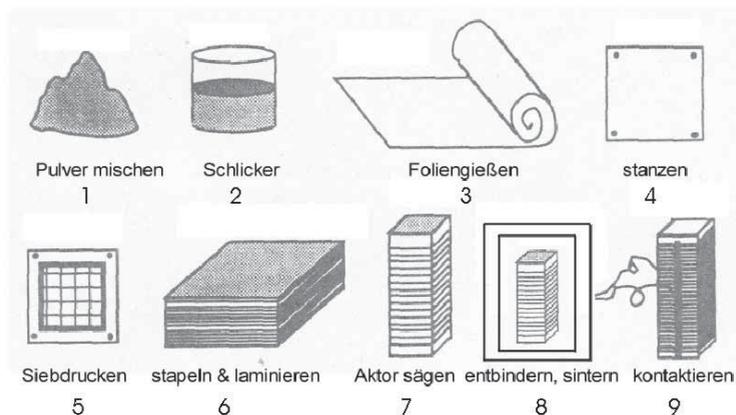


Abbildung 2.5: Herstellungsablauf piezoelektrischer Vielschichtaktoren [PIL94]

Ausgangspunkt sind die Pulver aus Zirkonoxid, Bleioxid und Titandioxid. Die Oxide werden je nach gewünschter Zusammensetzung eingewogen und mit den Dotierungen versetzt (Abbildung 2.5-1). Zur Phaseneinstellung werden die Oxide gemahlen und bei typischerweise 700 °C bis 950 °C in Luft kalziniert. In einem folgenden Mahlprozess kann die Partikelgröße des Pulvers eingestellt werden [RUS95]. Zur Herstellung der Keramikfolien wird das Pulver zu einem Schlicker (Abbildung 2.5-2) verarbeitet. Durch Zugabe von organischen Zusatzstoffen wie Lösemittel, Dispergatoren, Weichmachern, Entschäumungsmitteln und gegebenenfalls weiteren Additiven wird ein Schlicker mit definiertem Pulvergehalt, Dichte und Viskosität hergestellt. Während das Lösemittel, der Dispergator und das Entschäumungsmittel die Verarbeitbarkeit bei der Folienherstellung verbessern, sorgt das Bindemittel für die Flexibilität der hergestellten Folien und muss beim Entbindern ausgetragen werden. Beim Foliengießen (Abbildung 2.5-3) wird der Schlicker mit einer definierten Schichtdicke auf eine Polymerfolie aufgetragen. Nach dem Austreiben des Lösemittels werden die Folien in die gewünschte Form gestanzt (Abbildung 2.5-4).

Beim Siebdrucken der Elektroden (Abbildung 2.5-5) wird eine metallische Paste mit entsprechendem Muster auf die konfektionierten Folien gedruckt. Die Siebdruckpaste besteht aus einem feinen metallischen Pulver, das in einem Lösemittel mit einem geeigneten Binder dispergiert ist. Das Lösemittel und das Bindemittel der Paste müssen so gewählt werden, dass keine unerwünschten Wechselwirkungen mit der Keramik und dem Binder stattfinden. Die gedruckten Schichten stellen im späteren Aktor die Innenmetallisierungen dar.

Nach dem Siebdrucken werden die Folienstücke passgenau aufeinander gestapelt und unter einem Druck p bis 600 bar und Temperaturen T von 50 °C bis 100 °C laminiert (Abbildung 2.5-6). Durch die Orientierung der gedruckten Struktur beim Einlegen in den Stapel wird das spätere Stackdesign definiert. Aus dem gepressten Block, bestehend aus 250 bis 900 abwechselnden Lagen Piezokeramik und Metallisierung, werden anschließend die einzelnen Aktoren herausgesägt bzw. ausgestanzt (Abbildung 2.5-7).

Bei der Entbinderung (Abbildung 2.5-8) werden die Proben thermisch behandelt, um die organischen Bestandteile aus dem Bauteil zu entfernen. Die zur Herstellung des Schlickers und der Folien notwendigen organischen

Verbindungen werden dabei zersetzt. Sie verdampfen und werden aus dem Ofen ausgetragen. Zur Einstellung der Entbinderungsatmosphäre wird die Entbinderung in speziellen Öfen mit eigener Gasdosierung durchgeführt. Je größer die Bauteile sind, desto langsamer muss die Entbinderung ablaufen, um Risse im Bauteil zu vermeiden [LOM03]. Nach dem Entbindern weisen die Bauteile einen geringen Restkohlenstoffgehalt von typischerweise unter 500 ppm auf [FEL01].

Zum Verfestigen und Verdichten des Pulvers werden die entbinderten Aktoren anschließend gesintert. Dabei treten typischerweise Schwindungen um 15 % bis 20 % auf [RUS95]. Wichtig für die Sinterung von bleihaltigen Keramiken (PZT) ist der Bleiverlust durch den entstehenden Dampfdruck des Bleioxids [HAE69]. Dieser kann verfahrensseitig oder werkstoffseitig vermieden bzw. kompensiert werden.

Nach dem Sintern werden die Aktoren elektrisch kontaktiert (Abbildung 2.5-9), so dass jede zweite Elektrodenschicht miteinander verbunden ist. Hierzu wird eine Metallisierungspaste im Bereich der inaktiven Zonen aufgetragen und eingebrannt. Bei der folgenden elektrischen Ansteuerung mit einem elektrischen Feld von 2 kV/mm bis 3 kV/mm wird der Aktor gepolt.

In den beiden folgenden Kapiteln wird näher auf die Innenelektrodenmaterialien sowie auf die Vorgänge beim Entbindern und Sintern eingegangen.

2.1.3.2 Innenelektrodenmaterialien für Vielschichtaktoren

Wie im Prozessablauf dargestellt, werden Innenmetallisierung und Keramik bei der Herstellung der monolithischen Vielschichtaktoren gemeinsam entbindert und gesintert. Daher müssen die beiden verwendeten Materialien zueinander kompatibel sein. Entscheidendes Kriterium bei der Sinterung der Keramik ist die Schmelztemperatur des Elektrodenmaterials. Diese muss oberhalb der Sinter-temperatur der Keramik liegen, da ein Aufschmelzen der Innenmetallisierung oder die Bildung einer niedrigschmelzenden Legierung zu einer Schmelzkugelbildung und somit zu einer Delamination des Aktors führen würde [LAU02]. Weiterhin ist der thermische Ausdehnungskoeffizient der Metallisierungslage möglichst nahe an dem der Piezokeramik zu wählen. Bei großen Unterschieden im thermischen Ausdehnungskoeffizienten CTE zwischen den unterschiedlichen Materialien kommt es sonst beim Abkühlen im Anschluss an die Sinterung zum Aufbau von

mechanischen Spannungen, die ebenfalls zur Delamination des Bauteils führen können.

Weitere wichtige Eigenschaften für Innenelektroden in Vielschichtaktoren sind sowohl eine gute elektrische als auch eine gute thermische Leitfähigkeit der Metallisierung. Dadurch kann eine möglichst verlustarme elektrische Ansteuerung erzielt werden. Aufgrund von dielektrischen Verlusten der Keramik kommt es beim Betrieb zur Erwärmung des Bauteils. Die Verlustwärme kann bei einer ausreichenden Wärmeleitfähigkeit über die Innenelektroden nach außen abgeführt werden. In Tabelle 2.1 sind die thermomechanischen Daten ausgewählter Metalle für die Verwendung als Innenelektrodenmaterial sowie die Werte einer kommerziellen PZT-Keramik Vibrit 420 angegeben [VIB09].

Tabelle 2.1: Thermomechanische Daten einiger Innenelektrodenmaterialien und einer PZT-Keramik: Dichte ρ , thermischer Ausdehnungskoeffizient CTE, elektrische Leitfähigkeit θ Wärmeleitfähigkeit λ , Schmelztemperatur T_m , und molare Masse M [WIN10, VIB09]

Element	ρ in g/cm ³	CTE in ppm/K	θ in $\Omega\cdot\text{m}$	λ in W/m·K	T_m in °C	M in g/mol
Kupfer	8,92	16,5	$1,7\cdot 10^{-8}$	400	1084	63,55
Silber	10,49	18,9	$1,6\cdot 10^{-8}$	430	962	107,87
Palladium	12,03	11,8	$10,8\cdot 10^{-8}$	72	1555	106,42
Platin	21,09	8,8	$10,6\cdot 10^{-8}$	72	2041	195,08
AgPd30	10,95	16,8	$4,4\cdot 10^{-8}$	323	1150	107,43
PZT	7,95	7,0	$8,0\cdot 10^{-11}$	1		328,00

Von großer Bedeutung ist der Anteil der Elektrodenmaterialien im Aktor, denn er bestimmt maßgeblich den Preis des Bauelements. So besitzt nach *Florian et al.* ein 30 mm langer Vielschichtaktor mit einer Kantenlänge von 6,8 mm insgesamt 360 ca. 3 μm dicke Elektrodenlagen [FLO04]. Dies entspricht einem Anteil von 3,6 vol-% oder 4,9 gew-%. Nach *Randall et al.* wird der Preis eines Vielschichtaktors mit bis zu 80 % der Materialkosten durch den Börsenwert des Palladiums dominiert [RAN05]. Neben dem aktuellen Börsenwert ist ebenfalls dessen zeitlicher Verlauf wichtig für eine stabile Preispolitik. Tabelle 2.2 gibt die Edelmetallpreise vom 09.03.2010 an der New Yorker Börse an.

Tabelle 2.2: Edelmetallpreise an der New Yorker Börse vom 09.03.2010 [NYB10]

Metall	Platin	Palladium	Silber	Nickel	Kupfer
Preis in \$/kg	50.600	14.600	546	16	7

Für einen 7 mm x 7 mm x 30 mm großen Piezoaktor würde allein durch die Wahl von Kupfer als Innenelektrodenmaterial der Preis für die Metallisierungslage von 2,6 \$ (bei Verwendung einer Elektrode aus Silber-Palladium mit einem Palladiumgehalt von 30 mol-%) auf ca. 0,003 \$ bei einer reinen Kupferelektrode sinken. Die Verwendung von kupferbasierten Innenelektroden hat daher einen sehr hohen wirtschaftlichen Anreiz.

Weiterhin ist für die Herstellung und für die Langzeitstabilität der Vielschichtaktoren die Oxidationsstabilität der Elektrodenmetalle von großer Bedeutung. Abbildung 2.6 zeigt die Gleichgewichtspartialdrücke von Kupfer, Nickel, Zinn, Blei, Silber, Palladium und Gold in Abhängigkeit von der Temperatur.

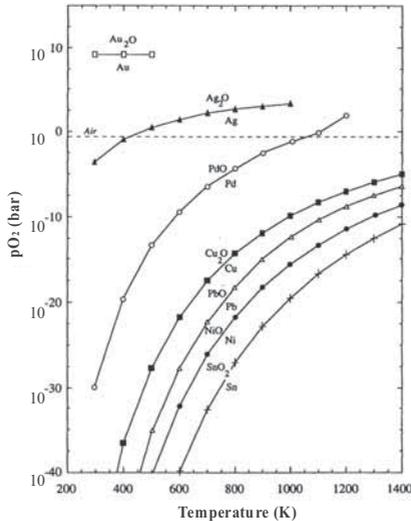


Abbildung 2.6: Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke von verschiedenen Metalloxiden als Funktion der Temperatur [WAN94]

Je edler ein Metall ist, desto höher ist der zur Oxidation erforderliche Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Dieser steigt mit zunehmender Temperatur an. Daraus

leitet sich ab, dass für die Entbinderung und Sinterung von PZT-Aktoren mit Innenelektroden aus unedlen Metallen der Sauerstoffpartialdruck je nach Temperatur definiert eingestellt und eingehalten werden muss. Aufgrund ihrer Lage unter der Gleichgewichtskurve des Bleioxids, können Metalle wie Nickel oder Zinn nicht als Elektrodenmaterial eingesetzt werden. So würde es bei einer gemeinsamen Sinterung mit PZT zur Ausbildung einer NiTiO_3 Phase bei gleichzeitiger Reduktion des Bleioxids zu metallischem Blei kommen [RAN05].

Elektrodenmaterial aus Edelmetallen

Elektrodenmaterial aus Platin

Für Keramiken mit einer hohen Sintertemperatur über 1200 °C werden Elektroden aus Platin eingesetzt, da Platin eine Schmelztemperatur von 1768 °C aufweist. Platin besitzt eine gute Kompatibilität mit der PZT-Keramik. Aufgrund seines hohen Rohstoffpreises wird Platin jedoch nur für Spezialanwendungen eingesetzt.

Elektrodenmaterial aus Silberbasislegierungen

Reines Silber weist einen Schmelzpunkt von 966 °C auf. Da die meisten Keramiken bei höheren Temperaturen gesintert werden müssen, ist es für eine Anwendung als Innenelektroden in monolithischen Aktoren selten geeignet. Wie das Phasendiagramm in Abbildung 2.7 zeigt, kann jedoch durch eine Legierungsbildung mit Palladium eine deutliche Erhöhung der Schmelztemperatur erreicht werden.

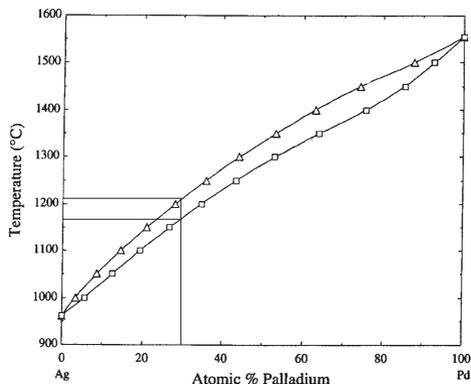


Abbildung 2.7: Binäres Phasendiagramm von Silber und Palladium mit eingezeichneter Solidus- und Liquidustemperatur einer Legierung mit 30 at-% Palladium [KAR88]

So weist eine Silberbasispaste mit einem Palladiumgehalt von 30 at-% eine Solidustemperatur von 1170 °C auf. Stand der Technik sind deshalb Aktoren mit Innenelektroden aus Silber-Palladium. Silber und Palladium werden als Edelmetalle an der Börse gehandelt und unterliegen dadurch den Weltmarktschwankungen. Ein Einsparpotential für Aktoren mit solchen Innenelektroden liegt in der Verringerung des Palladiumgehalts.

Da der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck p_{O_2} in Abbildung 2.6 für Silber bei Temperaturen oberhalb von 100 °C über dem Sauerstoffpartialdruck von Luft mit 0,2 bar liegt, ist Silber an Luft bei Temperaturen oberhalb 100°C stabil. Die Entbinderung und Sinterung kann somit an Luft durchgeführt werden. Während der Sinterung von Aktoren mit Silberbasiselektroden kommt es je nach Keramikzusammensetzung zu einer Diffusion von Silber in die Keramik. Dabei werden Silberkationen als Akzeptoren eingebaut und beeinflussen die Eigenschaften der Keramik. *Laurent* konnte in donatordotierten PZT-Keramiken einen Einbau von Silber bis 0,4 gew-% nachweisen [LAU02].

Elektrodenmaterial aus unedlen Metallen

Um die hohen Rohstoffpreise und Marktschwankungen der Edelmetalle zu umgehen, werden verstärkt unedle Metalle und deren Legierungen für elektronische Bauelemente eingesetzt. Der Einsatz erfordert jedoch eine aufwändigere Prozesstechnik, da die Oxidation der Metalle vermieden werden muss. Im Folgenden wird speziell auf die Anforderungen bei der Herstellung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren mit Elektroden aus Kupfer eingegangen.

Elektrodenmaterial aus Kupferbasislegierungen

Kupfer zeichnet sich durch seinen geringen Rohstoffpreis sowie durch seine exzellente elektrische und thermische Leitfähigkeit aus. Nach Abbildung 2.6 liegt die Cu/Cu₂O-Gleichgewichtskurve oberhalb der von Pb/PbO. Die beiden Kurven liegen jedoch nahe beieinander. So besteht die besondere Herausforderung, bei der Herstellung von PZT-Aktoren mit Kupferinnenelektroden das geringe Prozessfenster zwischen der Oxidation des Kupfers und der Reduktion des Bleioxids einzuhalten. Reines Kupfer weist einen Schmelzpunkt von 1084 °C auf. Bei einer lokalen Reduktion des Bleioxids zu metallischem Blei in Gegenwart einer Kupferelektrode, bildet sich nach *Oka et al.* [OKA00] eine eutektische Phase mit

einem Schmelzpunkt bei 955 °C. Bei lokalen Bleigehalten oberhalb 85 gew-% schmilzt dieses auch bei geringeren Temperaturen und führt zur Delamination und zur Zerstörung des Bauteils. Die Bildung einer unerwünschten Schmelzphase an der Elektrode kann auch bei der Verwendung einer Silberschicht als Schutz der Kupferpartikel vor Oxidation auftreten. Wie das Phasendiagramm in Abbildung 2.8 zeigt, genügen geringe Anteile Silber im Kupfer, um eine Flüssigphase mit einer Schmelztemperatur von 780 °C zu generieren und dadurch eine mögliche Delamination des Aktors hervorzurufen.

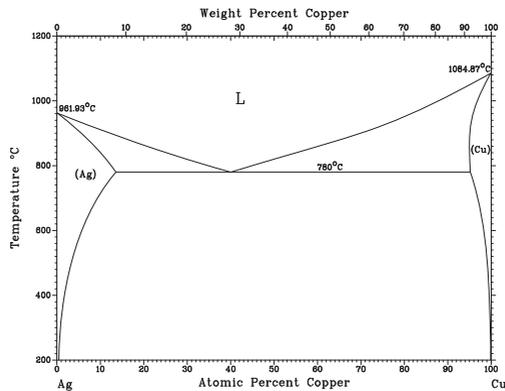


Abbildung 2.8: Binäres Phasendiagramm von Kupfer und Silber mit Eutektikum bei 40 % Cu und einer Eutektikalen von 780°C [MUR84]

Bedingung für die Koexistenz von PZT und metallischem Kupfer

Für alle thermischen Verfahrensschritte bei der Herstellung der Aktoren, wie der Entbinderung, der Sinterung, der Kontaktierung und auch beim Betrieb, gelten die Gesetze der Thermodynamik. Durch die Berechnung der Gleichgewichtslage der möglichen Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen kann ein Stabilitätsbereich der Koexistenz von metallischem Kupfer und PZT bestimmt werden [KIM06, KIN05].

Für die Oxidation des Kupfers zu Kupfer-II-Oxid bzw. die Reduktion von Bleioxid zu metallischem Blei gilt die Reaktionsgleichung



Die Lage des dynamischen Gleichgewichtes kann anhand der thermodynamischen Daten aus Tabellenwerken mit dem Massenwirkungsgesetz nach Gleichung (2.6) berechnet werden [CRC96, AST04].

$$K = \frac{\alpha(\text{MeO})}{\alpha(\text{Me}) \cdot \sqrt{a(\text{O}_2)}} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ges}}}}} \quad (2.6)$$

Dabei kann die chemische Aktivität α von Feststoffen mit eins angenommen werden. Mit der Gleichgewichtsbedingung in Gleichung (2.7) ergibt sich die Abhängigkeit des Gleichgewichtspartialdrucks p_{O_2} von der Temperatur T , mit der freien Enthalpie ΔG_R , der Gaskonstante R und dem Druck p_{ges} , Gleichung (2.8).

$$R \cdot T \cdot \ln K = \Delta G_R \quad (2.7)$$

$$p_{\text{O}_2} \approx p_{\text{ges}} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \Delta G_R}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Das schmale Prozessfenster für die Koexistenz von metallischem Kupfer und Bleioxid berechnet nach Gleichung (2.8) mit Daten aus [CRC96, AST04] ist in Abbildung 2.9 schraffiert dargestellt.

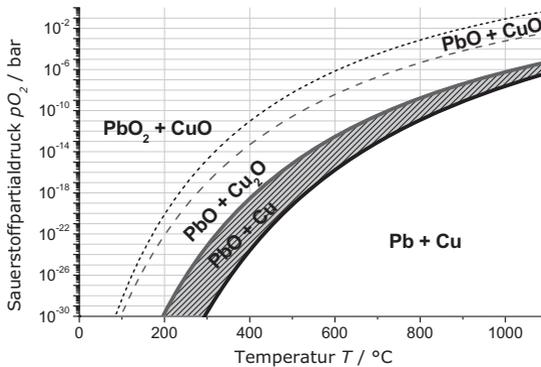


Abbildung 2.9: Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke der Oxidationsreaktionen von Kupfer als Funktion der Temperatur. Im schraffierten Prozessfenster liegt die Koexistenz von metallischem Kupfer und Bleioxid. Daten für die Berechnung aus [CRC96, AST04]

Für den Herstellungsprozess von PZT-Vielschichtaktoren bedeutet dies, dass Kupfer als Elektrodenmaterial nur eingesetzt werden kann, wenn das schmale

Prozessfenster zwischen dem Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von Blei/Bleioxid und Kupfer/Kupfer-I-oxid eingehalten wird. Dieses erlaubt beispielsweise bei einer Sintertemperatur von 1000 °C einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich zwischen 10^{-8} bar und 10^{-6} bar, während die Entbinderung der Bauteile bei 600 °C einen deutlich geringeren Sauerstoffpartialdruck von lediglich $1,7 \cdot 10^{-16}$ bar und $2,9 \cdot 10^{-13}$ bar erfordert.

Neben der thermodynamisch bedingten Stabilität der Metalle bzw. Metalloxide ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion ebenfalls von großer Bedeutung. Diese ist nach dem Arrheniusgesetz mit der Temperatur gekoppelt. Da die Reaktion je nach Temperatur kinetisch gehemmt sein kann, muss der nach der Thermodynamik benötigte, sehr niedrige Sauerstoffpartialdruck bei niedrigen Temperaturen nicht zwingend eingehalten werden.

2.1.3.3 Entbinderung von keramischen Grünkörpern

Zur Herstellung der keramischen Bauteile in Mehrlagentechnik sind organische Hilfsmittel für die Handhabbarkeit der Einzelkomponenten vor und beim Verpressen notwendig. Bevor die Bauteile einer Sinterung unterzogen werden können, müssen diese organischen Bestandteile entfernt werden. Hierbei bestehen zwei Möglichkeiten der Prozessführung. Einerseits können die Proben in einem Schritt entbindert und anschließend gesintert werden. Dabei werden Bauteile aus PZT-Keramik bereits bei der Entbinderung in einer Kapsel platziert, um das Abdampfen des Bleis bei der Sinterung zu minimieren. Dies erschwert allerdings den Abtransport der Zersetzungsprodukte. Eine zweite Variante sieht zwei getrennte Prozesse für Entbinderung und Sinterung vor. Durch die zusätzlichen Abkühl- und Heizprozesse verlängert sich der Gesamtprozess entsprechend. Über die Wahl von Probenunterlage und Kapsel kann im jeweiligen Prozess speziell auf die Anforderungen des Gastransports eingegangen werden.

Physikalische Vorgänge beim Entbindern

Das Austragen von organischen Stoffen aus dem keramischen Grünkörper ist auf physikalische Vorgänge zurückzuführen [GER87]. Dabei wird zwischen dem durch Kapillarkräfte getriebenen Auslaufen von flüssigen Bestandteilen und der Diffusion von gasförmigen Bestandteilen unterschieden. Die Gasbestandteile diffundieren

zunächst durch Porenkanäle an die Bauteiloberfläche und von dort in den Ofenraum. Die Entbinderung kann in drei Stadien unterteilt werden:

Im Anfangsstadium dominiert die Trocknung von flüssigen oder durch die Temperaturerhöhung verflüssigten Bestandteilen. Durch die Kapillarkräfte wandert die flüssige Phase vom Inneren des Bauteils an die Bauteiloberfläche. Hier kann sie abdampfen und durch den Gasstrom aus dem Ofen getragen werden. Nach *Ferrato et al.* sind die Viskosität und die Oberflächenspannung der organischen Komponente sowie die Bauteildicke als auch die Porosität des zu trocknenden Körpers die entscheidenden Einflussfaktoren auf die Trocknungszeit [FER94]. Am Ende der Trocknungsphase hat sich ein Gleichgewichtszustand zwischen nachfließender Phase und an der Oberfläche verdampfender Flüssigphase gebildet. Beim Voranschreiten der Entbinderung verlagert sich nun die Grenzfläche zwischen flüssigen und gasförmigen Bestandteilen ins Innere des Bauteils.

Somit wird das Zwischenstadium, das durch die Gasdiffusion im Inneren des Bauteils bestimmt wird, erreicht. Die weitere Abdampfung des Binders und die einsetzende thermische Zersetzung der Makromoleküle des Binders in kleinere, niedrigsiedende Moleküle, führen zu einer Partialdruckerhöhung im Inneren des Bauteils. Somit kommt es zu einer Gasdiffusion und einem Partialdruckausgleich innerhalb des Bauteils. Wie im ersten Stadium stellt sich dabei ein Gleichgewichtszustand zwischen den an der Oberfläche durch die Umgebung abgetragenen Gasmolekülen und dem Dampfdruck der Gasmoleküle im Inneren des Bauteils ein. Nach *German et al.* liegen die Hauptfaktoren zur Beeinflussung der Entbinderungszeit in der Porosität und der Dicke des zu entbindernden Bauteils sowie im Partikeldurchmesser der Keramik als auch in der Gasdruckdifferenz der auftretenden Gasphase im Körper gegenüber der Umgebungsatmosphäre [GER87].

Im Endstadium der Entbinderung, dem Auslaufen, dominiert die Gasdiffusion aus dem Inneren an die Probenoberfläche. Hier werden die Moleküle vom Gesamtstrom aus dem Ofen getragen. Dabei sind nach *German et al.* die Bauteildicke, der Partikeldurchmesser des keramischen Pulvers, als auch die Viskosität der organischen Bestandteile die wichtigsten Parameter [GER87].

Zusammenfassend sind in Tabelle 2.3 die Haupteinflussfaktoren auf die physikalischen Vorgänge bei der Entbinderung angegeben.

Tabelle 2.3: Abhängigkeit der Entbinderungszeit in den jeweiligen Entbinderungsstadien

Stadium	Anfangsstadium	Zwischenstadium	Endstadium
Mechanismus	Trocknen	Gasdiffusion	Auslaufen
Partikeldurchmesser	d_p^{-1}	d_p^{-2}	d_p^{-2}
Porosität	ε^{-1}	$(1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3$	$(1-\varepsilon^2)/\varepsilon^3$
Probendicke	H^2	H^2	H^2
Viskosität	η		η
Druckdifferenz	$(p-p_0)^{-1}$	$p/(p^2-p_0^2)$	
Quelle	[FER94]	[GER87]	[GER87]

Es zeigt sich, dass neben den probenspezifischen Eigenschaften auch die Viskositäten, die Dampfdrücke der Bindermoleküle und deren Zersetzungsprodukte einen entscheidenden Einfluss haben. Die probenspezifischen Eigenschaften wie Partikeldurchmesser, Probenporosität und Probendicke werden bei der Probenherstellung eingestellt und sind durch die Vielzahl der Prozessschritte bei der Herstellung von Vielschichtaktoren bereits vorgegeben. So wird beispielsweise der Partikeldurchmesser bei der Pulveraufbereitung zur Senkung der Sintertemperatur möglichst klein eingestellt und liegt meist bei ungefähr $0,5 \mu\text{m}$ [RUS95]. Je kleiner der Durchmesser der Partikel ist, desto länger muss jedoch nach Tabelle 2.3 die Probe entbindert werden. Weiterhin muss zur Handhabbarkeit und für die gute Laminierbarkeit von Keramikfolie und Elektrode das Leervolumen und damit auch die Porosität der Grünfolie eingestellt werden. Diese liegt üblicherweise nach dem Folienlaminieren bei ca. 17 % [RUS95]. Da die Probendicke aufgrund der gewünschten Bauteilgeometrie festgelegt ist, verbleiben die Viskosität der Binderbestandteile in flüssiger und in gasförmiger Phase, sowie die Partialdruckdifferenz der Gasbestandteile zur Gasatmosphäre als beeinflussbare Größen. Diese beiden Parameter sollen über die Temperatur, die Gaszusammensetzung und den Volumenstrom beeinflusst werden.

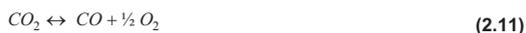
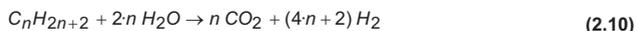
Chemische Vorgänge beim Entbindern

Neben den physikalischen Vorgängen kommt es bei der Entbinderung ebenfalls zu einer Zersetzung der organischen Bestandteile. Hierbei kann zwischen einer rein thermischen und einer chemischen Reaktion unterschieden werden. Bei der thermischen Zersetzung werden die langkettigen Binder-Moleküle gespalten, indem eine C-C-Kohlenstoff-Bindung aufgebrochen wird, Gleichung (2.9).

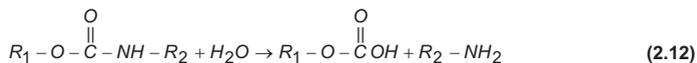


Die beiden entstehenden Radikale können dabei weiterreagieren. Wie *Gernsbeck et al.* und *Eusterbrock et al.* an PVB nachweisen konnten, entstehen dabei vorwiegend kurzkettige Kohlenwasserstoffe [GER04, EUS02, YAM92].

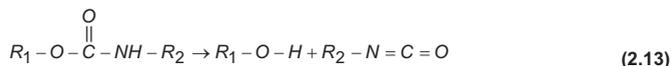
Beim Steamcracken werden die Kohlenwasserstoffe in einer Wasserdampf-atmosphäre gespalten. Gemäß Gleichung (2.10) entsteht bei einer vollständigen Umsetzung Wasserstoff und Kohlendioxid. Aufgrund des Reaktionsgleichgewichts, liegen je nach Temperatur sowohl Kohlendioxid (CO₂) als auch Kohlenmonoxid (CO) neben Wasserstoff vor. Bei einer unvollständigen Umsetzung verbleiben kurzkettige Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlendioxid, Gleichung (2.11).



Je nach Zusammensetzung des Bindermoleküls kann eine Sollbruchstelle für eine Zersetzung des Makromoleküls bereits eingebaut sein. So gelten gemeinhin Polyurethan- als auch Polyacrylbinder als hydrolytisch abbaubar [FEL01]. Im Falle der Hydrolyse gilt für die Polyurethangruppe die Gleichung (2.12).



Neben der hydrolytischen Spaltung der Urethangruppe kann eine autokatalytische Umkehr der Polyaddition stattfinden. Dabei zersetzt sich die Urethangruppe in ihre Ausgangsprodukte Alkohol und Isocyanat, Gleichung (2.13).



Die entstandene Cyanogruppe kann bei Anwesenheit von Wasserdampf weiterreagieren und Kohlendioxid abspalten, Gleichung (2.23).



Für die Zersetzung der organischen Schlickerbestandteile spielt die Stabilität der chemischen Bindung die entscheidende Rolle. Diese kann durch die Bindungsenthalpie beschrieben werden und ist in Tabelle 2.4 angegeben.

Tabelle 2.4: Bindungsenthalpien ΔG_B von Kohlenstoffbindungen [CRC96]

Bindung	C-N	C-C	C-O	C-H	C=C	C=N	C=O
ΔG_B in kJ/mol	314	340	360	414	611	615	737

Aufgrund der geringeren Bindungsstärke der Kohlenstoff-Stickstoffbindung (C-N) sowie der reinen Kohlenstoffbindung (C-C) mit 314 kJ/mol bzw. 340 kJ/mol [CRC96], werden vornehmlich diese thermisch aufgebrochen und bilden wie in (2.10) dargestellt, freie Radikale. In Anwesenheit von Heteroatomen in der Kohlenstoffkette wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff kann es zu einer Reaktion der Crackprodukte mit den Heteroatomen sowie zur Bildung von Ammoniak (NH₃), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Wasserstoff (H₂) oder Wasser (H₂O) kommen. So entstehen je nach Temperatur und Gasatmosphäre eine Vielzahl von organischen Molekülen wie Methan (CH₄), Ethan (C₂H₆), Ethen (C₂H₄), Alkohole (C_xH_{2x+1}OH), Aldehyde (C_xH_{2x+1}CHO), Ketone (C_xH_{2x+1}COC_yH_{2y+1}) sowie die Abbrandprodukte Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Wasserstoff (H₂) oder Wasser (H₂O) [BEA51, CIM89, EUS03, GER04, KAS98, MAS89]. Mit der Länge des entstehenden Moleküls steigt seine Siedetemperatur und somit auch die benötigte Temperatur zur vollständigen Entbinderung.

Ist das Angebot an Heteroatomen zu gering, z. B. bei einem sehr geringen Sauerstoffpartialdruck, können die Crackprodukte auch über eine Polymerisation abreagieren. Die dabei entstehenden, zum Teil zyklischen, zum Teil vernetzten Kohlenstoffverbindungen weisen deutlich höhere Zersetzungstemperaturen auf.

Liegen diese über der maximalen Entbinderungstemperatur des Bauteils, so verbleiben diese Verbindungen als Restkohlenstoff in der Probe [KAS98].

Dabei ist zu beachten, dass je nach keramischer Masse, Probenumgebung und Sinteratmosphäre, der Restkohlenstoff zur Schädigung der Keramik führen kann. Vor allem bei der anschließenden Sinterung unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck dürfen die Bauteile nur einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Dieser würde mit dem Sauerstoff aus der Sinteratmosphäre reagieren, wodurch der Sauerstoffpartialdruck lokal gesenkt wird. Die dabei entstehende stark reduzierende Atmosphäre kann zur lokalen Reduktion der Keramik führen.

Beschreibung der Zersetzungsreaktion

Der Reaktionsverlauf bei der Zersetzung organischer Komponenten, wie in Gleichung (2.9) dargestellt, kann über die Reaktionsgeschwindigkeit r beschrieben werden [SHE02, JEL78]. In Gleichung (2.15) gehen nach *Shende et al.* [SHE02] in die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r der Vorfaktor A , die Zersetzungsenergie E_Z , die Gaskonstante R und die Temperatur T ein.

$$r = \frac{\partial c}{\partial t} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_Z}{R \cdot T}\right) f(c) \quad (2.15)$$

Dabei beschreibt c den Anteil der bereits umgesetzten Organik, während für die Funktion $f(c)$ nach *Jellinek* [JEL78] zwei unterschiedliche Fälle unterschieden werden müssen. Die Umsatzfunktion $f(c)$ für eine diffusionskontrollierte Reaktion ist in Gleichung (2.16) angegeben. Für eine Zersetzungsreaktion erster Ordnung gilt Gleichung (2.17).

$$f(c) = \frac{3(1-c)^{1/3}}{2(1-c)^{-1/3} - 1} \quad (2.16)$$

$$f(c) = (1-c) \quad (2.17)$$

Für die Zersetzungsreaktion erster Ordnung gilt somit Gleichung (2.18).

$$r = \frac{\partial c}{\partial t} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_Z}{R \cdot T}\right) (1-c) \quad (2.18)$$

Ein Ansatz zur Lösung der Differentialgleichung für Thermogravimetrieversuche mit konstanter Heizrate β ist in Gleichung (2.19) [SHE02, YUN09] gegeben.

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-c)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{A \cdot R}{\beta(E + 2RT)} \right] - \frac{E_Z}{RT} \quad (2.19)$$

Nach *Cvetanovich et al.* und *Lee et al.* können die Zersetzungsenergie E_Z sowie der Vorfaktor A auch nach der Heizratenmethode bestimmt werden [CVE72, LEE84]. Dabei wird die Massenänderung einer zu analysierenden Probe beim Aufheizen mit unterschiedlicher, aber konstanter Heizrate β bestimmt. Anschließend wird die erste zeitliche Ableitung der Massenverlustkurve gebildet und die Temperaturen mit maximaler Massenverlustrate als Peaktemperaturen T_P charakterisiert. Zu jeder Heizrate β werden so die charakteristischen Temperaturen T_P bestimmt. In diesen Punkten entspricht die maximale Zersetzungsrate r der Heizrate β . Nach *Lee et al.* können dann die Zersetzungsenergie E_Z und der Vorfaktor A gemäß Gleichung (2.20) bestimmt werden [LEE84].

$$\frac{E_Z}{R \cdot T_P^2} = \frac{A}{\beta} \exp \left(-\frac{E_Z}{R \cdot T_P} \right) \quad (2.20)$$

Einen praktikablen Ansatz zur Bestimmung der beiden Parameter ist die Umformung der Gleichung zu Gleichung (2.22) [SHE02].

$$2 \ln T_P - \ln \beta = \frac{E_Z}{R \cdot T_P} + \ln \left(\frac{E_Z}{A \cdot R} \right) \quad (2.21)$$

$$\ln \beta = 2 \ln T_P - \frac{E_Z}{R \cdot T_P} - \ln \left(\frac{E_Z}{A \cdot R} \right) \quad (2.22)$$

Bei der anschließenden Auftragung der logarithmierten Heizrate $\ln \beta$ über den Peaktemperaturen T_P der unterschiedlichen Zersetzungsreaktionen lassen sich die gewünschten Parameter E_Z und A per Kurvenfit ermitteln.

2.1.3.4 Sintern von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Der Prozess des Sinterns beschreibt das Verfestigen und Verdichten eines Pulvers durch eine Temperaturbehandlung. Dabei liegt mindestens eine feste Komponente vor, die nicht schmilzt. Beim Sintern sind das Kornwachstum und die Verdichtung durch Materialtransport die beiden vorherrschenden Vorgänge. Die treibende Kraft für die Sinterverdichtung ist die Verringerung der Oberflächenenergie der Pulverpartikel. Dabei werden Poren minimiert und Defekte ausgeheilt. Je nach Zusammensetzung der Keramik laufen folgende Mechanismen in unterschiedlicher Ausprägung ab [COB61, ZIE01, LAU02]:

- Materialtransport durch Oberflächen-, Volumen- und Korngrenzendiffusion
- Materialtransport durch Verdampfung und Kondensation
- Materialtransport durch Bildung einer Flüssigphase und Abscheidung an der freien Kornoberfläche
- Plastisches Fließen durch Migration von Gitterdefekten

Die durch einen Materialtransport gekennzeichneten Mechanismen sorgen für eine Verfestigung des zunächst vorliegenden Pulverhaufwerks, indem ein Sinterhals zwischen den Körnern ausgebildet wird. Im Gegensatz dazu führt das plastische Fließen von Gitterdefekten zu einer Verdichtung des Bauteils durch die Annäherung der Partikelzentren. Der Ablauf der Sintervorgänge ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

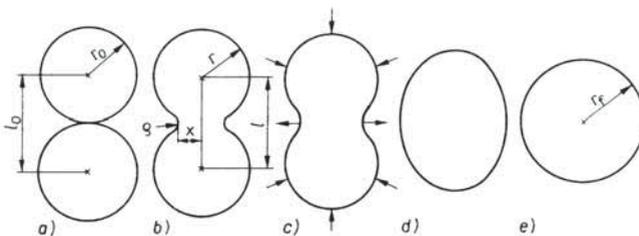


Abbildung 2.10: Verschiedene Sinterstadien im Zweiteilchenmodell; ausgehend vom Teilchenkontakt (a) bildet sich eine Kontaktfläche aus, bis beide Teilchen miteinander verschmelzen (d), und ein neues gleichmäßiges Teilchen bilden (e) [SCH84]

Sinterverlauf bei PZT-Keramiken

Im Wesentlichen teilt man den Sintervorgang in drei Sinterstadien ein:

Im Anfangsstadium dominiert der Materialtransport. Dabei werden die durch die vorangegangene Vorverdichtung z. B. bei der Lamination entstandenen lokalen Spannungen durch plastisches Fließen abgebaut. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie herrscht zunächst die Diffusion der Teilchen entlang der Oberfläche vor. Die dann bei höherer Temperatur einsetzende Korngrenzen- und Volumendiffusion führt zu einer Erhöhung der Anzahl der Kontaktpunkte. Durch die Ausbildung und das Wachstum der Sinterhalse kommt es zu einer Umordnung der Partikel und einer höheren Packungsdichte. Die Dichteerhöhung beträgt typischerweise ca. 20 %, die Volumenschwindung liegt unter 5 %.

Im Zwischenstadium der Sinterung werden der Festkörper und eine offene Porenstruktur ausgebildet. Dies geschieht vornehmlich durch die Diffusion von Atomen und Gitterdefekten entlang der Korngrenzen und im Volumen. Durch auftretende Verdampfungs- und Kondensationsprozesse unterstützt, wachsen die Sinterhalse weiter an. Die Migration von Gitterdefekten führt zur Annäherung der Partikelzentren. Dabei steigt die Dichte weiter an. Der Mechanismus der Verdampfung und Kondensation kann durch die Kelvin-Thompson-Gleichung (2.23) beschrieben werden. Sie gibt den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck p_i der Komponente i , dem Gleichgewichtspartialdruck p_0 , dem Atomvolumen Ω , der Oberflächenspannung σ_0 , dem Krümmungsradius κ , der Temperatur T und der Boltzmannkonstante k an:

$$p_i = p_0 \left(1 + \frac{2\sigma_0 \cdot \Omega}{k \cdot T \cdot \kappa} \right) \quad (2.23)$$

Aufgrund des erhöhten Gleichgewichtsdampfdruckes von PZT bereits bei Temperaturen ab 600 °C und den zunächst starken Unterschieden der Krümmungsradien zwischen Sinterhals und Korn ist die Verdampfung und Kondensation der zunächst vorherrschende Mechanismus [HAE69]. Durch den gerichteten Materialtransport von der Oberfläche der Partikel an die wachsenden Sinterhalse egalisiert sich der Dampfdruckunterschied zwischen Partikeloberfläche und Sinterhals mit der Zeit, wodurch der Vorgang der Verdampfung und Kondensation zum Erliegen kommt.

Dann steigt der Anteil der Leerstellenmigration. Die Kelvin-Thompson-Gleichung gilt auch für das plastische Fließen durch die Migration von Gitterdefekten. Nach dem Ersetzen des Dampfdrucks p_i in Gleichung (2.23) durch die Leerstellenkonzentration c_i , sieht man den Einfluss der Krümmungsradien κ der Partikel auf die Leerstellenkonzentration. Der konkave Sinterhals wird auch als Leerstellenquelle bezeichnet. Aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie für die Diffusion von Gitterdefekten entlang von Korngrenzen gegenüber der Gitterdiffusion von Defekten, wandern so die Gitterdefekte aus den Sinterhälsen in Richtung Partikeloberfläche. Dadurch kommt es zu einer Annäherung der Partikelzentren bis hin zu einem Verschmelzen der beiden Ursprungspartikel und zur Ausbildung von Korngrenzen. Die in dieser Phase vorherrschende offene Porosität von ca. 8 % lässt Gasreaktionen zwischen Keramik und Umgebung zu.

Im Endstadium der Sinterung kommt es zu einem weiteren Kornwachstum, wobei große Körner teilweise kleine Körner aufzehren. Die noch vorliegenden offenen Poren werden geschlossen bzw. eliminiert. Je nach Sinteratmosphäre kann es dabei zum Einschluss von inerten Gasen wie z. B. Stickstoff kommen.

Flüssigphasenunterstütztes Sintern bei PZT-Keramiken

Das Flüssigphasensintern wird in drei Stadien unterteilt [PET76, KIN59, KIN60]:

- Im ersten Stadium kommt es zu einer raschen Verdichtung des Pulverkörpers durch eine Teilchenumlagerung. Diese setzt sofort nach dem Aufschmelzen der niedrigschmelzenden Komponente ein. Durch die Wirkung des Kapillardrucks können die festen Teilchen aneinander abgleiten. Dabei können Brücken zwischen diesen Teilchen abgebaut werden.
- Das zweite Stadium wird durch den Lösungs- und Wiederausscheidungsprozess beschrieben. An der Kontaktstelle benachbarter Teilchen ist die Löslichkeit höher als an anderen Grenzflächen zwischen festen Teilchen und der Schmelze. Daher findet ein Materialtransport zwischen den festen Teilchen durch die Schmelze statt. Daraus folgt eine Verringerung des Abstandes benachbarter Teilchen. Es setzt eine Schwindung des Sinterkörpers ein.

- Kommt es bei der Sinterung zu Festkontakten zwischen zwei Teilchen, erfolgt in der dritten Sinterphase eine Skelettbildung. Durch Materialtransport in der festen Phase kommt es anschließend zur weiteren Verdichtung. Eine Flüssigphase während des Sinterprozesses beeinflusst maßgeblich die Verdichtung des Sinterkörpers [SCH84].

Die Absenkung der Sinter Temperatur bei der Herstellung von Bauteilen aus PZT-Keramik wird heute industriell über die Zugabe eines Flüssigphasenbildners erzielt. Da stöchiometrisches PZT unterhalb von 1300°C hauptsächlich durch die Mechanismen des Festphasensinterns verdichtet, wird gezielt ein geringer Überschuss an Bleioxid als Flüssigphasenbildner zugegeben. Nach [HOF98] tritt bei der Sinterung von PZT mit 3 mol-% PbO-Überschuss bereits eine Flüssigphase ab 780°C auf. *Corker et al.* präsentierten Cu₂O als Flüssigphasenbildner für PZT [COR00]. Bei einem Cu₂O:PbO-Verhältnis von 1:4 kommt es zur Ausbildung einer Flüssigphase mit einer Schmelztemperatur von 608 °C. *Corker et al.* konnten bei einer Zugabe von 5 gew-% Cu₂O, dies entspricht 10,7 mol-%, Sinter temperaturen von PZT um 850 °C in Luft erzielen. *Wang et al.* [WAN03] nutzten eine geringe Menge Kupferoxid von 0,1 gew-% (0,5 mol-%), um ihre BiNbO₄-Keramik bei 900 °C in Stickstoff sintern zu können.

Weitere Flüssigphasenbilder sind nach [RAN05] in Tabelle 2.5 wiedergegeben.

Tabelle 2.5: Typische Flüssigphasenbildner für PZT-Keramiken [RAN05]

Additiv	Typische Zugabemenge in gew-%	erzielte Sinter- temperatur T_s in °C	Schmelz- temperatur T_m in °C
4PbO–B ₂ O ₃	0,1 bis 0,5	1150	500
V ₂ O ₅	0,5 bis 1,0	900 bis 1070	675
LiBiO ₂	0,1 bis 1,0	780 bis 850	700
Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	0,2 bis 1,0	950 bis 1000	750
Ba(Cu _{1/2} W _{1/2})O ₃ -CuO	0,1	935	800
CuO–PbO	1,0	950 bis 1000	812
LiF	0,5 bis 2	950 bis 1050	875
PbO	0,1 bis 3	950 bis 1000	886

Nach *Gebhardt et al.* und *Corker et al.* bildet Kupfer-I-Oxid mit Bleioxid ein Eutektikum mit einer Eutektikalen von 680 °C, Abbildung 2.11 [GEB54, COR00].

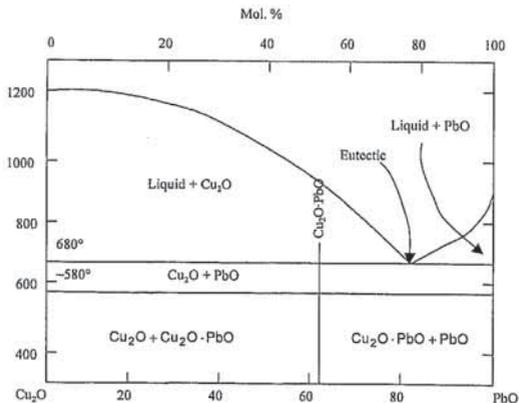


Abbildung 2.11: Phasendiagramm von Kupferoxid und Bleioxid nach [COR00]

Konsequenzen durch das Auftreten einer Flüssigphase beim Sintern

Nicht nur die sich bildenden Flüssigphasen, sondern auch zugegebenes Bleioxid besitzt in oxidierender Atmosphäre einen hohen Dampfdruck. Während PZT der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Pb}_{1,0}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ bei einer Temperatur T von 950 °C einen Partialdruck p_{PbO} von $4 \cdot 10^{-5}$ bar besitzt, weist reines Bleioxid nach *Härdtl und Rau* [HAE69] einen PbO-Partialdruck p_{PbO} von 10^{-3} bar auf. Um die Bleiverluste beim Sintern zu minimieren, sollten möglichst kurze Sinterzeiten eingestellt werden. Weitere Möglichkeiten zur Kompensation oder zum Vermeiden des Bleiverlusts sind ein Überschuss an Bleioxid in der keramischen Masse einzuwiegen, oder der Einsatz von Sinterkapseln [CRA00] oder von zusätzlichen Bleioxidquellen. Diese können, um die Gasatmosphäre zu sättigen, als Pulverschüttungen gleicher keramischer Zusammensetzung oder je nach gewünschtem Bleioxidampfdruck als Mischungen aus PbO, PbZrO₃ oder PbTiO₃ vorliegen [ATK71].

Kornwachstum und Gefügeausbildung

Unabhängig von der Sinterung mit oder ohne Flüssigphase kann die Gefügeausbildung zwischen einem normalen Kornwachstum und dem abnormalen Kornwachstum unterschieden werden.

Beim *normalen Kornwachstum* ist das Wachstum einzelner Körner nicht bevorzugt. Daher wachsen im Endstadium des Sinterprozesses alle Körner mit gleicher Wachstumsrate [PET76]. Diese ist nach *Lay et al.* [LAY68] umgekehrt proportional zur mittleren Korngröße KG (Gleichung (2.24)). Aufgrund der gleichen Wachstumsraten kommt es mit zunehmender Sinterdauer zur Ausbildung einer homogenen Gefügestruktur, wie in Abbildung 2.12 dargestellt.

$$\frac{dKG}{dt} \propto \frac{1}{KG} \quad (2.24)$$

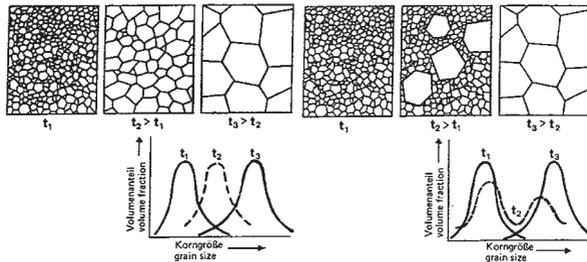


Abbildung 2.12: Normales Kornwachstum (links) führt zur Ausbildung eines homogenen Gefüges mit steigender Korngröße über die Sinterdauer t . Beim abnormalen Kornwachstum (rechts) entstehen einzelne große Körner umgeben von einer feinen Kornmatrix [SCH84].

Unter bestimmten Bedingungen, z. B. beim Auftreten einer Flüssigphase, kann das Wachstum einzelner Körner bevorzugt werden. Diese Körner vergrößern schnell auf Kosten der sie umgebenden feineren Matrix [SCH84]. In Abbildung 2.12 (rechts) ist der zeitliche Verlauf des Kornwachstums schematisch dargestellt. In einem Zwischenstadium zum Zeitpunkt t_2 liegt aufgrund der wenigen großen Körner in der feinen Matrix eine bimodale Kornverteilung vor. Das Gefüge im Endstadium zum Zeitpunkt t_3 ist grobkörnig und homogen ausgebildet. Das abnormale Kornwachstum wurde in der Literatur ausführlich an PMN-PT [FIS04, FIS06, RIC07, RIC08, RIC09], an $BaTiO_3$ [CHO04, SCH84, DRO02], an $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) [FIS09] oder an $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ [LEE96] untersucht. *Fisher*

et al. konnten bei Versuchen an PMN-PT nachweisen, dass das abnormale Kornwachstum bevorzugt bei Vorliegen einer PbO-Flüssigphase und gleichzeitiger Zugabe von Li₂O auftritt [FIS04]. *Lee et al.* führen das beobachtete abnormale Kornwachstum an Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb₂O₆ auf eine lokale auftretende Flüssigphase zurück [LEE96]. Diese entstand bei den Versuchen durch Inhomogenitäten in der Pulverzusammensetzung aufgrund einer nicht vollständigen Kalzination. *Wang et al.* entdeckten ein abnormales Kornwachstum an BiNbO₄-Keramiken nach der Zugabe von geringen Mengen an CuO und der Sinterung in Stickstoff, ohne dabei verschlechterte Eigenschaften der Keramik zu erkennen [WAN03]. Nach *Suvaci et al.* ist die Voraussetzung für ein Wachstum von Riesenkörnern das Vorliegen einer Flüssigphase und eine bereits fortgeschrittene Verdichtung der Keramik [SUV00]. *Kim et al.* [KIM05] und *Yoshida et al.* [YOS06] fordern eine Dichte von über 90 % und das gleichzeitige Auftreten einer Flüssigphase als Voraussetzungen für ein abnormales Kornwachstum.

Einfluss der Sinteratmosphäre bei PZT-Keramiken

Der Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Verdichtung und die Bauteileigenschaften von Oxidkeramiken wurde in vielen Arbeiten bereits untersucht [CHU02, CLA83, KIN83, REA96, RIC08, NAG91]. Dabei muss allerdings zwischen dem Einfluss der Atmosphäre auf die Verdichtung und auf die Einstellung der Defektchemie der Oxidkeramik unterschieden werden. Während die makroskopischen Eigenschaften nach der abgeschlossenen Sinterung z. B. durch Rekristallisationsprozesse nur teilweise beeinflusst werden können, kann die Defektchemie über eine Temperung des Bauteils modifiziert werden. Tritt jedoch im Endstadium der Sinterung beim Schließen der offenen Poren ein Einschluss von inerten Gasen in den Poren auf, so verbleiben diese Gase als erhöhte Porosität und bilden Störstellen in der Keramik. *Richter* [RIC08] konnte ein deutlich verbessertes Kornwachstum an PMN-PT bzw. PMN-PZT in Sauerstoffatmosphäre nachweisen. Bei der Sinterung von Oxidkeramiken in sauerstoffarmer Atmosphäre können Sauerstoffleerstellen im Gitter entstehen. Diese können laut [NAG91] durch eine gezielte Dotierung z. B. mit Strontium oder Barium, sowie mit einem stöchiometrischen Bleioxidüberschuss bei PZT-Keramiken kompensiert werden. Auf die genaueren Zusammenhänge zur Beeinflussung der Defektchemie bei der Herstellung und Dotierung wird im folgenden Kapitel eingegangen.

2.2 Defektchemische Beschreibung von Oxidkeramiken

Werkstoffübergreifend werden Gitterdefekte nach ihrer geometrischen Anordnung kategorisiert. So unterscheidet man zunächst zwischen dreidimensionalen bis nulldimensionalen Fehlern. Während Poren und Ausscheidungen als räumliche Gitterstörungen bezeichnet werden, gelten Phasengrenzen oder Kleinwinkelkorngrenzen als zweidimensionale Fehler. Eindimensionale Fehler sind Linienfehler, wie z. B. Versetzungen. Bei den Punktfehlern als punktförmige Gitterstörungen unterscheidet man zwischen den intrinsischen und den extrinsischen Gitterdefekten. Extrinsische Defekte werden durch Fremdstellen wie Einlagerung oder Substitution nach der Zugabe von Fremdatomen gebildet. Dahingegen können intrinsische Defekte, d. h. Leerstellen oder Zwischengitteratome, ohne die Zugabe von Fremdatomen vorliegen.

2.2.1 Defektchemie an Perowskiten

Bei den technischen Oxidkeramiken kann die Defektchemie über die Zudosierung von Elementen oder über die Gasatmosphäre beim Sintern oder Tempern eingestellt werden. Nach der von Kröger und Vink eingeführten Defektschreibweise wird eine Leerstelle mit einem V für Vacancy bezeichnet [KRO56]. Ein Fremdatom F auf der Gitterplatzstelle G wird mit F_G beschrieben. Weiterhin wird die Ladung des Defektes über ein hochgestelltes Zeichen relativ zum ungestörten Gitterplatz angegeben. So wird eine Akzeptordotierung wie beispielsweise ein zweiwertiges Kupferkation (Cu^{2+}) auf einem Zirkonplatz in PZT mit Cu_{Zr}'' beschrieben. Wird eine PZT-Keramik mit dem Donator Neodym (Nd^{3+}) dotiert, so wird dieser Gitterdefekt nach Kröger *et al.* mit Nd'_{Pb} angegeben. Neutrale Gitterdefekte werden über ein hochgestelltes x gekennzeichnet, wie bei der Beschreibung des vierwertigen Titankations (Ti^{4+}) auf einem Zirkonplatz Ti_{Zr}^x [KRO56].

Eine weitere Möglichkeit zur Angabe von Defekten ist die chemische Schreibweise. Hier werden die Konzentration und der Oxidationszustand der Elemente in der Summenformel zusammen mit den Defekten beschrieben. Es werden die Konzentrationen gemäß der Formel ABO_3 angegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit werden in dieser Arbeit zusätzlich die Konzentrationen der Elemente auf den B-Platz normiert. In der chemischen Schreibweise stellt \square eine Gitterleerstelle und δ die Konzentration der Sauerstoffleerstellen dar.

Im Falle der Donatordotierung von PZT mit Neodym (Nd^{3+}) gilt Gleichung (2.25) oder die Formulierung (2.26) [ROß85].



Wird dagegen eine PZT-Keramik mit dem Akzeptor Kupfer (Cu^{2+}) dotiert, so gelten die Gleichungen (2.27) und (2.28).



Beim Sintern kann es aufgrund des erhöhten Dampfdrucks zum Abdampfen von Bleioxid und somit zur Bildung von Bleileerstellen kommen. Dies ist gemäß der Notation nach Kröger und Vink in Gleichung (2.29) dargestellt [KRO56].



Sauerstoffleerstellen können aber auch bei Gleichgewichtsreaktionen der umgebenden Gase mit der Keramik entstehen. So kann bei ausreichend hohen Temperaturen Sauerstoff aus regulären Gitterplätzen in die Gasatmosphäre entweichen. Dabei bilden sich Sauerstoffleerstellen, die zunächst neutral vorliegen, schließlich einfach oder zweifach positiv ionisiert werden können [MOO94]. Die Gesamtbilanz ist in Gleichung (2.30) angegeben.



Damit sich gemäß Gleichung (2.30) Sauerstoffleerstellen bilden können, muss einerseits die Temperatur der Probe hoch genug sein, um die Aktivierungsenergie der Reaktion zur Verfügung zu stellen, andererseits muss Sauerstoff aus dem Inneren der Oxidkeramik an die Oberfläche diffundieren können. Maßgeblich für die Diffusion der Sauerstoffleerstellen in der Keramik ist der Diffusionskoeffizient $D_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$. Aufgrund des erhöhten Abdampfens von Bleioxid bei Temperaturen oberhalb von 600 °C konnten bislang keine aussagekräftigen Messungen zum Diffusionskoeffizienten $D_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ an PZT-Keramiken durchgeführt werden. Für BaTiO_3 hingegen liegen zahlreiche Messungen vor [HAG80, WAS98, SCH76]. So liegt der Diffusionskoeffizient $D_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ für Sauerstoffleerstellen in BaTiO_3 zwischen $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 1000 °C und $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 300 °C [WER75]. Unterhalb von 500 °C können

sowohl die Umsetzungsreaktion des gasförmigen Sauerstoffs in Gitterionen, als auch die als Diffusionsbarrieren wirkenden Korngrenzen die Diffusion der Sauerstoffleerstellen beeinflussen [MOO94, SCH76]. Unterhalb von 250 °C kann man das Sauerstoffgleichgewicht bei Keramiken als eingefroren betrachten [HIK96]. Dennoch können elektronische Umladungsprozesse bei allen Temperaturen stattfinden [MOO94]. Leider sind die Diffusionskonstanten von Sauerstoffleerstellen von PZT-Keramiken insbesondere bei Anwendungstemperaturen zwischen 25 °C und 200 °C, nicht bekannt. Erste Ansätze zur Bewertung der Defekte an PZT-Proben liefert der Heat-Leakage-Test [TDK06]. Dabei wird der Isolationswiderstand einer Probe bei einer Temperatur unterhalb der Curietemperatur (meist 150 °C oder 200 °C) gemessen. Ähnlich hat *Hikel* bereits 1996 mit einer Leitfähigkeitsmessung an Blei-Calzium-Titanat (PCT) die Defektkonzentrationen und Diffusionskoeffizienten bestimmt. Er konnte unterhalb von 250 °C keine messbare Diffusion von Sauerstoff- und Bleileerstellen feststellen. Beim Überschreiten von 250 °C sind die Bleileerstellen nach *Hikel* ebenfalls immobil [HIK96]. Sauerstoffleerstellen sind oberhalb 250 °C jedoch beweglich. Ab einer Temperatur von ca. 700 °C sind sowohl Blei- als auch Sauerstoffleerstellen im untersuchten PCT mobil [HIK96].

2.3 Stand der Technik für PZT-Aktoren mit Kupferinnenelektrode

Bei der Herstellung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren besteht in den thermischen Prozessen eine hohe Oxidationsgefahr der Elektroden. Daher wurden die ersten kupferbasierten Vielschichtaktoren über Klebprozesse aufgebaut. So präsentierten *Harada et al.* erstmals 1993 einen geklebten Vielschichtaktor mit Kupferelektroden [HAR93]. Dabei wurden dünne Metallschichten mittels Sputtern auf keramische Folien mit Kupferfolien verklebt und unter Argon gebondet. Nachteil dieses Verfahrens ist die aufwändige und damit teure Herstellung sowie die Auswirkungen des Kleberstoffs auf die elektrischen und auch auf die mechanischen Eigenschaften. Eine weitere Entwicklung des Bondprozesses präsentierten *Cao et al.* [CAO93]. Sie stapelten gesinterte PZT-Platten direkt mit Kupferfolien und konnten den geformten Stapel in einer Kupferhülle bei einer Temperatur T von 1050 °C unter 5 MPa Druck und Vakuum ohne Klebstoff bonden. Die Kupferumhüllung wirkte hier einerseits als Gettermaterial, um die Kupferelektroden vor Oxidation zu schützen, andererseits sollte dadurch der

Bleiverlust reduziert werden. Trotz dieser Kapselung trat ein Bleiverlust auf, der zur Zersetzung des PZT und zu oberflächennahen Ausscheidungen an der Metall-Keramik-Grenzfläche führte. Im Innern der Proben führte eine geringe Interdiffusion des Kupfers in die Keramik zu einer guten Anbindung.

Erste Entwicklungen zur Herstellung von monolithischen Vielschichtaktoren mit Innenelektroden aus Kupfer beschrieben *Kato et al.* im Jahre 1990 [KAT90]. Hierbei wurde eine Elektrodenpaste aus Kupfer-II-Oxid auf eine PZT-Grünfolie aufgedruckt. Die gestapelten Proben wurden in Luft entbindert und in einer mit Wasserdampf befeuchteten Stickstoffatmosphäre gesintert. Beim Sintern wurde das Kupfer-II-Oxid zu metallischem Kupfer reduziert. Durch die Volumenabnahme zwischen oxidiertem und reduziertem Innenelektrode trat eine Delamination an der Grenzfläche zwischen Keramik und Metallisierung [SAT93] auf.

Einen Schritt weiter gingen *Abe et al.* [ABE86]. Sie versuchten die Volumenänderung der Kupfer-II-Oxidpartikel bei der Reduktion während der Sinterung durch eine Mischung aus Kupfer und Kupferoxidpulver zu verringern. Beim Einbrennen der Paste unter Stickstoff wurden die Kupferoxidpartikel reduziert. Dabei trat ein positiver Nebeneffekt ein: Der frei werdende Sauerstoff ermöglichte eine frühere Entbinderung der Paste. Dennoch kam es zu einer Delamination der Bauteile, die durch die Zugabe von Titanprekursoren verhindert werden konnte. Diese umgaben zunächst die Kupfer- und Kupferoxidpartikel zum Schutz vor der Umgebungsatmosphäre. Bei der Sinterung wurde die Schutzbeschichtung zu Titanoxid zersetzt. Die so hergestellten elektrisch und thermisch leitenden Durchkontaktierungen genügten den damaligen Anforderungen für Kondensatoranwendungen, wiesen jedoch eine geringe Haftung auf [ABE86]. Für die Herstellung von keramischen Vielschichtkondensatoren (MLC) wurde bereits 1992 an einer Prozesstechnik zur Verwendung von Kupferinnenelektroden geforscht [SON03]. Zur Senkung der Sintertemperatur der bleihaltigen Keramik und zur Kompensation der beim Sintern entstehenden Sauerstofflücken wurden von *Sato et al.* Bleisilikat (PbSiO_3), Kalziumoxid (CaO) und Magnesiumoxid (MgO) zudosiert [SAT93]. Nach der Entbinderung in einer befeuchteten Stickstoffatmosphäre mit 8 ppm Wasserstoff bis 600 °C verblieb ein Restkohlenstoffgehalt von 100 ppm in der Keramik. Bei der Sinterung in einer geschlossenen Kapsel bei 950 °C wurde die keramische Masse

durch den Restkohlenstoff reduziert. Daher wurde in der Folge die Kapsel beim Sintern leicht geöffnet. Der Abtransport des beim Sintern ausgebrannten Kohlenstoffs musste über die Gasatmosphäre und Strömungsgeschwindigkeit des Gases gesteuert werden [UCH93].

Diese Methode wurde in der Offenlegungsschrift [FEL01] auf PZT-Aktoren übertragen. Die Entbinderung der Vielschichtlamine, aufgebaut aus PZT-Keramik und siebgedruckter Kupferpaste, fand in einer Stickstoff-Wasserdampf-atmosphäre bei Temperaturen bis 500 °C statt. Dabei wurde ein maximaler, im Laminat verbleibender Kohlenstoffgehalt von 300 ppm erzielt. Dieser Kohlenstoffgehalt konnte toleriert werden, da er in der anschließenden Sinterung bei bis zu 1000 °C keine merkliche Zersetzung des PZT hervorrief. Die Sinterung wurde zur Vermeidung der Kupferoxidation der Innenmetallisierung in einer befeuchteten Stickstoff-Wasserstoffatmosphäre in Anwesenheit von großen Kupferoberflächen durchgeführt. Diese sollten den freien Sauerstoff gettern. Mit dieser Technologie fertigt die Firma EPCOS OHG seit 2003 piezoelektrische Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden in Serie. Die hergestellten Aktoren konnten jedoch wichtige Eigenschaftswerte der Aktoren mit Innenelektroden aus Silber-Palladium-Legierungen nicht erreichen [EPC09].

Eine Alternative zur Herstellung von Aktoren nach der von *Feltz et al.* beschriebenen Prozesstechnik, die ein großes Verständnis sämtlicher chemischer Prozesse voraussetzt, wurde von *Randall et al.* vorgestellt [RAN02, RAN05]. Mit den gestiegenen Anforderungen an die keramischen Vielschichtkondensatoren wurden neue Verfahren und Wege gesucht, Metallpulver gegen Oxidation zu schützen. So beschrieben *Tsur et al.* im Jahr 2000 die Möglichkeit sowohl Kupfer als auch Nickelpartikel mit Passivierungsschichten zu überziehen [TSU00]. Einerseits können die zu schützenden Partikel mit einer dünnen Schicht eines edlen Metalls wie Platin oder Palladium nasschemisch überzogen werden. Diese Schutzbeschichtungen verringern die Oxidationsrate der Kupferpartikel deutlich, können aber die Reaktion nicht vollständig verhindern. Andererseits zeigten *Randall et al.* die erfolgreiche Beschichtung von Kupferpartikeln mit einer ca. 10 nm dicken Glasschicht [RAN02, RAN05, TAK08]. Beim Aufbau von Aktoren mit diesen Kupferpartikeln in Pasten kam es bei der Entbinderung in Luft zu einer geringen Oxidation des Kupferpulvers. Die hergestellten Aktoren wiesen nach

Randall *et al.* [RAN05] eine geringe Eindiffusion von Kupfer in die Keramik auf. Die bei 900 °C gesinterten Aktoren erreichten einen Piezoeffizienten von 390 pm/V.

Vergleich der Prozessbedingungen für Aktoren mit AgPd- und Cu-Innenelektroden

In Tabelle 2.1 sind die wesentlichen Prozessunterschiede bei der Herstellung von Piezoaktoren mit silber- und kupferbasierten Innenelektroden gegenübergestellt. Grundlage hierfür sind die angegebenen Patentschriften zur großtechnischen Herstellung von Piezoaktoren.

Tabelle 2.6: Besonderheiten und Anforderungen an die Prozesstechnik zur Herstellung von piezoelektrischen Aktoren mit silberbasierten oder kupferbasierten Innenelektroden

Prozess	Aktoren mit silberbasierten Innenelektroden [CRA97]	Aktoren mit kupferbasierten Innenelektroden [FEL01]
Pulver-aufbereitung	Mahlung zur Erreichung der geforderten maximalen Sintertemperatur (z. B. 1150 °C)	Feinmahlung zur Erreichung der geforderten maximalen Sintertemperatur (z. B. 1000 °C)
Schlicker-herstellung		Schlickerauswahl für die Entbinderung in sauerstoffarmer Atmosphäre
Siebdruck der Metallisierung	Wahl des Palladiumgehalts der Paste beeinflusst die maximale Sintertemperatur durch ihren Schmelzpunkt	Proben beim Handling vor Oxidation schützen
Stapeln und Lamination		Proben beim Handling vor Oxidation schützen
Entbinderung	Thermisch getriebener Binderaustrag an Luft oder in Sauerstoff	Einhaltung eines schmalen p_{O_2} -Fensters durch die Gassteuerung beim Binderaustrag
Sinterung	Thermische Verdichtung an Luft oder in Sauerstoff	Einhaltung eines schmalen p_{O_2} -Fensters durch die Gassteuerung bei der thermischen Verdichtung
Kontaktierung	Einbrand einer silberhaltigen Einbrennpaste in Luft oder Sauerstoff	Schutz vor Oxidation durch niedrigen p_{O_2} beim Einbrand oder Niedertemperaturprozesse wie z. B. Sputtern

Die Prozesstechnik zur Herstellung von Piezoaktoren mit Innenelektroden aus Silberbasislegierungen wird durch das Anforderungsprofil des Bauteils definiert. Denn je nach gefordertem Eigenschaftsprofil des Bauteils können unterschiedliche keramische Zusammensetzungen mit stark variierenden Sintertemperaturen ausgewählt werden. Über den Mahlprozess in der Pulveraufbereitung kann die Sintertemperatur einer Keramikzusammensetzung beeinflusst, aber nicht beliebig gesenkt werden. Die zur Erreichung des Anforderungsprofils benötigte Sintertemperatur hat direkten Einfluss auf die Zusammensetzung der Innenelektrode. Je höher die geforderte Sintertemperatur, desto höher ist der benötigte Palladiumanteil in der Elektrode; folglich steigt der Gesamtpreis für das Bauteil. Der Vorteil bei der Herstellung von Aktoren mit silberbasierten Innenelektroden liegt in der vergleichsweise Einfachheit der thermischen Prozesse. So kann die Entbinderung als auch die Sinterung der Bauteile an Luft sowie in Sonderfällen in Sauerstoff durchgeführt werden. Alle folgenden Prozesse wie die Kontaktierung, die Polung sowie der Betrieb der Aktoren kann auch bei erhöhten Temperaturen in Luft stattfinden.

Während die thermischen Prozesse zur Herstellung von Aktoren mit silberbasierten Innenelektroden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt werden können, bestimmen die Eigenschaften des Kupfers die Prozessanforderung an die Herstellung der Aktoren mit Kupferinnenelektroden. Mit einer Schmelztemperatur von reinem Kupfer bei 1084 °C muss zunächst eine keramische Zusammensetzung gefunden und aufbereitet werden, die das Anforderungsprofil der Aktoranwendung erfüllt. Bei sämtlichen thermischen Prozessen wie bei der Entbinderung, der Sinterung und dem Einbrennen der Kontaktierung muss das Kupfer materialseitig oder prozesstechnisch vor der Oxidation geschützt werden.

Daraus leitet sich das Ziel dieser Arbeit ab. Basierend auf den Arbeiten von *Feltz et al.* [FEL01] soll zunächst der Prozess zur Entbinderung und Sinterung von Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden weiterentwickelt werden. Dabei stehen die Untersuchung der Entbinderungsvorgänge und der Einfluss der Innenelektrodenmaterialien auf die Eigenschaften der Aktoren im Vordergrund. Anschließend soll anhand von Untersuchungen an Tabletten der Einfluss von Kupferoxid, welches sich bei der Oxidation der Kupferelektrode bilden kann, auf die Keramik untersucht werden. Hierbei werden sowohl die Gefügeeigenschaften, als auch die piezoelektrischen Kenndaten der Keramik betrachtet.

3 Experimentelles Vorgehen

3.1 Pulveraufbereitung

3.1.1 Rohstoffe

Die Bereitstellung der Ausgangspulver für die Probenherstellung erfolgte über den Mischoxid-Prozess. Hier wurden serienprozesstaugliche Metalloxide als Rohstoffe verwendet. Als einzige bereits vorreagierte Komponenten wurden zwei Zirkontitanate verwendet. Diese ermöglichen nach *Lubitz et al.* [LUB00] niedrigere Kalzinationstemperaturen für die Umsetzung der Rohstoffe zum Perowskitgitter. Eine Übersicht über die verwendeten Rohstoffe ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Rohstoffe

Rohstoff	Formel	Lieferant	Bezeichnung	Partikelgröße d_{50} in μm
Bleioxid	PbO	Penox GmbH	Lindgens L5	7,9
Neodymoxid	Nd ₂ O ₃	Treibacher	D213	7,2
Zirkontitanat1	Zr _{0,396} Ti _{0,604} O ₂	Sakai Trading CO	ZTO4060	0,6
Zirkontitanat2	Zr _{0,596} Ti _{0,404} O ₂	Sakai Trading CO	ZTO6040	0,4
Kupferoxid	CuO	Merck	102768	2,6
Manganoxid	MnO ₂	Merck	105957	3,6

3.1.2 Pulveraufbereitung

Beim Mischoxid-Prozess werden die reinen Rohstoffe in Oxidform gemischt, die Mischung gemahlen und zur Ausgangsmasse aufbereitet. Je nach Art der vorgesehenen Untersuchung und der dafür benötigten Pulvermenge wurde einer der beiden in Tabelle 3.2 dargestellten Herstellungswege ausgewählt.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Parameter der Pulveraufbereitung der verwendeten Probenansätze

Ansatztyp	Großansatz	Versuchsansatz
Zweck der Proben-Herstellung	Herstellung von Laminaten und Aktoren	Ansatz für Grunduntersuchungen
Menge je Ansatz	12 mol = 3,96 kg	1 mol = 0,33 kg
Einwiegen	Manuell	Manuell
Mischen / Mahlen	Ringspaltkugelmühle	Trommelmühle
Mahlkörper	ZrO ₂ -Kugeln ($D=0,6$ mm)	ZrO ₂ -Zylinder ($D \times L=5 \times 6$ mm)
Kalzinationskapsel	Al ₂ O ₃ ; V = 3 l	Al ₂ O ₃ ; V = 0,25 l
Kalzinationsfüllung	4 mol / l	4 mol / l
Mahlen	Ringspaltkugelmühle; 1 Stunde	Trommelmühle; 18 Stunden
Trocknen	12 Stunden bei 80 °C	12 Stunden bei 80 °C
Sieben	Maschenweite $d = 0,5$ mm	Maschenweite $d = 0,5$ mm
Partikelgröße (d_{50})	0,5 μ m	0,8 μ m
Weiterverarbeitung	Schlickerherstellung für die Folienziehung	Tabletten uniaxial pressen
Standard Probenmaße	Quadratisch L = 10 mm	rund, $D = 15$ mm
Probendicke (Grünling)	$H = 1-4$ mm	$H = 1,6$ mm
Bindertyp	je nach Prozess	PVA
Binderausbrand	je nach Prozess	550 °C; 2h

Da zur Herstellung von Laminaten und Aktoren eine Mindestansatzmasse von 3 kg Pulver benötigt wird, wurden diese Ansätze im Technikumsmaßstab mit Massen von 3,96 kg (12 mol) durchgeführt. Hauptkennzeichen dieses Verfahrens sind die einstündige Nassmahlung und Homogenisierung des Pulvers in einer Ringspaltkugelmühle CoBall-Mill MS-12 (FrymaKoruma GmbH) und die Trocknung des Pulvers bei 80 °C mit anschließender Granulation.

Zur Untersuchung des Einflusses des Dotierstoffes Manganoxid und oxidiertem Kupfer auf die Gefügeausbildung und vergleichende Sinterungen in unterschiedlichen Atmosphären wurden mittlere Ansatzgrößen von 0,33 kg Pulver

benötigt. Der Versuchsansatz von 1 mol ist gekennzeichnet durch eine lange Mahlung in der Trommelmühle (18 Stunden).

Nach der Mahlung wurde die Pulvermischung im Ofen kalziniert. Aufgrund der hohen Reaktivität des Zirkontitanats konnte je nach Zusammensetzung eine Kalzinationstemperatur von 700 °C bis 750 °C gewählt werden. Die Kalzination fand in leicht geöffneten Aluminiumoxid-Kapseln in einer Sauerstoffatmosphäre statt. Um für die folgende Probenherstellung eine homogene Partikelgrößenverteilung einzustellen, wurden die Pulver nach der Kalzination nochmals gemahlen, getrocknet und gesiebt. Der Ablauf zur Pulveraufbereitung ist in Abbildung 3.1 zusammenfassend wiedergegeben.



Abbildung 3.1: Ablauf zur Pulveraufbereitung

3.1.2.1 Übersicht über die untersuchten Keramikzusammensetzungen

Für die Wahl einer geeigneten PZT-Keramik wurde eine neodymdotierte Aktorkeramik mit geringen Mangankonzentrationen bis zu einem Mangangehalt von 1,5 mol-% dotiert. Die nominellen Zusammensetzungen der untersuchten PZT-Keramiken gemäß der Pulvereinwaage und ohne Berücksichtigung von Verlusten durch Abdampfen sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Tabelle 3.3: Keramikzusammensetzungen für die Untersuchung des Einflusses der Sinteratmosphäre auf das Schwindungsverhalten und die Gefügeeigenschaften der Keramik

Keramik	Zusammensetzung
A	$\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{1,00}\text{Mn}_{0,00})\text{O}_{3-\delta} + 0,03\text{-PbO}$
B	$\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,996}\text{Mn}_{0,004})\text{O}_{3-\delta} + 0,03\text{-PbO}$
C	$\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,993}\text{Mn}_{0,007})\text{O}_{3-\delta} + 0,03\text{-PbO}$
D	$\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta} + 0,03\text{-PbO}$
E	$\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,985}\text{Mn}_{0,015})\text{O}_{3-\delta} + 0,03\text{-PbO}$

Weiterhin wurde der Einfluss von Kupferoxid auf die Sinterverdichtung sowie die piezoelektrischen Eigenschaften der vorkalzinierten PZT-Keramik untersucht. Hierzu wurde eine Versuchsreihe auf der Basis der NdMn-dotierten Keramik (D) mit steigendem Kupfergehalt untersucht, Tabelle 3.4.

Tabelle 3.4: Variation des Kupferoxidgehalts an bereits vorkalziniertem NdMn-PZT

Keramik	Einwaage
D	1,000 $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53},\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta}$ + 0,03·PbO
F	0,999 $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53},\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta}$ + 0,03·PbO + 0,001 CuO
G	0,998 $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53},\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta}$ + 0,03·PbO + 0,002 CuO
H	0,995 $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53},\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta}$ + 0,03·PbO + 0,005 CuO
I	0,990 $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr}_{0,53},\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta}$ + 0,03·PbO + 0,010 CuO

3.2 Probenherstellung

Nach der Pulveraufbereitung wurden unterschiedliche Probenkörper für die Untersuchungen hergestellt. In Abbildung 3.2 sind die beiden möglichen Prozesswege zur Herstellung der Proben dargestellt. Die Aktorherstellung (links) wird ab Kapitel 3.2.1.1 beschrieben. Die Tablettenherstellung (rechts) ist aufgrund ihrer kürzeren Durchlaufzeiten zur Untersuchung des Materialverhaltens (siehe Kapitel 6) besser geeignet. Beide Prozessrouten haben vergleichbare thermische Prozesse. Diese werden in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben.

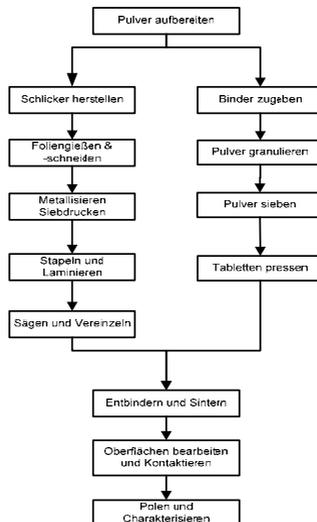


Abbildung 3.2: Prozessablauf zur Herstellung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren (links) und von Tablettenproben (rechts)

3.2.1 Mehrschichtlamine

3.2.1.1 Schlickerherstellung und Foliengießen

Zur Formgebung der Mehrlagenkeramiken wurde das Foliengieß- und Laminationsverfahren eingesetzt. Hierbei wird zunächst das Keramikpulver zu einem gießfähigen Schlicker verarbeitet. Die aufbereiteten Schlicker bestehen, wie in Tabelle 3.5 angegeben, zu unterschiedlichen Anteilen aus PZT-Pulver, dem Lösemittel und den Additiven wie Binder, Dispergatoren, Verdicker, Benetzungsmittel, Weichmacher und Entschäumer. In der Arbeit wurden drei unterschiedliche Schlickersysteme untersucht. Das erste System war eine wasserbasierte Polyurethanschlicker Rezeptur, wie sie auch von *Feltz et al.* [FEL01] beschrieben wurde. Als Alternativen wurde ein ebenfalls auf Wasser basierendes und ein mit einem organischen Lösemittel versetztes Polyacrylat-Schlicker Rezeptur untersucht.

Zur Schlickerherstellung wurden das Lösemittel und die Additive schrittweise zum PZT-Pulver in eine Trommelmühle gegeben. Die Mischung wurde anschließend über 18 Stunden auf einem Walzenstuhl homogenisiert. Beim Foliengießen ist neben der Ziehgeschwindigkeit der Trägerfolie vor allem die Schlickerviskosität die entscheidende Stellgröße, um die gewünschte Foliendicke und Foliengüte zu erzielen. Über den Gehalt an Lösemittel und über den Anteil an Verdicker wurde die Viskosität des Schlickers für alle drei Schlickersysteme auf 200 mPas bei einer Scherrate von 100 s^{-1} eingestellt. Die Folien für die Lamine wurden auf der Foliengießanlage CAM-M1 (Keko Equipment Ltd.) mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 m/s bei einem Ziehspalt von 190 μm gezogen. Anschließend wurden die Folien bei 65 °C getrocknet und aufgerollt. Die ca. 100 m bis 200 m lange Folie wurde in handhabbare Stücke der Abmaße 115 mm x 115 mm zurechtgeschnitten und in einer Siebdruckhorde abgelegt.

Tabelle 3.5: Gegenüberstellung der untersuchten Schlickerrezepturen

Schlickersystem	Hydran	WB4101	NT1008
Lösemittel	Wasser	Wasser	Methyl-Ethyl-Keton (MEK)
Binder Anteil (Typ)	Hydran W311 ² 3,75 gew-% (Polyurethan)	WB4101 ³ 5,6 gew-% (Polyacrylat)	NT1008 ⁴ 12,6 gew-% (Polyacrylat)
Dispergator Anteil (Typ)	Disperbyk 190 ⁵ 0,9 gew-% (Block-copolymer)	--	Hypermer KD1 ⁶ 2,0 gew-% (Kohlenwasserstoff)
Verdicker Anteil (Typ)	Rheolate 255 ⁷ 0,35 gew-% (Polyurethan)	--	--
Benetzungsmittel Anteil (Typ)	Dynol 604 ⁸ 1,2 gew-% (Acetylenglycolderivat)	BR010 ² 0,4 gew-% (Silikon)	--
Weichmacher Anteil	--	Ammoniak <0,01 gew-%	Butylbenzyl Phthalat ⁹ 1,7 gew-%
Entschäumer Anteil (Typ)	--	DF002 ² 0,2 gew-% (Block-copolymer)	--
Feststoffanteil	73%	70%	50%
Organikanteil der getrockneten Folie	6,2%	6,2%	16,3%

Lieferanten der Binderkomponenten:

² Reichhold Chemie Gesellschaft, Wien, Österreich

³ Polymer Innovations Inc., California, USA

⁴ Nippon Soda Co Ltd., Tokyo, Japan

⁵ BYK-Chemie GmbH, Wesel, Deutschland

⁶ Uniqema, Gouda Niederlande

⁷ Elementis Specialities Inc., Hightstown, USA

⁸ Air Products Chemicals Division Europe, Utrecht, Niederlande

⁹ Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

3.2.1.2 Siebdruck

Die Metallisierungspaste, welche nach dem Einbrennen die Innenelektrode darstellt, wurde im Siebdruckverfahren auf die konfektionierten Keramikgrünfolien aufgebracht. Für die Herstellung der untersuchten Aktoren wurde ein Eckkontaktierungsdesign verwendet. Im Gegensatz zum Aktordesign mit einer Mittelkontaktierung weist die Eckkontaktierung eine Kontaktierungsfläche an je einer Ecke des Laminats auf. Sie erreicht mit ca. 90 % eine hohe Flächenausnutzung, fordern jedoch eine hohe Fertigungsgenauigkeit [HEL97]. In Abbildung 3.3 ist eine mit einer Kupferpaste bedruckte Keramikgrünfolie mit den Sägelinien, an denen die späteren Aktoren vereinzelt werden, dargestellt.

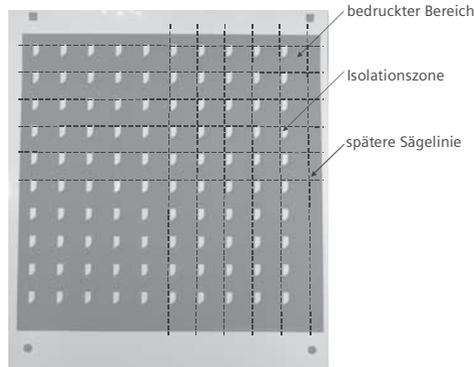


Abbildung 3.3: Aktordesign mit Eckkontaktierung

Die zu bedruckenden Keramikfolien wurden in der Siebdruckmaschine P200S (Keko Equipment Ltd.) mit einem 325 Mesh Sieb und einer 22,5° Bespannung, sowie einer Maskenstärke von 15 μm bei einer Rakelgeschwindigkeit von 100 mm/min bidirektional bedruckt. Die bedruckte Keramikfolie wurde anschließend im Trockenkanal bei 65 °C getrocknet. Die Temperatur wurde so gewählt, dass das Lösungsmittel der Elektrodenpaste vollständig verdampft, andererseits die Kupferpartikel noch nicht oxidieren. Bereits beim Drucken kann die spätere Elektrodendicke d der bedruckten Fläche A über das Bedruckungsgewicht m_{Druck} überprüft und über den Feststoffgehalt der Paste χ und die Dichte ρ der Metallisierung abgeschätzt werden, Gleichung (3.1).

$$d = \frac{m_{\text{Druck}} \cdot \lambda}{\rho \cdot A} \quad (3.1)$$

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße der in der Siebdruckpaste eingebrachten Kupferpartikel wurden drei Pasten mit unterschiedlichen Partikelgrößen verwendet. Weiterhin wurde eine Kupferpaste verwendet, deren Kupferpartikel an der Oberfläche leicht voroxidiert sind. Diese Oxidschutzschicht soll die Partikel vor einer weiteren Oxidation schützen und damit eine Delamination der Proben vermeiden, die aufgrund einer Volumenänderung bei der Oxidation der Kupferschicht eintreten kann [ABE86]. Eine weitere Möglichkeit zur Passivierung der Kupferpartikel gegen eine Oxidation besteht darin, die Kupferpartikel mit einer Schutzbeschichtung zu versehen. Hierzu wurde eine Paste mit glasbeschichteten Kupferpartikeln gemäß *Randal et al.* [RAN05] und eine Paste mit silberbeschichteten Partikeln ausgewählt. Tabelle 3.6 gibt eine Übersicht über die verwendeten Pasten und ihre Eigenschaften.

Tabelle 3.6: Verwendete Kupferpasten und ihre Eigenschaften

Beschichtung	Cu (fein)	Cu (mittel)	Cu (grob)	CuO-Cu	Ag-Cu	Glas-Cu
d₅₀ der Partikel	1,0 µm	1,4 µm	3,6 µm	4,0 µm	1,8 µm	1,4 µm
Beschichtung	-	-	-	CuO	Ag	Glas
Schichtdicke	-	-	-	80 nm	200 nm	10 nm
Pasten-organik	Glycerin-Ester	Glycerin-Ester	Glycerin-Ester	Glycerin-Ester	Glycerin-Ester	Ethyl-Cellulose
Feststoffgehalt	62 gew-%	62 gew-%	62 gew-%	61 gew-%	61 gew-%	63 gew-%

3.2.1.3 Stapeln und Laminieren

Die mit der Elektrode bedruckten Folienstücke wurden anschließend passgenau aufeinander gestapelt und miteinander laminiert. Da die getrockneten Keramikfolien ca. 50 µm dick sind, wurden jeweils eine bedruckte und eine unbedruckte Folie im Wechsel in den Laminierrahmen eingelegt, um eine spätere Keramikschichtdicke der gesinterten Folie von ca. 80 µm zu erzielen. Zur Trennung des positiven und negativen Kontaktierungsbereichs wurden die

bedruckten Folien um 180° verdreht eingelegt. Im Anschluss an das Stapeln erfolgte das Laminieren bei einem Druck von 360 bar und einer Temperatur von ca. 80°C in einer uniaxialen hydraulischen Presse.

3.2.1.4 Vereinzeln der Aktoren

Ein laminiertes Aktorblock enthält 100 Aktoren. Diese werden durch Sägen vereinzelt. Dazu ist im Elektrodendesign ein Sägespalt von 0,2 mm vorgesehen. Dieser muss exakt eingehalten werden. An der Kreisscheibensäge Diadisc 5200 (Mutronic Präzisionsgerätebau GmbH) wurden die Lamine bei einer Drehzahl n von 160 1/s und einer Schnittgeschwindigkeit v_{Schnitt} von 20 mm/s mit einem gezahnten Sägeblatt und Druckluftkühlung vereinzelt. Hierbei traten nur geringe Verschmierungen und keine Delaminationen auf.

3.2.2 Tablettenproben

3.2.2.1 Untersuchung des Prozesseinflusses auf die Aktorkeramik

Bei der Entbinderung von Piezobauteilen mit metallischen Kupferelektroden kann es je nach Prozessführung und Elektrodenart zur Oxidation der Kupferpartikel kommen. In diesem Fall liegt neben der Keramik und der metallischen Elektrode auch eine Kupferoxidphase im entbinderten Bauteil vor. Um den Einfluss dieser Fremdphase aus Kupferoxid auf die Gefügeausbildung und die piezoelektrischen Eigenschaften der gesinterten Keramik zu untersuchen, wurde zur NdMn-PZT-Keramik Kupferoxidpulver zugemischt. Das Kupfer-II-Oxid-Pulver (CuO) wurde gemäß Tabelle 3.2 in Anteilen von 0,1-, 0,2-, 0,5-, und 1 mol-% nach der Kalzination dem Ausgangspulver ($\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,525}\text{Ti}_{0,465}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_3 + 0,03\text{-PbO}$) zugegeben und trocken bei 1000 1/min untergemischt (SpeedMixer™ DAC 150 FVZ, Hauschild Engineering). Gemäß Abbildung 3.2 wurde das Pulver mit PVA-Binder versetzt, granuliert und gesiebt. Anschließend wurden Tabletten mit einem Durchmesser D von 15 mm und einer Dicke d von 1,6 mm uniaxial bei einem Druck von 3000 bar gepresst und bei einer Temperatur von 550°C zwei Stunden lang in Luft entbindert.

3.3 Thermische Prozesse

Im folgenden Kapitel wird zunächst der für die Entbinderung und Sinterung verwendete Ofen vorgestellt, ehe die thermischen Prozesse beschrieben werden.

3.3.1 Aufbau des Ofens

Ein Ansatz zur Herstellung der Aktoren mit kupferhaltigen Innenelektroden sieht die thermische Prozessierung der Lamine in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre vor. Hierfür wurde ein Ofenaufbau konzipiert, der in Abbildung 3.4 dargestellt ist.

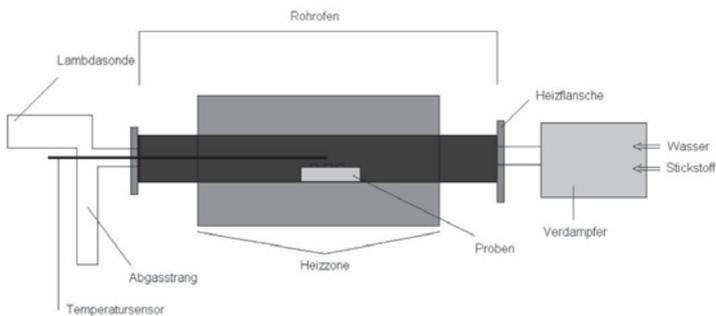


Abbildung 3.4: Aufbau des Entbinderungs- und Sinterofens

Der Ofen mit einem Rohr aus einer Kanthal-Legierung (Gero Hochtemperaturöfen GmbH) mit einem Innendurchmesser von 90 mm wird über das Gasbefeuchtungs- und Gasmischsystem Sigma-1 (Schmidt Technology GmbH) mit den Prozessgasen versorgt. Hierbei wird das zudosierte Wasser in einem Verdampfer ohne Aerosolbildung in die Gasphase gebracht und mit einem Trägergas, hier Stickstoff, gemischt. Nach Durchströmen des Ofens wird über eine angeschlossene Lambda-Sonde MSL-2 (Metrotec AG) abgasseitig der Sauerstoffpartialdruck gemessen. Die zur Regelung der Temperatur eingesetzte Temperaturlanze wird über ein Aluminiumoxidmantelrohr ebenfalls abgasseitig in den Prozessraum eingeführt. Zur Vermeidung von Kondensation muss das gesamte Rohrleitungssystem auf mindestens 95 °C temperiert werden.

3.3.2 Entbinderung

Bei der Entbinderung werden die für die Herstellung der Lamine notwendigen organischen Schlickerbestandteile, wie z. B. der Binder und die weiteren Additive, in einem thermischen Prozess ausgetragen. Das Austreiben der organischen Bestandteile und deren Zersetzungsprodukte erfolgt über die Diffusion der Gase. Bei den in dieser Arbeit herzustellenden Vielschichtaktoren mit unedler Innenelektrode muss auch die Thermodynamik betrachtet werden, um ein Oxidieren der Innenelektrode zu vermeiden. Daher wurden unterschiedliche Gasatmosphären bei der Entbinderung eingestellt. Um die Eigenschaftswerte der Vielschichtaktoren mit Werten der Leerfolienlamine vergleichen zu können, wurden jeweils Proben unter gleichen Bedingungen entbindert und anschließend gesintert.

3.3.2.1 Entbindern der Proben in befeuchteter Stickstoffatmosphäre

Für die Entbinderung wurden die Proben auf einer porösen, mit Zirkondioxid bestäubten Aluminiumoxidplatte Keralpor 99 (Kerafol Keramische Folien GmbH), positioniert. Die Al_2O_3 -Platte wurde auf zwei Wabenkörpern aus Zirkondioxid mittig im Rohofen plziert, um eine homogene Temperaturverteilung zu erzielen. Die porösen Unterlagen ermöglichen die allseitige Ausgasung von Zersetzungsprodukten. Das zeitliche Temperaturprofil für die Entbinderung wurde aus den thermogravimetrischen Versuchen abgeleitet. Die Erarbeitung des Profils wird in Kapitel 4.1 beschrieben. Ein Beispiel des Verlaufs ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

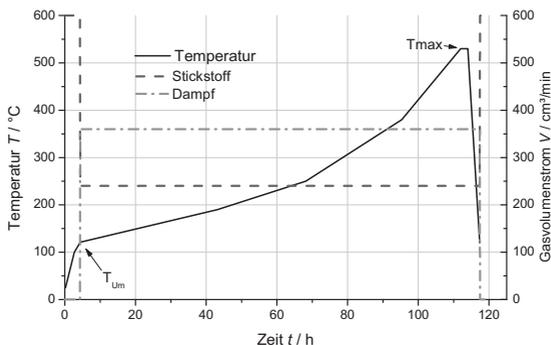


Abbildung 3.5: Beispiel eines Temperaturprofils und der Gasströme bei der Entbinderung mit einem Dampfgehalt ϕ von 60 vol-%

Bei den Versuchen zur Entbinderung wurden neben der maximalen Temperatur auch die Gasvolumenströme und der Wasserdampfgehalt variiert, wie in Tabelle 3.7 angegeben.

Tabelle 3.7: Versuchsparameter bei der Entbinderung

Parameter	Versuchsbedingungen
Maximale Temperatur T_{max} in °C	220, 300, 380, 530, 550 und 600
Gasvolumenstrom V in cm ³ /min	360, 500 und 700
Wasserdampfgehalt ϕ in vol-%	0, 25, 60 und 99
Umschalttemperatur zur Zudosierung des Wasserdampfs T_{um} in °C	120, 180

3.3.2.2 Entbindern der Proben in Luftatmosphäre

Tablettenproben

Alle Tablettenproben für die Prozessuntersuchung und auch für die Materialentwicklung wurden auf einer Aluminiumoxidplatte in einem Kammerofen mit Sauerstoffspülung entbindert. Dabei wurde der zur Tablettenherstellung verwendete PVA-Binder bei einer Heizrate von 1 K/min bis 550°C bei einer Haltezeit von zwei Stunden ausgebrannt.

Referenzlaminat

Um den Einfluss der Entbinderungsparameter auf die Sintereigenschaften von Laminaten und Tabletten zu untersuchen, wurden Referenzproben auch in einer Luftatmosphäre mit demselben Temperaturprofil wie bei der Dampfentbinderung hergestellt.

Abbruchversuche in Luft

Zur Bestimmung der Oxidationsneigung unterschiedlicher Siebdruckpasten im Laminat wurden Abbruchversuche durchgeführt. Hierzu wurden die Laminat und Aktoren mit unterschiedlichen Pastenbedruckungen sowohl in Luft als auch in Sauerstoff bis 220 °C, 300 °C, 380 °C und 530 °C aufgeheizt. Zur

Charakterisierung wurden die Massenverluste der Proben und die Neigung der Kupferschichten zur Delamination und Oxidation über ihre Farben herangezogen.

3.3.3 Sinterung

3.3.3.1 Sinterung der Proben in befeuchteter Stickstoffatmosphäre

Zur Sinterung wurden die Proben auf einer PZT-Platte mit ZrO_2 -Pulverbett in einer Kupferkapsel positioniert und in den Ofen gelegt. Bei leichter Durchströmung des Rohrofens mit dem Prozessgas wurde oberhalb einer Ofentemperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ eine Wasserdampf-Stickstoff-Atmosphäre eingestellt. Die massive Kupferkapsel diente als Sauerstoffgetter und half, den Sauerstoffpartialdruck im Inneren der Kapsel stabil zu halten. Abbildung 3.6 zeigt beispielhaft den Probenaufbau. Um einen Austausch mit der Gasatmosphäre im Ofen zu gewährleisten, wurde die Kapsel über zwei jeweils einen Millimeter dicke Al_2O_3 -Plättchen offen gehalten.



Abbildung 3.6: Beispiel für den Sinteraufbau mit drei Vielschichtaktoren (1, 2 und 3) und einem Leerfolienlaminat (4) in einer Kupferkapsel

Nach Einbringen der Kapsel in den Ofen wurde dieser geschlossen und eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde mit einer Heizrate von 1 K/min bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ und mit einer Heizrate von $0,5\text{ K/min}$ bis zur Sintertertemperatur aufgeheizt. Nach einer Sinterdauer von zwei Stunden folgte eine rasche Abkühlung bei einer Kühlrate von 5 K/min . Der Temperatur- und Gasstromverlauf bei der Sinterung ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

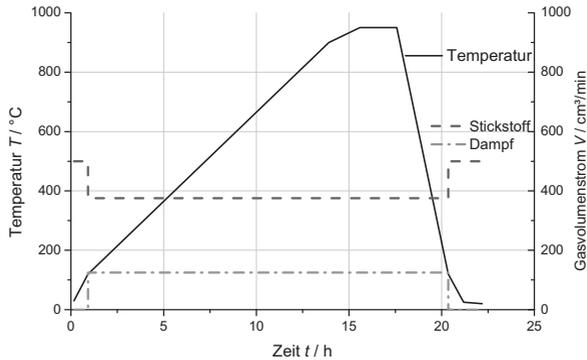


Abbildung 3.7: Beispiel des Temperatur- und Gasvolumenstromverlaufs bei der Sinterung in einer feuchten Stickstoffatmosphäre für eine Sintertemperatur von 950 °C und einen Wasserdampfgehalt ϕ von 25 vol-%.

Bei den Versuchen zur Sinterung wurden die maximale Sintertemperatur T_{Sinter} , das Kapselmaterial und der Wasserdampfgehalt variiert, Tabelle 3.8.

Tabelle 3.8: Prozessparameter bei der Sinterung

Parameter	Versuchsbedingungen
Heizrampe	1 K/min bis 900 °C, anschl. 0,5 K/min bis T_{Sinter}
Sintertemperatur T_{Sinter} in °C	920, 950 und 1000
Gasvolumenstrom V in cm ³ /min	500
Wasserdampfgehalt ϕ in vol-%	0, 15 und 25
Kapselmaterial	Kupfer und Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)

3.3.3.2 Sintern der Proben in Luft- oder Stickstoffatmosphäre

Für Referenzsinterungen wurden Tabletten und Lamine in Luft oder in Stickstoffatmosphäre gesintert. Hierbei wurden die Proben ebenfalls auf einer PZT-Platte mit ZrO₂-Pulver-Bett in einer Al₂O₃-Kapsel platziert. Tablettenproben wurden dabei in Stapeln zu je sieben Tabletten aufeinander geschichtet. Die Sinterung erfolgte ebenfalls mit leicht geöffneter Kapsel bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1000 °C bei Haltezeiten von jeweils 2 Stunden (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: Prozessparameter bei der Sinterung in Luft

Parameter	Versuchsbedingungen
Heizrampe	1 K/min bis 900 °C anschl. 0,5 K/min bis T_{Sinter}
Sintertemperatur T_{Sinter} in °C	950 und 1000
Gasvolumenstrom V in cm ³ /min	500
Kapselmaterial	Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)

3.3.4 Kontaktierung

Nach der Sinterung ist das Bauteil von einer Sinterhaut überzogen [RUS95]. Je nach Ausbildung der Sinterhaut und der Lage der Innenelektroden wurden die Proben nach der Sinterung von Hand geschliffen, bis die Elektroden sichtbar wurden. Dabei wurde die Sinterhaut abgetragen und die Elektroden im Kontaktierungsbereich freigelegt. Alle Tablettenproben wurden nach der Sinterung auf eine Dicke von 1 mm auf der Topfschleifmaschine (G&N GmbH) planparallel geschliffen und anschließend in Petroleumbenzin im Ultraschallbad von Prozessrückständen gereinigt.

3.3.4.1 Tablettenproben und Lamine

Für die elektromechanische Charakterisierung mussten die Tablettenproben und auch die Lamine mit Elektroden versehen werden. Hierzu wurden die geschliffenen Proben mit Isopropanol im Ultraschallbad nochmals fünf Minuten gesäubert. Eine sorgfältige Reinigung ist für die Haftung und die elektrische Anbindung der Elektrodenschicht an die Keramik entscheidend. Das Aufdampfen der ca. 100 nm dicken Silberelektroden erfolgte in der Aufdampfanlage Univex 300 (Leybold GmbH).

3.3.4.2 Aktoren

Bei der Außenkontaktierung von Aktoren werden die im Kontaktierungsbereich herausgeführten Innenelektroden mit einer Terminierungspaste metallisiert. Neben einer sehr guten Haftung auf der PZT-Oberfläche muss die Metallisierung einen dauerhaftesten elektrischen Kontakt zu den Innenelektroden sicherstellen. Weiterhin muss die Terminierung eine ausreichende Dehnbarkeit aufweisen und kompatibel

zur weiteren Anschlussleitung sein. Bei Piezoaktoren mit Innenelektroden aus Silber-Palladium können hierfür Silberpasten verwendet und bei Luftatmosphäre eingebrannt werden [MIT90]. Aufgrund der möglichen Oxidation der Innenelektroden beim Aktor mit kupferbasierten Innenelektroden können hier nur Pasten mit niedriger Einbrenntemperatur verwendet werden, oder der Einbrennprozess muss in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

Die hergestellten Aktoren wurden über zwei Metallschichten kontaktiert. Hierzu wurden die geschliffenen und mittels Kaptonband abgeklebten Aktoren in der Sputteranlage SCD050 (Balzers Union) mit einer ersten, ca. 30 nm dicken Silberschicht belegt. Dies stellte eine erste elektrische Anbindung an die Innenelektroden dar. Nach dem Entfernen des Klebebandes wurde dann das Leitsilber (Typ 62000007, Ferro Corp.) mit einem feinen Haarpinsel der Größe 00 vorsichtig im Kontaktierungsbereich und auf den Stirnflächen zur Sicherstellung der Stromtragfähigkeit aufgetragen. Die kontaktierten Proben wurden anschließend bei 80 °C im Umluftschrank 30 Minuten lang getrocknet. Dabei verflüchtigen sich die Lösemittel und es bleibt eine ca. 25 µm dicke Silberschicht zurück, die eine ausreichende Festigkeit für die folgenden Charakterisierungen über Klemmkontakte sicherstellt. In Abbildung 3.8 ist die Kontaktierung der Aktoren schematisch dargestellt.

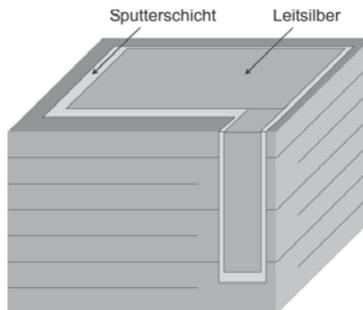


Abbildung 3.8: Kontaktierung der Vielschichtaktoren über Sputterschicht und Leitsilber

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Thermische Charakterisierungsmethoden

3.4.1.1 Thermogravimetrische Analysen

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Thermowaagen eingesetzt. Die Bestandteile der Schlicker und Pasten wurden in einer Thermowaage TGA 7 (Perkin-Elmer) untersucht. Das Entbinderungsverhalten der Lamine und Aktoren wurde in einer eigens dafür aufgebauten Thermowaage charakterisiert.

Thermogravimetrische Analyse von Bestandteilen

Zur Analyse der Pasten und Binderbestandteile wurden diese zunächst 24 Stunden bei 80 °C getrocknet und bis zur Analyse in Stickstoff gelagert. Die anschließende Analyse wurde in der TGA 7 (Perkin Elmer) mit einer Probenmasse von ca. 10 mg in einem Gasvolumen von 200 ml durchgeführt.

Zersetzungs- und Oxidationsverhalten der Elektrodenpasten

Die Pastenkomponenten wurden mit 1 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C in Stickstoff aufgeheizt. Dabei kann das Zersetzungsverhalten der Pastenorganik über den Masseverlust und das Oxidationsverhalten der Pasten über eine Massezunahme ermittelt werden. Eine Paste mit glasbeschichteten Kupferpartikeln wurde bei 1 K/min in reinem Sauerstoff bis 500 °C untersucht. Die Massenverluste wurden anschließend auf den Feststoffgehalt der Paste normiert, um die unterschiedlichen Pasten miteinander vergleichen zu können.

Zersetzungsverhalten der organischen Schlickerkomponenten

Um das Zersetzungsverhalten der organischen Schlickerkomponenten zu untersuchen, wurden diese mit einer Aufheizrate von 10 K/min bei Temperaturen bis 600 °C in Stickstoff und auch in Sauerstoff untersucht.

Getrocknete Folienstücke wurden bei Heizraten von 0,1 K/min, 1 K/min und 10 K/min untersucht, um den Einfluss der Heizrate auf die Entbinderung von Laminen zu bestimmen. Zu besserer Vergleichbarkeit wurden die Massenverluste der Lamine über den Organikgehalt der getrockneten Lamine

normiert. Bei der Versuchsauswertung entspricht die Masse von 0 % einer vollständigen Austragung der organischen Komponenten.

Thermogravimetrische Analyse von Laminaten

Um die Zersetzungsreaktion des Binders an realen Bauteilen zu charakterisieren, wurde im Rahmen der Dissertation eine spezielle Thermowaage aufgebaut. Diese ermöglicht bei Aufheizexperimenten die Überwachung der Masse M der Proben und gleichzeitig des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} des Abgases. Über die Gasmischeinheit MFS 460 (Tylan General GmbH) können die Prozessgase Stickstoff, Sauerstoff und Formiergas (5 % H_2 / 95 % N_2) zudosiert werden. Eine temperierte, mit Wasser befüllte Gaswaschflasche ermöglicht die Einstellung einer definierten Feuchtigkeit der Gase. Der Aufbau der Thermowaage nach [KAS98] mit dazugehöriger Gassteuerung ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

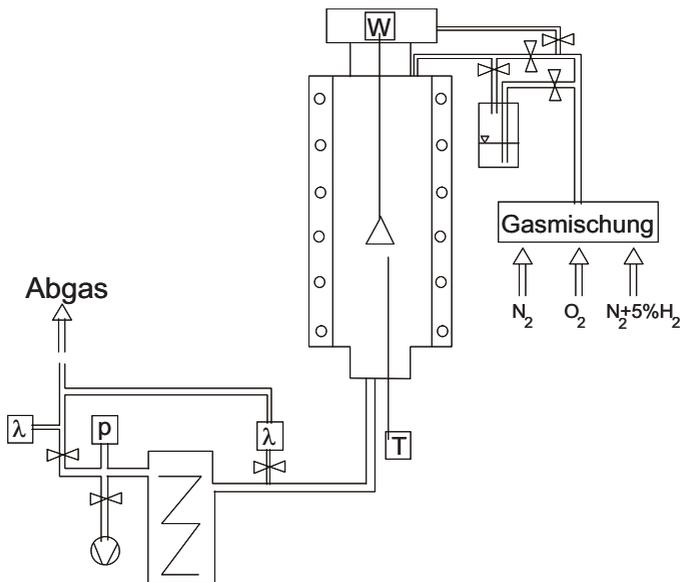


Abbildung 3.9: Aufbau der Thermowaage, bestehend aus einer Gasmischeinheit, einer Waage W zur Bestimmung der Probenmasse, zwei Lambdasonden λ zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} im Abgas, einem Kondensator zur Abscheidung der Zersetzungsprodukte und einem Drucksensor p. Die Regelung der Temperatur erfolgt über das Thermolement T.

3.4.1.2 Kalorimetrische Analyse (DSC)

Zur Analyse des Oxidationsverhaltens der Elektrodenpasten, wurden DSC-Analysen in der DSC 404 C (Netzsch Gerätebau GmbH) durchgeführt. Hierbei wurden ca. 10 mg der jeweiligen getrockneten Paste in einem Aluminiumoxidtiegel kontrolliert in Argon aufgeheizt.

3.4.1.3 Dilatometeruntersuchungen

Zur Bestimmung der Kalzinationstemperatur und des Sinterprofils wurden Tablettenproben mit einem Außendurchmesser von 7 mm und einer Dicke von 4 mm ohne Binderzugabe kalt-isostatisch gepresst. Diese wurden im Dilatometer DIL 403C der Firma Netzsch Aufheizexperimenten unterzogen. Die vorhandene Gasspüleinheit ermöglicht eine gezielte Einstellung der Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration. Die Versuche wurden bei einer konstanten Heizrate von 3 K/min bei einem Gasgesamtstrom von 50 cm³/min in reinem Stickstoff und in synthetischer Luft (0 % und 20 % O₂) durchgeführt.

Anhand der Schwindungskurve kann der Verdichtungsbeginn und die Verdichtungsendtemperatur abgelesen werden. Eine weitere charakteristische Temperatur ist die Verdichtungstemperatur $T_{\text{Verdichtung}}$, bei der die stärkste Verdichtung stattfindet. Sie ergibt sich aus dem Minimum der 1. Ableitung der Schwindungskurve.

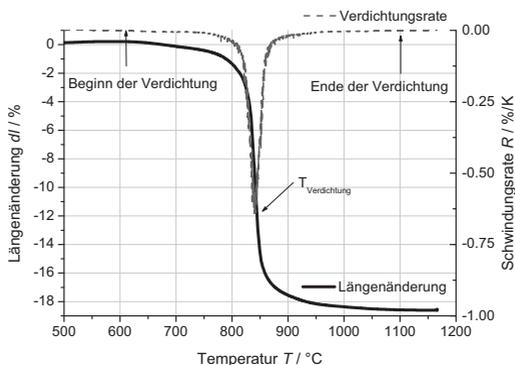


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Verdichtungskurve einer Keramik mit charakteristischen Temperaturen

3.4.2 Makroskopische Charakterisierungsmethoden

3.4.2.1 Dichtebestimmung

Die Dichte der gesinterten Lamine und Tabletten wurde mit dem Gaspyknometer Accupyc (Micromeritics GmbH) gemessen. Das Pyknometer Accupyc arbeitet nach dem Prinzip der Gasverdrängung und nutzt Helium als Messgas.

3.4.2.2 Lichtmikroskopische Gefügecharakterisierung

Zur Untersuchung der Elektrodenstruktur und der Korngröße der Keramik wurden die Lamine und Aktoren mit der Drahtsäge 3242 (Well GmbH) jeweils halbiert, so dass ein Längs- und ein Querschliff der Probe möglich war. Anschließend wurden die Probenstücke für die lichtmikroskopische Gefügecharakterisierung in Citofix (Bühler GmbH) eingebettet. Die Tablettenproben wurden im Querschliff bis in die mittlere Ebene geschliffen. Die Laminat- und Aktorstücke wurden jeweils angeschliffen und anschließend mit der Diamantsuspension Metadifluid drei Minuten und der Endpolitur Masterprep (Bühler GmbH) eine Minute poliert.

Die Porositätsanalyse und die Bewertung der Innenelektrodenstruktur der Aktoren erfolgten direkt im Anschluss an die Politur. Zur Gefügeanalyse wurden die Proben mit einem Ätzreagenz aus verdünnter Salzsäure und einem Tropfen Flußsäure 15 Sekunden lang geätzt. Die Gefügeaufnahmen und die Porositätsanalysen wurden an einem Mikroskopiesystem Axioimager (Carl Zeiss Microimaging GmbH) durchgeführt. Hierbei wurden automatisiert an fünf Stellen der Proben Gefügebilder aufgenommen. Zur Auswertung der Porosität wurde der Flächenanteil der Poren über eine Phasenanalyse bestimmt [DIN03]. Die Korngröße wurde aus den Flächen der Körner am geätzten Gefüge über den Äquivalenzkreisdurchmesser berechnet.

3.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurden die Proben analog wie zur lichtmikroskopischen Charakterisierung geschliffen, poliert, geätzt und mit Platin besputtert. Anschließend wurden die Gefüge mit dem Mikroskop 1450VP (Leo) abgebildet. Die Elementanalysen (EDX) wurden an ungeätzten Proben mit Hilfe des Röntgendetektors Inca 300 (Oxford Instruments) oder an der Mikrosonde JXA 8900 (JEOL GmbH) durchgeführt.

3.4.2.4 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts

Einige der bei den Entbinderungsversuchen hergestellten Proben wurden auf ihren Kohlenstoffgehalt untersucht. Dieser gibt weitere Hinweise auf die Vollständigkeit der Entbinderung. Die Proben wurden im Mörser zerkleinert und als Pulver an das Mikroanalytische Labor Pascher in Remagen gesandt. Hier wurde das Pulver einer Probe in Anlehnung an die *DIN51075* in einer heißen Sauerstoffflamme mit Verbrennungszuschlägen verbrannt [BEU84]. Dabei wird der Restkohlenstoff des Pulvers vollständig zu CO_2 verbrannt. Nach einer Aufreinigung des Abgases wird es in Natronlauge geleitet. Die sich dabei bildenden Carbonationen reduzieren die elektrische Leitfähigkeit der Natronlauge: Über die Messung der Leitfähigkeit können selbst geringe Kohlenstoffgehalte bis 5 ppm präzise bestimmt werden.

3.4.3 Piezoelektrische Charakterisierung

Die Charakterisierung der piezoelektrischen Eigenschaften der Proben folgte einem festen Standardprotokoll gemäß dem Schema in Abbildung 3.11.



Abbildung 3.11: Ablauf zur Charakterisierung der piezoelektrischen Eigenschaften

3.4.3.1 Kleinsignaleigenschaften

Beim Kleinsignalverhalten werden die intrinsischen Materialeigenschaften angesprochen. Die Kapazität wird beispielsweise bei einer elektrischen Feldstärke von 1 V/mm gemessen. Diese liegt deutlich unterhalb der Koerzitivfeldstärke gebräuchlicher Keramiken, die normalerweise bei ca. 1 kV/mm liegt. Der Verlustwinkel $\tan \delta$ beschreibt die dielektrischen Verluste und gibt erste Hinweise auf die Effizienz der Wandlung elektrischer in mechanische Energie. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_r ist ein Maß für die dielektrische Verschiebung im Material unter Einwirkung eines äußeren Feldes. Sie wird gemäß der Kondensatorgleichung aus der Probengeometrie und der Kapazität berechnet.

In Anlehnung an *DIN EN 50324-1* und *DIN EN 50324-2* wurden die Kapazität C und der Verlustwinkel $\tan \delta$ mit Hilfe einer Kapazitätsmessbrücke B905 (Wayne Kerr Europe GmbH) ermittelt [CEL02]. Dies wurde jeweils vor und nach der

Polung bei einer Frequenz ω von 1 MHz und einer angelegten Spannung U von 1 V durchgeführt. Aus der Probengeometrie (Fläche A), dem Elektrodenabstand d , der Permittivität des Vakuums ε_0 und der Anzahl der gemessenen Schichten n lässt sich gemäß Gleichung (3.2) die relative Dielektrizitätskonstante ε_r berechnen.

$$\varepsilon_r = \frac{d \cdot C}{\varepsilon_0 \cdot n \cdot A} \quad (3.2)$$

3.4.3.2 Polung und Hysterese

Zur Ermittlung der optimalen Polungsparameter wurden die Hysteresekurven der ungepolten PZT-Proben aufgenommen. Hierzu wurde mit einem induktiven Wegaufnehmer (Mahr GmbH) die Dehnung s der Probe und mit einer Integratorschaltung (Siemens Eigenbau) die Ladung Q beim Anlegen einer Spannung über den Spannungsverstärker HNB 400-01 (Heinzinger Electronic GmbH) bestimmt. Die Spannung wurde mit einer Steigung von 20 V/s bis zur maximalen bzw. minimalen Spannung angelegt. Aus der Hysteresekurve der ungepolten Proben wurden anschließend die Sättigungspolarisation P_s , die remanente Polarisation P_r , die Koerzitivfeldstärke E_c und die remanente Dehnung s_r , wie in Abbildung 3.12 gezeigt, bestimmt.

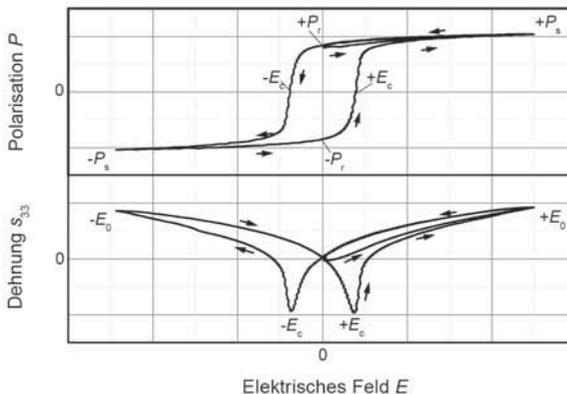


Abbildung 3.12: Hysteresekurve von PMN-PT [RIC08]

Die Koerzitivfeldstärke E_c ist ein Maß für die Härte der Piezokeramik und wurde über die Nullstellen der Polarisationskurve über dem elektrischen Feld bestimmt.

Zur Standardisierung wurden alle Tablettenproben bei einem elektrischen Feld von 2,5 kV/mm bei 150 °C in Schwefelhexafluorid (SF₆) als elektrisch inertem Schutzgas gepolt. Die Vielschichtaktoren wurden bei einer Temperatur von 120 °C und einer Feldstärke von 3,5 kV/mm in Silikonöl gepolt. Um Relaxationsprozesse nach der Polung zu ermöglichen, wurden die gepolten Proben anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur kurzgeschlossen ausgelagert.

3.4.3.3 Elektromechanische Eigenschaften

Bei der Impedanzmessung wird das elektrische Verhalten von piezoelektrischen Bauelementen im Kleinsignalbereich bewertet. Hierzu wurden mittels Impedanzanalyser 4194A (Hewlett Packard) die Serien- und die Parallelresonanz des Schwingkreises bei einer sinusförmigen Wechselspannung U von 0 V bis 1 V mit steigender Frequenz bestimmt. Aus der seriellen und parallelen Resonanzfrequenz f_s und f_p des Piezobauteils kann der Kopplungsfaktor k nach Gleichung (3.3) und die mechanische Güte Q nach Gleichung (3.4) berechnet werden.

$$k = \frac{\text{gewandelte Energie}}{\text{angelegte Energie}} = \sqrt{\frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2}} \quad (3.3)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_s |Z| C k^2} \quad (3.4)$$

Der Kopplungsfaktor k beschreibt den Quotienten aus piezoelektrischer und angelegter Energie der Probe. In die Berechnung der mechanischen Güte Q_m gehen die Serienresonanzfrequenz f_s , der Betrag der Impedanz Z , die Kapazität der ungeklemmten Probe C und der Kopplungsfaktor k ein. Während der Kopplungsfaktor k_p die planare Grundschiwingung einer kreisrunden Scheibe und der k_t die Dickenschwingung angibt, ist der effektive Kopplungsfaktor k_{eff} für die Beschreibung von Vielschichtaktoren geeignet.

3.4.3.4 Großsignaleigenschaften

Der Piezokoeffizient d_{ij} beschreibt das Verhältnis zwischen Dehnung und elektrischer Feldstärke. Der Index (i) gibt die Richtung des angelegten elektrischen Feldes E , der Index (j) die Richtung der gemessenen Dehnung an. Der d_{33} -Wert beschreibt die Dehnung der Probe in Richtung des elektrischen Feldes E , die auch

der Polungsrichtung entspricht. Der Piezoeffizient d_{33} wurde mit einem induktiven Wegaufnehmer (Mahr GmbH) in einem Messrahmen und dem Spannungsverstärker HNB 400-01 (Heinzinger Electronic GmbH) bestimmt. Der Großsignal-Piezoeffizient d_{33}^* berechnet sich als Quotient aus dem gemessenen Hub Δz bei angelegter Maximalspannung ΔU und der Ausgangslänge z_0 , Gleichung (3.5).

$$d_{33}^* = \frac{\Delta z}{\Delta U} = \frac{\Delta z}{\Delta E \cdot z_0} \quad (3.5)$$

Zur besseren Vergleichbarkeit der Aktoren mit zu den Tabletten unterschiedlichen Schichtdicken wurden alle Messungen des Piezoeffizienten bei elektrischen Feldstärken von 3 kV/mm bis 1 kV/mm durchgeführt. Hierzu wurde der Piezoeffizient d_{33}^* mit absteigender Feldstärke bei 3 kV/mm, 2 kV/mm und 1 kV/mm mit einem Dreieckspuls bei einer Flanke von vier Sekunden gemäß Gleichung (3.5) bestimmt.

3.4.3.5 Temperaturabhängige Kennwerte

Die Curietemperatur T_c ist die Gitterumwandlungstemperatur, oberhalb der piezoelektrische Keramiken ihre ferroelektrischen Eigenschaften verlieren. Zur Bestimmung der Curietemperatur wurden die Proben in einen Heiztopf eingebaut. Während der definierten Aufheizung auf eine Temperatur von 400 °C und der Abkühlphase mit jeweils 1 K/min wurde die Kapazität der Probe gemessen. Aufgrund des Phasenübergangs bei der Curietemperatur weist der Kapazitätsverlauf ein Maximum bei der Curietemperatur auf. Das Maximum der Kapazität in der Abkühlphase wurde nach *DIN EN 50324-1* als Curietemperatur T_c bestimmt [CEL02].

4 Entbinderung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren

Bei der Herstellung piezoelektrischer Bauelemente entscheidet das Verständnis der thermischen Prozesse über die Qualität und die Ausbeute bei der Bauteilherstellung. Daher wird in diesem Kapitel speziell auf die thermischen Prozesse zur Herstellung von monolithischen Vielschichtaktoren mit Kupferinnenelektroden eingegangen. Es wird zunächst das Zersetzungsverhalten der organischen Schlickerkomponenten alleine und dann im Laminat untersucht. Anschließend werden ausgewählte Siebdruckpasten auf ihr Entbinderungsverhalten und ihr Oxidationsverhalten hin betrachtet. Die gewonnenen Erkenntnisse werden auf ein Entbinderungsprofil im Prozessofen übertragen. Hierbei werden einige Einflussparameter des Entbinderungsprozesses auf ihre Wirkung am Laminat untersucht. Im anschließenden Kapitel werden die Sinterung selbst, und die durch die Sinterung beeinflussbaren Eigenschaften der Keramik betrachtet.

4.1 Untersuchung der Schlickersysteme

Für die Untersuchung des Entbinderungsverhaltens wurden drei Schlickersysteme für PZT-Keramiken ausgesucht. Zunächst sollte ein System gefunden werden, das bei minimalen Temperaturen vollständig in Sauerstoff zersetzt werden kann. Alternativ sollte ein Schlickersystem gefunden werden, das in Anlehnung an *Feltz et al.* eine Entbinderung in sauerstoffarmer Umgebung ermöglicht [FEL01].

4.1.1 Thermoanalyse der Schlickerbestandteile

Es wurden zunächst drei unterschiedliche Schlickersysteme und ihre Bestandteile auf ihr thermisches Zersetzungsverhalten in Sauerstoff und Stickstoff untersucht. Das erste System war ein wasserbasiertes Polyurethanschlickersystem mit einem Organikgehalt von 6,2 gew-%. Die weiteren untersuchten Systeme nutzen eine Polyacrylat als Binder. Während das Bindersystem WB4101 mit einem Organikgehalt von 6,2 gew-% auf Wasserbasis ist, wird das dritte Bindersystem mit Methylethylketon (MEK) als Lösungsmittel und einem Organikgehalt von 16,3 gew-% angesetzt. Als Organikgehalt bezeichnet man den Gewichtsanteil an organischer Substanz im getrockneten Halbzeug. Die getrockneten Schlickerbestandteile wurden einzeln in der Thermogravimetrie bei einer

Aufheizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur T von 600 °C vermessen und in ihrem Zersetzungsverhalten verglichen.

4.1.1.1 Wasserbasiertes Polyurethan-Schlickersystem Hydran

Das wasserbasierte Schlickersystem Hydran setzt sich aus dem Polyurethanbinder Hydran und den Additiven Disperbyk 190, Dynol 604 und Rheolate 255 zusammen (siehe Tabelle 3.5). Wie die Zersetzungskurven der einzelnen Bestandteile in Abbildung 4.1 zeigen, lassen sich alle organischen Schlickerkomponenten bis max. 600 °C in Sauerstoff zersetzen. Dabei weist der Binder Hydran mit 600 °C die höchste Zersetzungstemperatur auf. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Massenkurve des Laminats auf den Organikgehalt normiert.

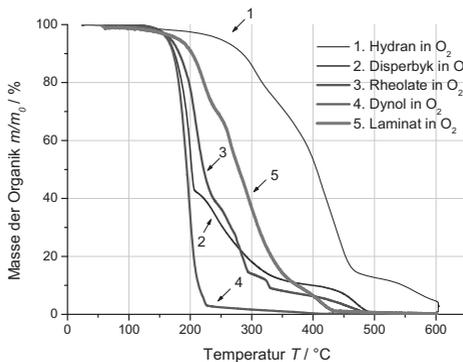


Abbildung 4.1: Zersetzungskurven der organischen Bestandteile und eines Laminates des Schlickersystems Hydran in Sauerstoff

Vergleicht man die Massenverlustkurven der Komponenten, vor allem des Hydrans mit der des Laminats, so fällt auf, dass die Endtemperatur der Zersetzung durch die Anwesenheit des Oxidpulvers deutlich reduziert wird. Auch *Masia et al.* [MAS89] und *Eusterbrock et al.* [EUS02] haben bei der Zersetzung von PVB-Binder an unterschiedlichen Oxidpulvern dieses Verhalten nachgewiesen. Sie führen dies auf eine katalytische Wirkung durch die große Oberfläche der Pulverpartikel der Oxidkeramik zurück.

Da die Bauteile mit kupferbasierten Innenelektroden in einer sauerstoffarmen Atmosphäre prozessiert werden sollen, sind in Abbildung 4.2 vergleichend die Zersetzungskurven der einzelnen Schlickerbestandteile und des Laminats in Stickstoff aufgetragen.

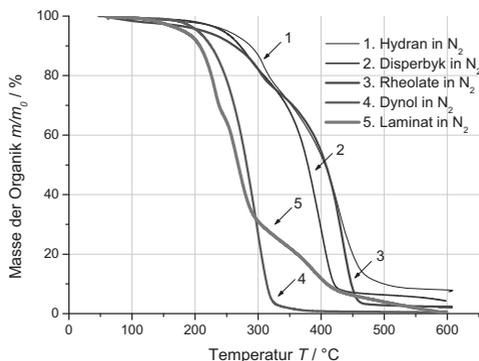


Abbildung 4.2: Zersetzung der Bestandteile des Schlickersystems Hydran in Stickstoff bei einer Heizrate von 10 K/min

Hieraus wird ersichtlich, dass die Zersetzungstemperaturen der organischen Schlickerbestandteile in Stickstoff deutlich höher liegen. Beim direkten Vergleich der beiden Lamine in Stickstoff und in Sauerstoff liegt nur ein geringer Unterschied der Zersetzungskurven vor. Auf dieses Verhalten wird in Kapitel 4.1.2 näher eingegangen. Selbst bis zu einer Temperatur T von 600 °C geht die Probenmasse der meisten Komponenten nicht bis auf 0 zurück, es werden nicht alle Schlickerbestandteile vollständig zersetzt. Am Ende der Versuche in Stickstoff verbleibt meist ein schwarzer Rückstand im Versuchstiegel, vermutlich Kohlenstoff, der die unvollständige Zersetzung in Stickstoff verdeutlicht.

4.1.1.2 Wasserbasiertes Polyacrylat-Schlickersystem WB4101

Das zweite Schlickersystem ist ebenfalls ein wasserbasiertes System. Es besteht neben dem PZT-Pulver und Wasser aus den organischen Komponenten des Binders WB4101, DF002 und BR10 (siehe Tabelle 3.5). In Abbildung 4.3 ist der Massenverlust der organischen Komponenten über der Temperatur aufgetragen.

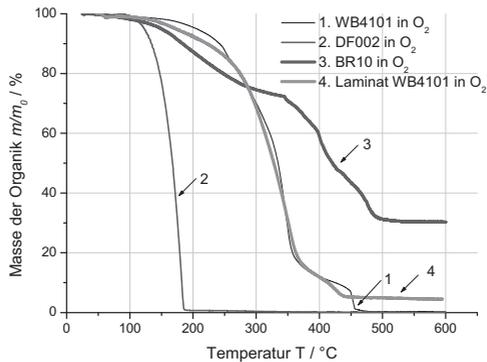


Abbildung 4.3: Zersetzungsverlauf des wässrigen Bindersystems WB4101 in Sauerstoff

Aus den Massenverlusten ist deutlich zu erkennen, dass das Benetzungsmittel BR010 bei Temperaturen bis 600 °C nicht vollständig zersetzt wird. Laut Hersteller ist das Benetzungsmittel BR010 ein silikonbasiertes Additiv zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens des Schlickers auf der Trägerfolie beim Foliengießen. Offensichtlich gelingt es nicht, das stabile Grundgerüst des Silikons in flüchtige Bestandteile zu zersetzen. Daher verbleiben am Ende des Versuchs in Sauerstoffatmosphäre weiße Rückstände, vermutlich aus Siliziumdioxid (SiO₂). Weiter kann aus der Abbildung entnommen werden, dass die Entbinderung des Laminats dem Verlauf der Zersetzungsreaktion von WB4101 als Hauptkomponente folgt. Der Entschäumer DF002 weist die geringste Zersetzungstemperatur von ca. 170°C auf. Der am Laminat gemessene Masseverlust von 5,8 gew-% liegt unterhalb des theoretischen Organikanteils von 6,2 gew-% und deutet somit ebenfalls auf die unvollständige Zersetzung der Komponente BR010 hin. Aufgrund der unvollständigen Zersetzung bis 600 °C kann dieses Bindersystem nicht weiter verwendet werden.

4.1.1.3 Organisches Polyacrylat Schlickersystem NT1008

Das Schlickersystem NT1008 nutzt Methylethylketon als Lösungsmittel. Es zeichnet sich durch seinen hohen Organikgehalt von ca. 16,3 gew-% aus (siehe Tabelle 3.5). Wie Abbildung 4.4 zeigt, zersetzen sich die einzelnen Schlickerbestandteile bis 500 °C in Sauerstoff bei einer Heizrate von 10 K/min vollständig.

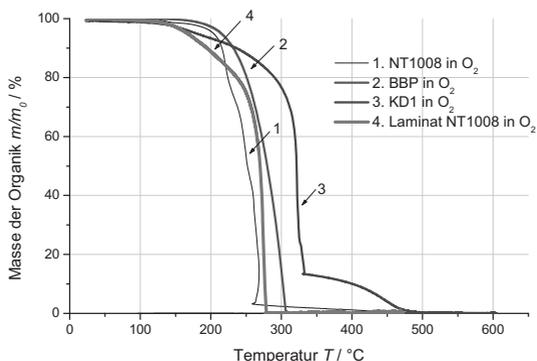


Abbildung 4.4: Zersetzungskurven der organischen Komponenten und eines Laminates des Systems NT1008 bei 10 K/min in Sauerstoff

Der Dispergator KD1 ist mit einer Zersetzungstemperatur von 450 °C die limitierende Organik in diesem Bindersystem. Im Laminat ist die Zersetzung der Organik bereits unterhalb von 300 °C abgeschlossen. Damit ist dieses Bindersystem für eine Entbinderung von Laminaten in Sauerstoff bis 300 °C gut geeignet.

4.1.1.4 Fazit aus der Analyse der Schlickerbestandteile

Zusammenfassend ergibt sich folgende Bewertung der Schlickersysteme:

- Das wasserbasierte System Hydran mit seinem verhältnismäßig geringen Organikanteil von 6,2 gew-% ist für die Entbinderung unter Stickstoff geeignet, da es auch in sauerstoffarmer Atmosphäre bis 600 °C ausgebrannt werden kann. Daher wird im Folgenden das Zersetzungsverhalten dieses Bindersystems an Laminaten genauer untersucht.

- Das silikonbasierte Additiv BR010 im Schlickersystem WB4101 lässt sich im Laminat nicht vollständig austragen und stellt somit eine Siliziumquelle in der Keramik dar. Silizium bildet bei der Sinterung mit PZT Sekundärphasen und verschlechtert dabei die dielektrischen Eigenschaften. Im Falle von feinen SiO_2 -Ausscheidungen in der Pulvermischung vor der Sinterung könnten diese nach *Nagata et al.*, *Randall et al.* und *Tandon et al.* [NAG91, RAN04, TAN97] zur Reduzierung der Sintertemperatur beitragen. Aufgrund der unvollständigen Zersetzung und der vergleichsweise hohen Zersetzungstemperaturen der Schlickerkomponenten wird dieses System in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.
- Das organische Schlickersystem NT1008 kann in Sauerstoffatmosphäre bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt werden und ist daher für eine Herstellungsrouten mit vor Oxidation geschützten Kupferpasten geeignet.

In Abbildung 4.5 ist abschließend das Zersetzungsverhalten der drei Schlickersysteme in Sauerstoff grafisch gegenübergestellt.

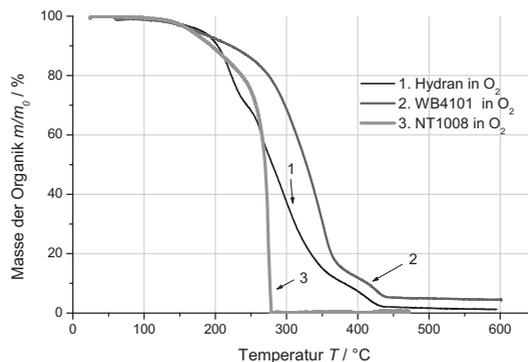


Abbildung 4.5: Vergleich der Zersetzung der untersuchten Bindersysteme an Laminaten mit Hydran, WB4101 und NT1008 in Sauerstoff

4.1.2 Thermogravimetrische Untersuchungen an Laminaten

Nach der Analyse der organischen Bestandteile im vorangegangenen Abschnitt werden im Folgenden ausschließlich mit dem Bindersystem Hydran aufgebaute Laminare analysiert. Diese weisen mit einer Dicke H von 0,6 mm und einer Kantenlänge L von 2 mm x 2 mm dieselbe Porosität und Partikelgrößenverteilung wie die späteren Muster für Aktoren auf. Aus den Zersetzungskurven an Laminaten werden anschließend Prozessbedingungen für die Herstellung von Aktoren mit kupferbasierten Innenelektroden abgeleitet.

4.1.2.1 Beschreibung des Zersetzungsverhaltens

Das Zersetzungsverhalten der Laminare aus PZT und dem Hydran-Schlickersystem ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

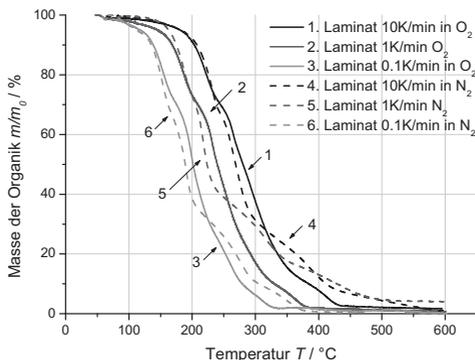


Abbildung 4.6: Zersetzungsverhalten des Laminats bei unterschiedlichen Heizraten

Hierbei zeigt sich der Einfluss der Heizrate auf die Zersetzungstemperaturen. Durch die Veränderung der Heizrate um den Faktor 100 verschieben sich die Zersetzungskurven um ca. 75 °C zu niedrigeren Temperaturen. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Zersetzungsreaktion soll im Folgenden die Heizratenmethode herangezogen werden. Diese haben bereits *Shende et al.* und *Yun et al.* [SHE02, YUN09] bei ihrer Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Polyvinylbutyral (PVB) an Bariumtitanatpulver (BT) erfolgreich eingesetzt. Für eine Zersetzungsreaktion erster Ordnung gilt nach Arrhenius Gleichung (4.1) [SHE02].

$$r = \frac{\partial c}{\partial t} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_Z}{R \cdot T}\right) f(c) \quad (4.1)$$

Wie in Kapitel 2.1.3.3 beschrieben, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit r von der Temperatur T , der Zersetzungsenergie E_Z , einem Vorfaktor A und einer Funktion der Konzentration der umgesetzten Organik $f(c)$ ab. Die Zersetzungsenergie E_Z und der zur Beschreibung der Reaktion notwendige Vorfaktor A können über die Variation der Heizrate β und die dabei auftretenden Temperaturen mit maximaler Massenänderung T_P gemäß Gleichung (4.2) bestimmt werden [SHE02], siehe Kapitel 2.1.3.3 .

$$\ln \beta = 2 \ln T_P - \frac{E_Z}{R T_P} - \ln\left(\frac{E_Z}{A R}\right) \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.7 sind die Entbinderungsraten dm/dT der Laminat ohne Elektrode in Sauerstoff und Stickstoff für unterschiedliche Heizraten β über der Temperatur aufgetragen. Aufgrund der konstanten Heizrate β kann hier die Entbinderungsrate dm/dT aus der Ableitung der Massenkurve über der Temperatur berechnet werden. Bei der Zersetzung der Laminat in Stickstoff und in Sauerstoff liegen mehrere Temperaturen mit maximaler Massenänderung T_P , in den Verläufen als Minima der Entbinderungsrate sichtbar, vor.

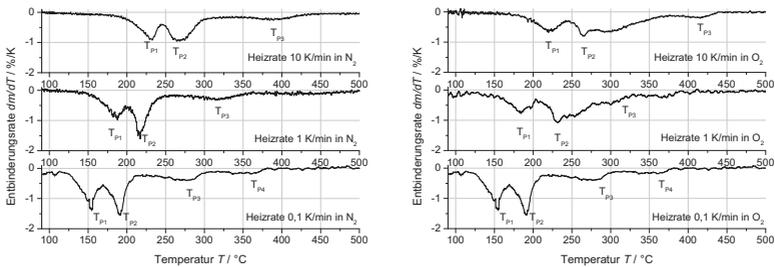


Abbildung 4.7: Ableitung der Massenkurve in Stickstoff (links) und Sauerstoff (rechts) bei der Binderzersetzung an Laminaten mit einem Schlickersystem basierend auf Hydran

Die Temperaturen T_P mit maximaler Massenänderung bei einer festen Heizrate stehen nach *Shende et al.* [SHE02] für unterschiedliche Zersetzungsreaktionen und sind in Tabelle 4.1 für die Laminat in Stickstoff (N_2) als auch in Sauerstoff (O_2) angegeben.

Tabelle 4.1: Temperaturen mit maximaler Masseänderung T_P bei unterschiedlichen Heizraten β in Stickstoff und in Sauerstoff

Atmosphäre	Heizrate in K/min	T_{P_1} in °C	T_{P_2} in °C	T_{P_3} in °C	T_{P_4} in °C
N ₂	0,1	154	193	280	360
N ₂	1	187	216	331	430
N ₂	10	231	270	408	550
O ₂	0,1	154	199	262	318
O ₂	1	183	232	300	371
O ₂	10	221	265	419	

Für die weitere Auswertung wurde die logarithmierte Heizrate $\ln \beta$ über den jeweiligen Temperaturen mit maximaler Massenänderung T_P aufgetragen. Über eine nichtlineare Kurvenanpassung wurde anschließend eine Kurve gemäß der Gleichung (4.2) an die Messpunkte angefitet. Die ermittelten charakteristischen Punkte sowie die ermittelten Kurvenverläufe sind beispielhaft für die Zersetzungsreaktionen in Stickstoff in Abbildung 4.8 dargestellt.

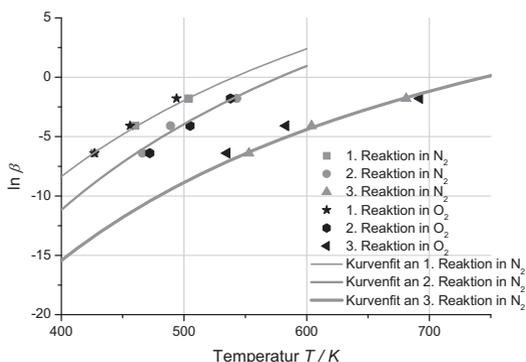


Abbildung 4.8: Auswertung der Zersetzungsenergien E_Z über die Auftragung der logarithmierten Heizrate $\ln \beta$ über den Temperaturen mit maximaler Massenänderung T_P

Die dabei ermittelten Zersetzungsenergien E_Z und Vorfaktoren A sind für die Reaktionen in Sauerstoff und Stickstoff in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.2: Parameter aus der Analyse der Zersetzungsraten in Stickstoff und in Sauerstoff

	E_Z in kJ/mol	A in 1/s
1. Reaktion in N ₂	99	0,92
2. Reaktion in N ₂	113	0,28
3. Reaktion in N ₂	102	470
1. Reaktion in O ₂	113	0,02
2. Reaktion in O ₂	139	0,01
3. Reaktion in O ₂	144	0,80

Aus Tabelle 4.2 lässt sich entnehmen, dass die Zersetzungsenergien E_Z für die Zersetzungsreaktion in Stickstoff niedriger als in Sauerstoff sind. Dies haben die Verläufe der in Abbildung 4.6 dargestellten Massenverlustkurven bereits aufgezeigt. So läuft die Massenabnahme zwischen 30 gew-% und 70 gew-% in Stickstoff bei niedrigeren Temperaturen als in Sauerstoff ab. Dieses Verhalten kehrt sich ab einer Restmasse von 30 gew-% um. Hier nimmt die Masse des Laminats in Sauerstoff mit nahezu konstanter Rate bei steigender Temperatur ab, bis hin zur vollständigen Zersetzung der Organik. Dies bestätigen die Temperaturen mit maximaler Massenänderung T_p und die niedrigeren Zersetzungsenergien ab der 3. Reaktion in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2.

4.1.2.2 Einfluss der Elektroden-schicht auf das Zersetzungsverhalten

In Abbildung 4.9 sind die Zersetzungskurven des Schlickersystems Hydran an Laminaten mit und ohne Kupferelektrode dargestellt.

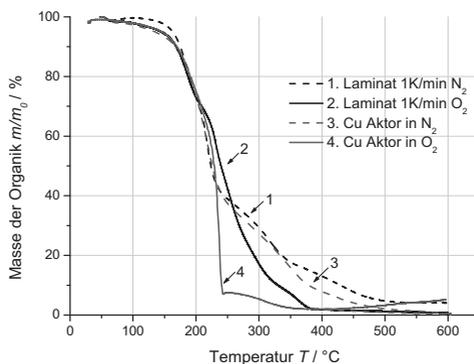


Abbildung 4.9: Unterschiedliches Verhalten bei der Zersetzung des Binders in Laminaten ohne und mit Elektrode (Cu-Aktor) in Sauerstoff und Stickstoff bei einer Heizrate von 1 K/min

Daraus kann auf die Bedeutung der Elektrode als Katalysator oder Entbinderungspfad geschlossen werden. Bei Anwesenheit einer Elektrode fällt die Massekurve in Sauerstoff ab einer Temperatur T von 210 °C steil ab. Diese für den steilen Abfall verantwortliche Reaktion scheint ab einer Temperatur von 240 °C abgeschlossen zu sein. So nimmt die Masse weiter nur noch langsam ab. Bei Anwesenheit der Elektrode ist die Zersetzung der Organik in Sauerstoff bis 350 °C abgeschlossen. Im Gegensatz dazu ist die Zersetzungsreaktion am Laminate ohne Elektrode erst ab einer Temperatur von 450 °C in Sauerstoff abgeschlossen. Somit unterscheiden sich die Entbinderungstemperaturen von Laminate und Aktor mit Kupferelektroden in Sauerstoff erheblich. Weiterhin ist im Diagramm eine Massenzunahme der Probe mit Kupferelektrode in Sauerstoff ab einer Temperatur von 400 °C sichtbar. Dies ist auf die Oxidation des Kupfers zurückzuführen.

Bei der Entbinderung in Stickstoff ist kein wesentlicher Unterschied der Massenverlustkurven mit und ohne Elektrode sichtbar. Während in Sauerstoff die Massenkurve des Aktors mit Elektrode steil abfällt, verlaufen die Massenkurven in

Stickstoff bis zu einer Temperatur von 350 °C gleich. Ab 350 °C hat die Elektrode einen positiven Einfluss auf die Massenabnahme. Dennoch wird eine vollständige Zersetzung der Organik bei etwa 600 °C erreicht.

Der direkte Vergleich der beiden Laminat mit Kupferinnenelektroden in Sauerstoff und in Stickstoff ist in Abbildung 4.10 zusammen mit der Entbinderungsrate dargestellt.

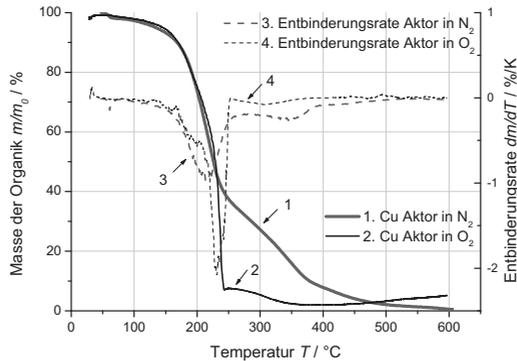


Abbildung 4.10: Vergleich der Massenkurven bei der Binderzersetzung an Laminaten mit Kupferelektrode in Sauerstoff und Stickstoff

Auch hier erweist sich die Anwesenheit der Kupferelektrode in sauerstoffhaltiger Atmosphäre als positiver Einfluss auf das Zersetzungsverhalten der Organik. In Stickstoff zeigt die Kupferelektrode keine eindeutige Wirkung. Demzufolge wirkt die Kupferelektrode vermutlich als Katalysator bei einer Oxidationsreaktion [WIN05], weniger jedoch bei der Zersetzungsreaktion.

Während der größte Massenverlust bei der Zersetzung der Binderbestandteile in Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 170 °C und 250 °C stattfindet, tauchen bei der Entbinderung in sauerstoffarmer Stickstoffatmosphäre unterschiedliche Entbinderungsstadien auf. Diese vier Stadien der Entbinderung sind für die Heizraten von 1 K/min in Tabelle 4.3 angegeben.

Tabelle 4.3: Stadien der Entbinderung des Schlickersystems Hydran in Stickstoff bei einer Heizrate von 1 K/min

Temperaturbereich	Stadium der Entbinderung
25 °C bis 180 °C	1: Atmosphärenunabhängige geringe Massenabnahme
180 °C bis 250 °C	2: Atmosphärenabhängige starke Massenabnahme
250 °C bis 380 °C	3: Moderate Massenabnahme
380 °C bis 600 °C	4: Geringe Massenabnahme

Somit kann das erste Stadium gemäß *German et al.* dem Trocknen zugeordnet werden [GER87]. Stadium drei und vier entsprechen der reinen Gasdiffusion und dem Auslaufen. In Stadium zwei findet die Zersetzung der Schlickerhauptbestandteile statt. Daher ist dieses Stadium für die weiteren Untersuchungen interessant.

4.1.2.3 Einfluss der Bauteilgeometrie auf das Zersetzungsverhalten

Bislang wurden in einer kleinen Thermowaage die getrocknete Binderorganik bzw. Laminatstücke bis zu einer Masse von 20 mg untersucht. Die realen Bauteile haben bei einer Kantenlänge von 10 mm und einer Dicke von 3 mm ein Gesamtgewicht von ca. 1 g und weisen damit ein deutlich größeres Volumen auf. Daher ist zu erwarten, dass die Entbinderung durch die Diffusion der Produkte aus den zersetzten Bestandteilen stärker durch das Probenvolumen limitiert wird [GER87, FER94, GER04]. Um der verminderten Diffusion Rechnung zu tragen, wurden die Heizrampen reduziert und damit das Entbinderungsprofil für die Lamine mit Kupferinnenelektroden angepasst.

Wie Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 gezeigt haben, hat sowohl die Atmosphäre als auch die Anwesenheit einer Kupferelektrode keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperaturen der ersten beiden Zersetzungsreaktionen. Daher kann für diese beiden Reaktionen mittels Gleichung (2.21) die Zersetzungstemperatur für niedrigere Heizraten berechnet werden. Hierbei ergeben sich für eine Heizrate von 0,03 K/min die Zersetzungstemperaturen T_{P1} von 140 °C und T_{P2} von 170 °C. Die aus Abbildung 4.10 abgeleiteten Entbinderungsstadien drei und vier zeigen deutlich geringere Zersetzungsraten. Daher können zur Abschätzung der entsprechenden Entbinderungstemperaturen höhere Heizraten angenommen werden. Da an den berechneten Peaktemperaturen T_{P1} und T_{P2} eine maximale

Zersetzungsgeschwindigkeit vorliegt, wurde ein Temperaturprofil für die Entbinderung entwickelt, das 20 °C vor Tp_1 und nach Tp_2 eine geänderte Heizrate aufweist. Das erarbeitete Temperaturprofil weist eine durchschnittliche Heizrate von $4,5\text{ K/min}$ und einen Wechsel in der Heizrate bei Temperaturen T von 120 °C , 190 °C , 250 °C und 380 °C auf. Dieses ist zusammen mit der Massekurve in Abbildung 4.11 dargestellt.

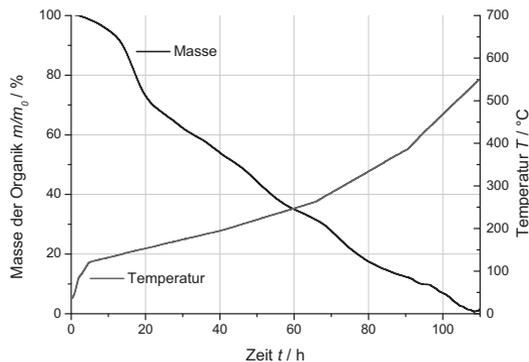


Abbildung 4.11: Zersetzungsverlauf von Laminaten mit Polyurethan-Bindersystem in Dampf

Die dargestellte Massenverlustkurve wurde in Anlehnung an [FEL01] in einer Stickstoff/Wasserdampfatmosfera aufgenommen. Bei der Entbinderung der Lamine in Dampfatmosfera konnte eine nahezu lineare Masseverlustrate von etwa $0,05\text{ %/h}$ erzielt werden. Wertet man den im Abgas des Ofens gemessenen Sauerstoffpartialdruckverlauf pO_2 , die Masseabnahme und die erste Ableitung der Masseabnahme mit der Temperatur aus, so ergibt sich Abbildung 4.12.

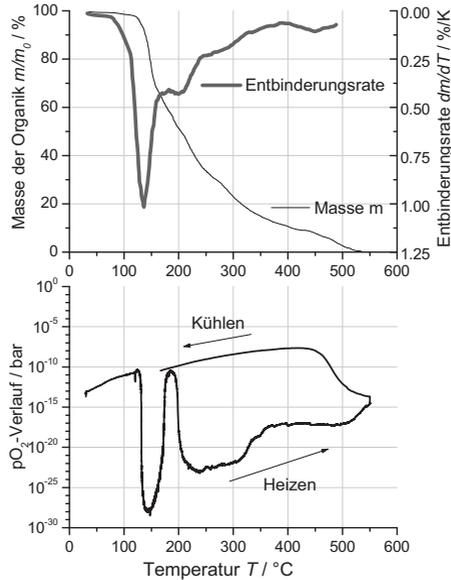


Abbildung 4.12: Entbinderungsrate und Sauerstoffpartialdruckverlauf bei der Entbinderung von Laminaten mit Polyurethan-Schlickersystem in Dampf

Ab einer Temperatur von 120 °C fällt die Massekurve der Proben und der Sauerstoffpartialdruck pO_2 ab. Die maximale Entbinderungsrate fällt mit dem minimalen Sauerstoffpartialdruck pO_2 bei einer Temperatur von 140 °C zusammen. Dies deutet auf eine erste stark sauerstoffverbrauchende Zersetzungsreaktion der Schlickerorganik hin. Das Minimum in der Entbinderungsrate entspricht der zuvor nach Gleichung (2.21) berechneten ersten Umsetzungstemperatur T_{P1} für die verwendete Heizrate von 0,03 K/min. Im weiteren Verlauf der Entbinderung ist die Masseabnahme geringer. Mit kleinerer Entbinderungsrate steigt auch der gemessene Sauerstoffpartialdruckverlauf pO_2 an. Zwischen 170 °C und 200 °C steigt der gemessene pO_2 kurzzeitig deutlich an, während die Entbinderungsrate nahezu konstant bleibt. Dieses Verhalten kann durch eine Reaktion, bei der weniger Sauerstoff verbraucht oder gar freigesetzt wird, hervorgerufen werden. Nach einem ebenso raschen Abfall des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 bei 200 °C korrelieren die Entbinderungsrate und der gemessene pO_2 -Verlauf ab 250 °C. Im Folgenden kann der pO_2 -Verlauf als Monitor für den Ablauf der Zersetzungsreaktion genutzt werden.

4.2 Entbinderung im Prozessofen

In Abbildung 4.13 sind die am Ofenausgang gemessenen Sauerstoffpartialdruckverläufe p_{O_2} zweier Entbinderungsversuche in einer Stickstoffatmosphäre mit einem Dampfgehalt von 60 vol% und in reinem Stickstoff dargestellt. Zur Orientierung und Verdeutlichung des theoretischen Prozessfensters für den Sauerstoffpartialdruck sind die Gleichgewichtskurven der beiden Kupferoxide und des Bleioxids eingetragen.

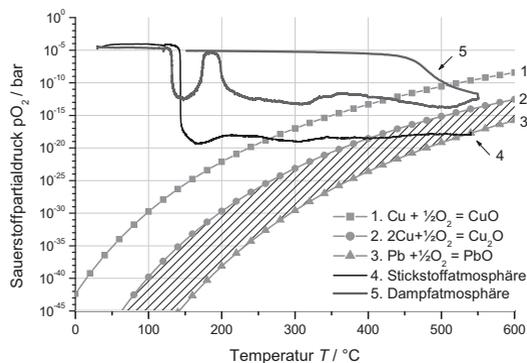


Abbildung 4.13: Massenverlust und p_{O_2} -Verlauf bei der Entbinderung von Laminaten in einer Stickstoff-Dampf-Atmosphäre im Vergleich zur reinen Stickstoffatmosphäre. Der schraffierte Bereich stellt das Prozessfenster dar.

Die p_{O_2} -Verläufe wurden im Ofenabgas bei einer Sondentemperatur von 700 °C gemessen. Der lokal im Ofen vorliegende Sauerstoffpartialdruck kann aufgrund der nicht vollständig bestimmten Gaszusammensetzung an der Sonde nicht umgerechnet werden. Unter der Berücksichtigung, dass im Ofen bei der Entbinderung geringere Temperaturen als an der Messsonde vorliegen, muss davon ausgegangen werden, dass lokal ein um Dekaden niedrigerer Sauerstoffpartialdruck als der gemessene herrscht. Berechnet man beispielsweise den bei einer Ofentemperatur von 500 °C gemessenen Sauerstoffpartialdruck über Gleichung (2.8) um, so ergibt sich für die reine Betrachtung des Temperatureinflusses ein theoretischer im Ofen herrschender Sauerstoffpartialdruck von $9 \cdot 10^{-18}$ bar statt $2 \cdot 10^{-14}$ bar. Hierbei wurde allerdings die Verschiebung des Gleichgewichts durch den Temperaturunterschied noch nicht mit

einberechnet. Dennoch zeigt die Abschätzung, dass der lokale, an der Probe herrschende Sauerstoffpartialdruck näher am Prozessfenster liegt als die Messungen der Sauerstoffpartialdruckmesssonde zunächst zeigen. Die nach dem Versuch entnommenen Proben weisen keine oxidierten Innenelektroden auf. Dies verdeutlicht, dass lokal im Probeninneren ein geringerer Sauerstoffpartialdruck als der an der Messsonde gemessene vorliegt.

4.2.1 Einfluss der Atmosphäre auf Massenverlust und Kohlenstoffgehalt

Zur Beschreibung des Verlaufs der Entbinderung wurden die Massenverluste und Restkohlenstoffgehalte der Laminare bei unterschiedlichen Temperaturen in Luft und Dampf Atmosphäre bestimmt. Diese sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

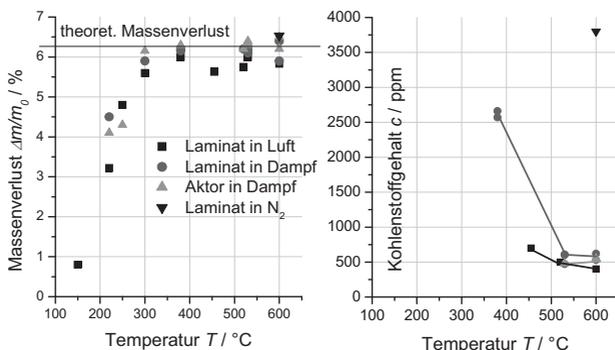


Abbildung 4.14: Massenverlust (links) und Restkohlenstoffgehalt von Leertfolienlaminaten und Laminat mit Kupferinnenelektroden (rechts) nach der Entbinderung in unterschiedlichen Atmosphären

Die ermittelten Massenverluste der Laminare decken sich mit dem in der Thermowaage bestimmten Massenverlauf bei der Entbinderung in Dampf Atmosphäre. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass bei allen betrachteten Temperaturen der Massenverlust in Dampf Atmosphäre höher als der in Luft ist. Die Variation der Massenverluste der Aktoren im Temperaturbereich von 500 °C bis 600 °C konnte keinem direkten Einflussfaktor zugeordnet werden. Sie kann auf eine Oxidation des Kupfers oder auf das Abdampfen des Bleioxids [SCH00] hindeuten. Zusätzlich sind in Abbildung 4.14 rechts die Restkohlenstoffgehalte der Proben nach der Entbinderung aufgetragen. Dabei fällt

zunächst auf, dass die Kohlenstoffgehalte sowohl an Luft als auch in Dampfatosphäre ab einer Entbinderungstemperatur von 500 °C zwischen 500 ppm und 700 ppm liegen. Nach der Entbinderung in reinem Stickstoff ist ein dunkler Kohlenstoffkern in der Probe sichtbar, der Restkohlenstoffgehalt kann mit 3800 ppm angegeben werden. Die Entbinderung in Luft oder in Dampf führt zu einem wesentlich geringeren Restkohlenstoffgehalt der Keramik als die Entbinderung in N₂. Die Lamine mit Kupferinnenelektroden (Aktoren) weisen bei 520 °C einen Kohlenstoffgehalt von 500 ppm auf.

Einfluss des Wasserdampfgehalts

Um den Einfluss des Wasserdampfgehalts auf den Verlauf und das Resultat der Entbinderung an Laminaten zu untersuchen, wurde dieser zwischen 0 und 99 vol-% variiert, siehe Abbildung 4.15.

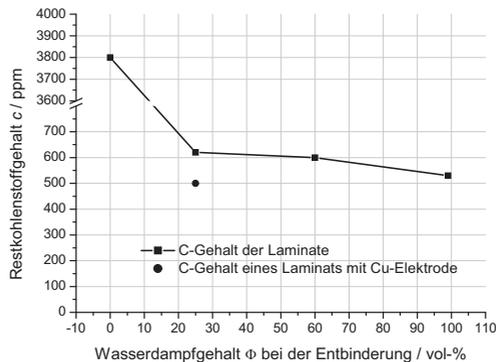


Abbildung 4.15: Restkohlenstoffgehalte an entbünderten Laminaten nach der Entbündung in Stickstoff bei Dampfgehalten von 0 bis 99 vol-% bei einer Entbündungstemperatur von 520 °C

Die in reinem Stickstoff entbünderten Lamine weisen mit knapp 3800 ppm einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt auf. Durch die Mischung des Stickstoffes mit Wasserdampf werden Kohlenstoffgehalte um 500 ppm erzielt. Zwar kann der Restkohlenstoffgehalt der Lamine durch die Erhöhung des Dampfgehaltes von 25 vol-% auf 99 vol-% leicht gesenkt werden, der Wert von an Luft entbünderten Laminaten mit 400 ppm wird auch bei einem Dampfgehalt von 99 vol-% nicht

erreicht. Auch hier zeigt sich der positive Einfluss der Elektrode auf die Zersetzungsreaktionen bei der Entbinderung in einem niedrigeren Restkohlenstoffgehalt. So weisen die Lamine mit Kupferinnenelektroden (Aktoren) bei einer Entbinderungstemperatur von 520 °C einen leicht geringeren Kohlenstoffgehalt c von 500 ppm auf.

4.2.2 Zusammenfassung der Entbinderungsuntersuchungen

Für die Entbinderung von Kupferaktoren wurde ein Schlickersystem ausgewählt, das sich in einer wasserdampfhaltigen Stickstoffatmosphäre zersetzen lässt. Für dieses Schlickersystem wurde mittels Thermogravimetrie ein Temperaturprofil erarbeitet, das eine möglichst konstante Entbinderungsrate ermöglicht. Unter Prozessbedingungen erweist sich die Messung des Sauerstoffpartialdrucks als sinnvoller Indikator für die Binderzersetzung. Die Testlamine weisen nach der Entbinderung bis 530 °C in einer 60 vol-%igen Dampf Atmosphäre einen Restkohlenstoffgehalt c unter 500 ppm auf.

Aus Abbildung 4.13 wird allerdings ersichtlich, dass der gemessene Sauerstoffpartialdruck während der Entbinderung oberhalb des Prozessfensters liegt. Die Umrechnung in den lokal herrschenden Sauerstoffpartialdruck kann aufgrund der nicht bekannten Gaszusammensetzung nicht erfolgen. Es kann jedoch angenommen werden, dass bei den niedrigen Temperaturen ein sehr viel niedrigerer Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Ofen herrscht und die Reaktion kinetisch gehemmt ist. Dennoch ist es sinnvoll, den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Versuch weiter zu senken, besser noch über die gezielte Zudosierung von Formiergas zu steuern, wie es *Feltz et al.* [FEL01] beschrieben. Die Steuerung des Sauerstoffpartialdrucks über die Zersetzungsrate der organischen Schlickerkomponenten durch die Temperaturführung erscheint möglich, konnte aber in den Versuchen nicht ausreichend stabil erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Umgehung der Oxidation der Kupferpartikel bei der Entbinderung ist der Einsatz von vor Oxidation geschützten Kupferpasten.

4.3 Eigenschaften der verwendeten Metallisierungsvarianten

Um die bestmöglichen Eigenschaften des Verbundkörpers Aktor mit Innenelektroden zu erreichen, müssen Keramik und Innenelektrode aufeinander abgestimmt werden. So müssen neben dem Sinterverhalten der Keramik und der Elektrode beim Cofiring auch die thermische Dehnung der beiden Materialien bei der Abkühlung nach dem Sintern beachtet werden. Um die maximal möglichen piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Keramik einzustellen, muss eine möglichst hohe Sintertemperatur genutzt werden. Diese wird hauptsächlich durch die Schmelztemperatur der Metallisierung begrenzt. Daher werden im Folgenden die Schmelztemperaturen der unterschiedlichen Metallisierungen per DSC-Analyse bestimmt.

Da die Elektrodenpasten organische Komponenten für den Siebdruck enthalten, müssen diese ebenfalls bei der Entbinderung ausgebrannt werden. Zur Analyse des Entbinderungsverhaltens werden die Pasten in Stickstoff vergleichbar zu den Analysen in Kapitel 4.1 untersucht. Inwiefern einzelne Pasten eine Entbinderung in Sauerstoffatmosphäre bzw. Luftatmosphäre erlauben, soll anhand von Thermogravimetrie- und Entbinderungsversuchen an Laminaten in Luft untersucht werden. Die Beeinflussung der Keramik durch die Elektrode, z. B. durch die Eindiffusion der Kupferionen in die Keramik, wird in Kapitel 6 betrachtet.

Neben reinen Kupferpartikeln wurden auch beschichtete Kupferpartikel verwendet. Die aufgetragenen Beschichtungen z. B. mit Eigenoxid, Silber und Glas sollen die Partikel bei der Entbinderung vor Oxidation schützen.

4.3.1 Schmelztemperatur der verwendeten Kupferlegierungen

In Abbildung 4.16 sind die ausgewerteten Wärmeströme bei der Vermessung der unterschiedlichen Kupferpartikel in einer DSC-Analyse in Stickstoff angegeben.

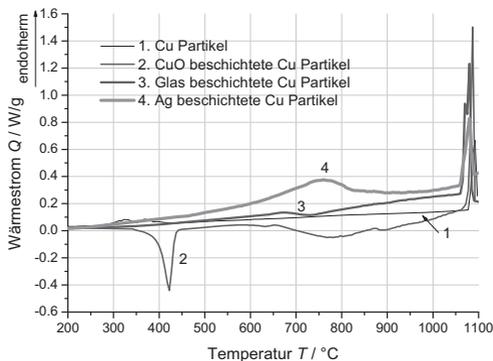


Abbildung 4.16: Kalorimetrische Analyse der Kupferpartikel in Pasten zur Bestimmung der Schmelztemperatur in sauerstofffreiem Argon.

Wie die Auswertung der Onset-Temperaturen der endothermen Vorgänge ergibt, liegen die Schmelztemperaturen aller untersuchten Metallisierungen über 1059 °C. Allerdings weist die Paste mit silberbeschichtetem Kupfer zwischen 600 °C und 850 °C einen weiteren breiten endothermen Peak auf. Dieser deutet auf die Eutektikumbildung von Silber und Kupfer mit einer Eutektikalen von 780 °C hin [MUR84], siehe dazu auch Abbildung 2.8. Die Paste aus mit Kupferoxid passivierten Kupferpartikeln zeigt zusätzlich einen stark exothermen Peak bei 420 °C. Dieser kann entweder auf eine exotherme Oxidationsreaktion von nicht vollständig oxidiertem Cu bzw. Cu_2O zu Kupfer-II-Oxid (CuO) oder aber auch auf den Ausbrand von Restkohlenstoff aus der Paste hindeuten. Im Vergleich zu reiner und eigenoxidbeschichteter Kupferpaste mit Schmelztemperaturen von 1080 °C, hat die Paste aus mit Glas beschichteten Partikeln eine Schmelztemperatur von 1065 °C. Somit sind alle Pasten zur Darstellung von Innenelektroden in Piezoaktoren bis zu einer Sintertemperatur von 1000 °C geeignet.

4.3.2 Zersetzung und Oxidationsverhalten der verwendeten Pasten

In Abbildung 4.17 sind die Masseabnahmen der getrockneten Kupferpasten in Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Massekurven über ihren Organikgehalt normiert.

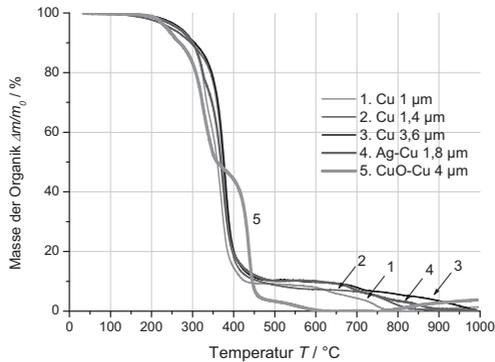


Abbildung 4.17: Zersetzungskurven der verwendeten getrockneten Siebdruckpasten mit unterschiedlichen Kupferpartikeln in Stickstoff bei einer Heizrate von 1 K/min

Obwohl allen Pasten dieselbe Organik zugrunde liegt, zeigt die Paste mit anoxidierten Kupferpartikeln einen abweichenden Masseverlauf. Die Zersetzung der organischen Komponenten der Pasten setzt bei allen außer bei der mit Eigenoxid beschichteten Kupferpaste ab einer Temperatur von 200 °C ein und endet mit einem Restorganikanteil von 10 gew-% der Ausgangsmenge bei 450 °C. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Entbinderung ist hier bemerkbar, kann aber vernachlässigt werden, wenn man die Peaktemperaturen der Entbinderungsrate betrachtet. Die in Abbildung 4.18 dargestellten Entbinderungsraten der untersuchten Pasten weisen eine maximale Entbinderungsrate bei 330 °C und bei ca. 375 °C auf.

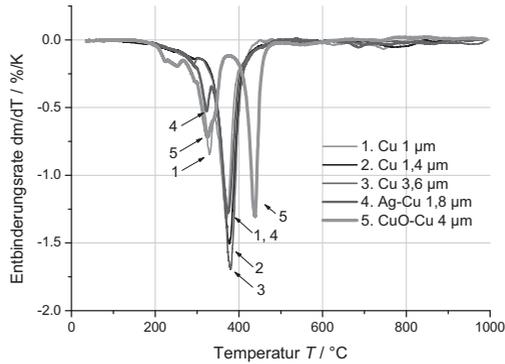


Abbildung 4.18: Entbinderungsrate dm/dT der Siebdruckpasten in Stickstoff bei einer Heizrate von 10 K/min

Die beiden reinen Kupferpasten mit den größeren Partikeln (1,4 μm und 3,6 μm) weisen keine ausgeprägte erste Entbinderungsstufe bei 330 °C auf. Weiterhin steigt die zweite charakteristische Temperatur mit maximaler Entbinderungsrate mit der Partikelgröße von 372 °C bei den 1 μm Kupferpartikeln bis auf 380 °C bei den Kupferpartikeln mit einer Partikelgröße von 3,6 μm an. Dieser Unterschied ist jedoch sehr marginal. Viel größer ist der Unterschied bei höheren Temperaturen. So steigt die Temperatur bis zur vollständigen Binderzersetzung in Abbildung 4.17 mit der Partikelgröße von 770 °C bei den 1 μm feinen Partikeln auf über 1000 °C bei den 3,6 μm großen Partikeln an.

Die Paste mit Kupferoxidpartikeln weist einen deutlich zu einer höheren Temperatur verschobenen Peak in der Zersetzungsrate auf, er liegt bei einer Temperatur von 438 °C. Dieser Unterschied konnte bereits in der DSC-Untersuchung festgestellt werden. In den kalorimetrischen Untersuchungen wies die Paste mit Kupferoxidbeschichtung eine stark exotherme Reaktion mit einer Peaktemperatur von 420 °C auf. Aufgrund der starken Masseabnahme und exothermen Reaktion ist anzunehmen, dass es sich hierbei um die Zersetzung der Organik anstatt um eine Oxidationsreaktion handelt. Eine einsetzende Massezunahme kann erst ab einer Temperatur von ca. 600 °C festgestellt werden. Diese deutet auf die Oxidation der Kupfer(oxid)partikel hin.

Eine weitere Prozessvariante nach *Randall et al.* [RAN05] sieht die Verwendung einer Paste, die glasbeschichtete Kupferpartikel enthält, vor. Ziel der Prozessroute ist die Entbinderung des Bauteils in Sauerstoff bis zu einer Temperatur von 300 °C. In Abbildung 4.19 ist die Binderzersetzung und die Massenzunahme der Paste und des Ausgangspulvers durch Oxidation in Sauerstoff dargestellt.

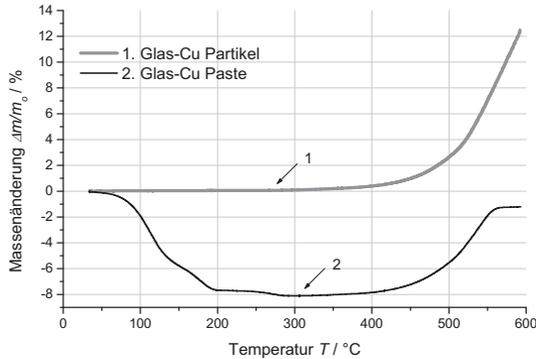


Abbildung 4.19: Organikausbrand und Oxidation der glasbeschichteten Kupferpartikel für die Entbinderung in Sauerstoff

Aus den Graphen kann der Beginn der Oxidation der glasbeschichteten Kupferpartikel mit 260 °C bestimmt werden. In der Paste tritt die Massenzunahme der Kupferpartikel durch Oxidation erst ab ca. 300 °C ein.

4.3.3 Oxidationsverhalten der Pasten im Grünlaminat an Luft

Zur Bewertung der Oxidationsanfälligkeit der verwendeten Siebdruckpasten im Laminat wurden Abbruchversuche in Luft durchgeführt. Die Aktoren wurden hierfür mit fixierten Aufheizbedingungen bei Temperaturen bis 250°C, 300°C, 380°C und 530°C entbindert. Nach der Entbinderung wurde die Handhabbarkeit des Verbundkörpers beurteilt.

Anschließend wurden die Proben zerteilt, um die Innenmetallisierung beurteilen zu können. Hierzu wurde zunächst mit einem Durchgangsprüfer die elektrische Leitfähigkeit bewertet. Anschließend wurde über die Farbe der Metallisierung auf den Oxidationszustand geschlossen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Zustand der Lamine und Bewertung des Oxidationszustandes und der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Innenelektroden nach der Entbinderung an Luft

Temperatur / Metallisierung	250°C	300°C	380°C	530°C
Cu (fein)	nicht delaminiert leicht oxidiert leitfähig	nicht delaminiert leicht oxidiert leitfähig	delaminiert oxidiert nicht leitfähig	Delaminiert oxidiert nicht leitfähig
Cu (mittel)	nicht delaminiert metallisch leitfähig	nicht delaminiert leicht oxidiert leitfähig	delaminiert oxidiert nicht leitfähig	Delaminiert oxidiert nicht leitfähig
Cu (grob)	nicht delaminiert metallisch leitfähig	nicht delaminiert leicht oxidiert leitfähig	delaminiert oxidiert nicht leitfähig	Delaminiert oxidiert nicht leitfähig
Ag-Cu	nicht delaminiert metallisch leitfähig	nicht delaminiert metallisch leitfähig	nicht delaminiert metallisch leitfähig	Delaminiert oxidiert nicht leitfähig
CuO	nicht delaminiert oxidiert nicht leitfähig	nicht delaminiert oxidiert nicht leitfähig	nicht delaminiert oxidiert nicht leitfähig	nicht delaminiert oxidiert nicht leitfähig
Glas-Cu	nicht delaminiert metallisch leitfähig	nicht delaminiert metallisch leitfähig	nicht delaminiert metallisch leitfähig	delaminiert oxidiert nicht leitfähig

Aufgrund der unterschiedlichen Färbung von Kupfer-I-Oxid (Cu_2O) und Kupfer-II-Oxid (CuO) kann hier in einer ersten Beurteilung der Oxidationszustand des Kupfers an der Oberfläche, wie in Tabelle 4.5 angegeben, angenommen werden. Während reines CuO deutlich schwarz und nicht elektrisch leitfähig ist, erscheint Cu_2O rötlich-braun und ist elektrisch leitfähig.

Tabelle 4.5: Durch Messung der Leitfähigkeit und die Färbung der Metallisierung abgeleitete Oxidationszustände der Pasten bei der Entbinderung an Luft

Temperatur / Metallisierung	250 °C	300 °C	380 °C	530 °C
Cu (fein)	Cu ₂ O	Cu ₂ O	CuO	CuO
Cu (mittel)	Cu	Cu ₂ O	CuO	CuO
Cu (grob)	Cu	Cu ₂ O	CuO	CuO
Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu - CuO
CuO	Cu ₂ O	Cu ₂ O	CuO	CuO
Glas-Cu	Cu	Cu	Cu	CuO

Demnach können die Kupferpasten mit den größeren Partikelgrößen von 1,4 und 3,6 µm, sowie alle beschichteten Partikel in Laminaten bis 250 °C an Luft ohne Oxidation entbindert werden. Proben mit glas- oder silberbeschichteten Kupferpartikeln können bis zu 380 °C in Luft ohne sichtbare Oxidation und Delamination entbindert werden. Die Beschichtung der Kupferpartikel mit Eigenoxid bewirkt eine deutliche Verbesserung in der Probenstabilität. So weisen diese Proben selbst bei weiterer Oxidation keine Delamination auf. Allerdings sind die oxidierten Elektroden nicht mehr leitfähig und müssen vor dem Sintern reduziert werden.

4.4 Zusammenfassung der Entbinderung von Laminaten mit Elektroden

Die Erarbeitung des Temperaturprofils für die Entbinderung von Aktoren in Kapitel 4.2 hat Hinweise gegeben, dass bei Temperaturen bis 250 °C das geforderte Prozessfenster des Sauerstoffpartialdrucks derzeit nicht eingehalten wird. Folglich müssten bei Verwendung der Prozessparameter die Partikel der Elektrode bei Temperaturen bis 300 °C vor der Oxidation geschützt werden. Hierzu wurden in Kapitel 4.3 unterschiedliche Pasten untersucht. In Tabelle 4.6 sind die untersuchten Pasten, deren Zustand und der Zustand der Laminare nach der Entbinderung in Dampfatmosfera sowie in Sauerstoff zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Zustand der Lamine mit unterschiedlichen Metallisierungen nach der Entbinderung in Dampfatmosfera

Elektrode	Entbinderungs-atmosphäre	Entbinderungs-temperatur in °C	Zustand nach Entbinderung	Elektrode nach der Entbinderung
Cu fein	Dampf	530	delaminiert	oxidiert
Cu mittel	Dampf	530	intakt	leicht oxidiert
Cu grob	Dampf	530	delaminiert	leicht oxidiert
Cu-CuO	Dampf	530	intakt	oxidiert
Ag-Cu	Dampf	530	intakt	metallisch
Glas Cu	Sauerstoff	300	intakt	metallisch

Den besten Schutz gegen Oxidation weisen die glasbeschichteten Kupferpartikel in einer Siebdruckpaste auf. Diese Paste kann sogar für eine Entbinderung in Sauerstoff bis 300 °C herangezogen werden.

Für den entwickelten Entbinderungsprozess unter Wasserdampfatmosfera eignet sich besonders die Elektrodenpaste mit silberbeschichteten Kupferpartikeln, da sie die geringste Oxidationsneigung aufweist. Lamine konnten in Luft bis 250 °C ohne sichtbare Oxidation entbindernd werden. Dies eröffnet eine neue Prozessvariante der Entbinderung. So kann eine schnellere erste Entbinderungsstufe in Luft bis 200 °C eingeführt werden, um Prozesszeit einzusparen. Die zweite Stufe der Entbinderung erfolgt in einer Dampfatmosfera bis 530 °C. Die Proben zeigen anschließend keine Delamination oder Oxidation der Kupferpartikel.

Diese Variante kann bei den Proben mit voroxidierte Elektrodenpaste ebenfalls zum Erfolg führen. Ob sich die oxidierten Partikel vollständig im Sinterprozess reduzieren lassen, müssen die anschließenden Versuche in Kapitel 5 zeigen. In Punkto Stabilität und Handhabbarkeit erweist sich diese Paste als vorteilhaft.

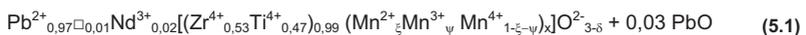
Unter den reinen Kupferpasten erweisen sich die Pasten mit den größeren Kupferpartikeln als oxidationsstabiler. Während die Lamine mit feinen Kupferpartikeln deutliche Oxidationsspuren aufweisen, sind die Elektrodenlagen aus groben Kupferpartikeln nur leicht oxidiert, jedoch stark delaminiert. Lamine mit Innenelektroden aus mittelgroßen Kupferpartikeln mit einer Partikelgröße von 1,4 µm sind intakt und können nach der Entbinderung gesintert werden.

5 Sinterung von Piezoaktoren mit kupferhaltigen Innenelektroden

In diesem Kapitel werden einige Aspekte zur Sinterung von Piezoaktoren mit Kupferelektroden näher betrachtet. Zunächst werden die Sinterereigenschaften der Keramik hinsichtlich Sinterverdichtung und Korngröße bestimmt. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird eine keramische Zusammensetzung für die Herstellung der Aktoren ausgewählt. Schließlich werden Aktoren mit unterschiedlichen Metallisierungstypen gesintert und bezüglich ihrer Eigenschaften nach der Sinterung betrachtet. Dabei werden die keramografischen und elektrischen Eigenschaften sowie die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der hergestellten Aktoren mit Kupferinnenelektroden mit anderen Aktoren verglichen.

5.1 Verdichtungsverhalten und Eigenschaften der PZT-Keramik

Für die Herstellung von Piezoaktoren mit Kupferelektroden der im vorherigen Kapitel vorgestellten Metallisierungen muss eine PZT-Keramikkonzumensetzung verwendet werden, die ausreichende piezoelektrische Eigenschaften bei einer Sintertemperatur bis 1050 °C aufweist. Hierzu sollen in diesem Kapitel die Sinterereigenschaften ausgewählter Keramiken sowohl in sauerstoffhaltiger Atmosphäre als auch in Stickstoffatmosphäre verglichen werden. Die ausgewählte donator-dotierte PZT-Keramik ist mit Mangangehalten zwischen 0 bis 1,5 mol-% dotiert, um die Gitterdefekte zu variieren. Da Mangan Oxidationszustände zwischen zwei (Mn^{2+}) und sieben (Mn^{7+}) [WIN10] annehmen kann, liegen je nach Oxidationszustand und Dotierungsmenge Sauerstoff- oder Bleileerstellen in der ausgewählten PZT-Keramik vor. *Hennings et al.* [HEN01] gehen bei Bariumtitanat und *Izaki et al.* bei PZT-Keramiken von Oxidationszuständen des Mangan-Kations zwischen zwei (Mn^{2+}) und vier (Mn^{4+}) aus. Für die Keramikkonzumensetzung mit der nominellen Einwaage $Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr,Ti)_{0,99}Mn_x_{0,01})O_{3-\delta} + 0,03PbO$ können die Defektkonzentrationen dann wie folgt berechnet werden:



In Tabelle 5.1 sind die berechneten Defektkonzentrationen für die drei Fälle angegeben, dass das Mangankation jeweils einen Oxidationszustand annimmt.

Tabelle 5.1: Keramikzusammensetzungen und berechnete Defektkonzentrationen unter der Annahme einer zwei-, drei- und vierfachen Wertigkeit des Mangan-Kations.

Einwaage	Defektkonzentrationen bei							
			Mn^{2+} ($\xi=1, \psi=0$)		Mn^{3+} ($\xi=0, \psi=1$)		Mn^{4+} ($\xi=0, \psi=0$)	
	Nd_{Pb}^+	V_{Pb}^-	Mn_{Zr}^+	$V_O^{\cdot\cdot}$	Mn_{Zr}^+	$V_O^{\cdot\cdot}$	Mn_{Zr}^0	$V_O^{\cdot\cdot}$
$Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr,Ti)_{1}Mn_{0,00})O_{3,5}+0,03\cdot PbO$	0,02	0,01	0	0	0	0	0	0
$Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr,Ti)_{0,998}Mn_{0,004})O_{3,5}+0,03\cdot PbO$	0,02	0,01	0,004	0,004	0,004	0,0020	0,004	0
$Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr,Ti)_{0,993}Mn_{0,007})O_{3,5}+0,03\cdot PbO$	0,02	0,01	0,007	0,007	0,007	0,0035	0,007	0
$Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr,Ti)_{0,99}Mn_{0,01})O_{3,5}+0,03\cdot PbO$	0,02	0,01	0,010	0,010	0,010	0,0050	0,010	0
$Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr,Ti)_{0,985}Mn_{0,015})O_{3,5}+0,03\cdot PbO$	0,02	0,01	0,015	0,015	0,015	0,0075	0,015	0

Aufgrund der 2 mol-%-igen Donatordotierung weist die Keramik Bleieleerstellen von 1 mol-% auf. Somit besitzt die Einwaagemenge einen Bleioxidüberschuss von 3 mol-%. Dieser ist in Tabelle 5.1 extra ausgewiesen. Je nach Wertigkeit des Mangan-Kations liegen in der Keramik zusätzlich bis zu 1,5 mol-% Sauerstoffleerstellen vor. Die Schwindungskurven für die Keramik mit einem Mangangehalt von 0, 1 und 1,5 mol-% in Abbildung 5.1 zeigen den Einfluss der Dotierung und der Atmosphäre auf das Verdichtungsverhalten.

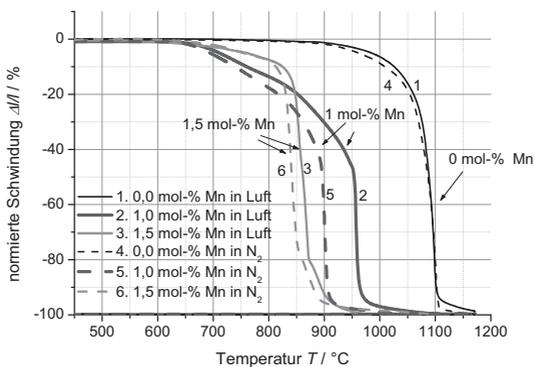


Abbildung 5.1: Normierte Schwindungskurven ausgewählter Piezokeramiken in Luft (durchgezogene Linien) und Stickstoff (gestrichelte Linien)

Die Schwindungskurven der mit Neodym dotierten PZT-Keramik zeigen in Stickstoff und in Luft das gleiche Verdichtungsverhalten. Mit der Zugabe von Mangan sinkt die Verdichtungstemperatur in beiden Atmosphären. Weiterhin unterscheiden sich die Verdichtungskurven der in Luft und der in Stickstoff untersuchten Proben. Die mit Mangan und Neodym dotierte PZT-Keramik verdichtet in Stickstoff bei niedrigeren Temperaturen als in Luft. Dass Mangan als Akzeptor einen Einfluss auf die Sintertemperatur und die dielektrischen Eigenschaften hat, haben bereits *Izaki et al.* [IZA92] und [BAR01, BOU02, HE00, HOU04, KAM92] aufgezeigt. So nehmen mit der Zugabe von Manganoxid die Verdichtungstemperatur, aber auch die piezoelektrischen Eigenschaften ab. In allen Arbeiten wird der Einfluss der Mangandotierung auf das Kornwachstum herausgestellt. Die jeweiligen Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen (ESR) zeigen dabei, dass der Oxidationszustand des Mangans nicht eindeutig bestimmt werden kann. So liegen nach der Sinterung in Luft alle Oxidationszustände zwischen zwei (Mn^{2+}) und vier (Mn^{4+}) vor [KAM92, IZA92].

In Abbildung 5.2 sind die Temperaturen mit maximaler Verdichtungsrate in Stickstoff und in Luft dargestellt.

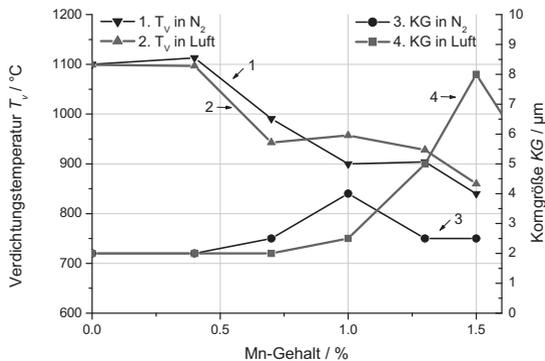


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Verdichtungstemperatur sowie der Korngröße in Luft und Stickstoff vom Mangangehalt

In beiden Sinteratmosphären sinkt die Temperatur mit maximaler Verdichtungsrate bei steigendem Mangangehalt. Während bei Mangangehalten bis 0,7 mol-% die Temperatur der maximalen Verdichtungsrate in Luft minimal niedriger als die in

Stickstoff ist, dreht sich dies ab einem Dotiergehalt von 1 mol-% um. Hier weisen die in Stickstoff gesinterten keramischen Zusammensetzungen niedrigere Verdichtungstemperaturen auf. Die in Abbildung 5.2 ebenfalls dargestellten Korngrößen der bei 1000 °C gesinterten Tabletten zeigen die Abhängigkeit der Korngrößen vom Mangangehalt in beiden Sinteratmosphären. Die in Luft gesinterten Keramiken weisen eine maximale Korngröße von 8 µm bei einem Mangangehalt von 1,5 mol-% auf. Die in Stickstoff gesinterten Proben hingegen besitzen bei einer Dotiermenge von 1 mol-% eine maximale Korngröße von 4 µm.

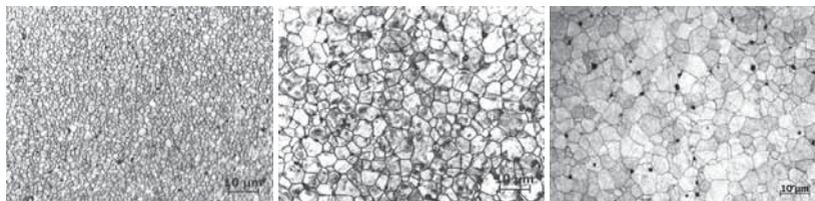
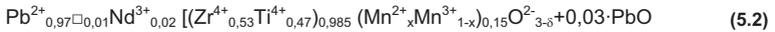


Abbildung 5.3: Gefüge der PZT-Keramik nach der Sinterung bei 1000°C mit einem Mangangehalt von 1 mol-% in Luft (links), in trockener Stickstoffatmosphäre (mitte) und mit einem Mangangehalt von 1,5 mol-% in Luft (rechts)

Atkin et al. [ATK71] haben das Sinterverhalten von PZT-Keramiken für unterschiedliche Dotierungen untersucht. Sie nahmen an, dass bei einer Sinterverdichtung nach dem Mechanismus der Festkörperdiffusion die Sauerstoffleerstellen als die Defekte mit der geringsten Diffusionsgeschwindigkeit das Kornwachstum limitieren. Sie zeigten in Ihren Untersuchungen, dass bei keramischen Zusammensetzungen, in denen sich die Gitterdefekte gegenseitig ausgleichen, die Sinterverdichtung maximal wird [ATK71]. Neuere Untersuchungen an Bariumtitanat hingegen zeigen um Größenordnungen höhere Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffleerstellen als der Bariumleerstellen [MOO94]. Bei der Sinterung in Stickstoffatmosphäre kann aufgrund des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks von $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ das Vorherrschen des zweiwertigen Mangan-Kations im PZT-Gitter angenommen werden [HE00]. Das Vorherrschen der Mn^{2+} -Ionen wurde nach der Sinterung von BaTiO_3 in Stickstoff von *Hennings et al.* [HEN01] und [LEE01, BOU04] beschrieben. In diesem Fall liegt bei einer Zusammensetzung mit einer Dotierung von 2 mol-% Neodym und 1 mol-% Mangan eine PZT-Keramik mit sich kompensierenden Gitterdefekten vor, die ein günstiges Verdichtungsverhalten aufweist. Bei der Sinterung derselben

Zusammensetzung in sauerstoffreichen Atmosphären, wie z. B. Luft, kommt es aufgrund des Gleichgewichtspartialdrucks zur vermehrten Bildung von Mn^{3+} . Da die dreiwertigen Mangankationen (Mn^{3+}) auf einem B-Platz weniger Sauerstoffleerstellen als die zweiwertigen Mangankationen bilden, verschiebt sich der Punkt mit sich kompensierenden Gitterdefekten zu höheren Mangangehalten. Entsprechend besitzen die in Luft gesinterten Keramiken ihr günstigstes Verdichtungsverhalten bei einem Mangangehalt von 1,5 mol-%. Chemisch gesehen liegt die Keramik in Luft wie in Gleichung (5.3) dargestellt vor:



Hierbei kennzeichnet \square die Konzentration der Bleileerstellen, sowie δ die Konzentration der Sauerstoffleerstellen, wobei x die unbekannte Konzentration der zweiwertigen Mangankationen ist.

Aufgrund ihres günstigen Verdichtungsverhaltens in Stickstoff und in Luft sowie wegen ihres günstigen Kornwachstumsverhaltens in Stickstoffatmosphäre wurde die Keramik mit einer 1 mol-%-igen Mangandotierung für die Herstellung der Aktoren ausgewählt: $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 0,03 \cdot \text{PbO}$ (NdMn-PZT).

5.2 Sinterung der Vielschichtaktoren

Die Aktoren wurden nach der Entbinderung ebenfalls in einer wasserdampf-haltigen Stickstoffatmosphäre bei 950 °C gesintert. Dabei wurde zunächst der Einfluss der Sinterkapsel auf die Probengüte und den Sauerstoffpartialdruckverlauf untersucht. Der p_{O_2} -Verlauf während eines Ofenlaufs ist für die beiden Kapselmaterialien zusammen mit den Gleichgewichtspartialdrücken der Blei- und Kupferoxide in Abbildung 5.4 dargestellt.

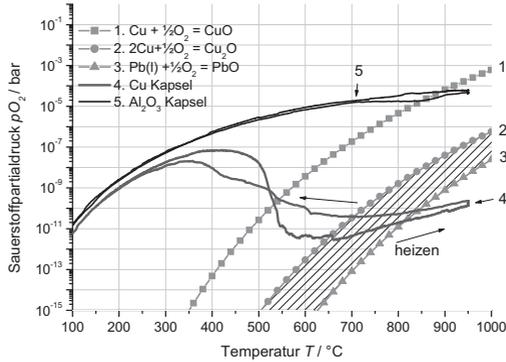


Abbildung 5.4: Sauerstoffpartialdruckverlauf während der Sinterung von Piezoaktoren

Der p_{O_2} -Verlauf bei Verwendung der Kapsel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) zur Sinterung der Tabletten liegt deutlich oberhalb des Gleichgewichtpartialdrucks für die Oxidationsreaktion zu Kupfer-(I)-Oxid. Die Proben weisen nach der Sinterung keine metallische Elektrode auf. Der Sauerstoffpartialdruckverlauf p_{O_2} bei Verwendung einer Kupferkapsel während der Sinterung liegt oberhalb von 550 °C im gewünschten Prozessfenster zwischen den Gleichgewichtskurven von Blei- und Kupfer-(I)-Oxid. Daher ist die Nutzung der Kupferkapsel als Sauerstoffgetter von großer Bedeutung. Diese wurde zur Entfernung der Oxidschicht vor jedem Versuch angeschliffen, bevor die Proben darin platziert wurden. Mit einem Öffnungsspalt von 1 mm ermöglicht die Kapsel einen Gasaustausch mit der umgebenden Atmosphäre. Obwohl die Kapsel nach der Sinterung außen leicht oxidiert ist, verbleibt sie im Innern metallisch glänzend. Dies zeigt, dass im Innern der Kapsel während der Sinterung das Prozessfenster eingehalten wurde.

5.2.1 Bewertung der unterschiedlichen Kupfermetallisierungen

Einige der bis 530 °C in einer Dampfathmosphäre entbinderten Lamine konnten aufgrund der teilweisen Oxidation und Delamination nicht weiter verarbeitet werden. Die verbliebenen Probenotypen ohne Metallisierung, mit Kupferelektrode mittlerer Partikelgröße bzw. mit silber- und glasbeschichteten Kupferpartikeln, wurden anschließend bei Temperaturen zwischen 920 °C und 1000 °C in einer dampfhaltigen Stickstoffathmosphäre gesintert. Nach der Sinterung wurde die

Bewertung der Aktoren anhand der Delamination des Verbundkörpers und der Porosität der Innenelektrode beurteilt. Zusätzlich wurde über einen Durchgangsprüfer die elektrische Leitfähigkeit der Innenelektrode überprüft. Die unterschiedlichen Porositäten sind in Abbildung 5.5 verdeutlicht.

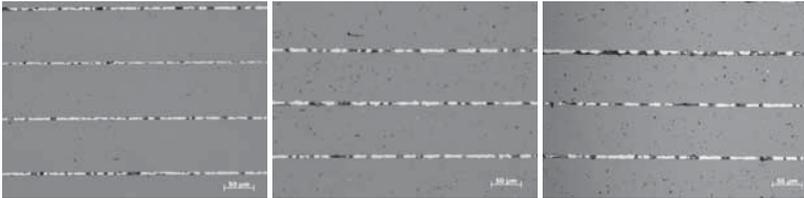


Abbildung 5.5: Ausbildung der Porosität der Kupfermetallisierung nach der Sinterung bei 950 °C: (Geringe Porosität der reinen Kupferelektrode links, mittlere Porosität der silberbeschichteten Kupferelektrode in der Mitte und große Porosität der delaminierten Elektrode aus kupferoxidbeschichteten Kupferpartikeln rechts).

In Tabelle 5.2 sind die Kriterien zur Beschreibung der Lamine zusammengefasst. Darin ist auch eine Bewertung der gesinterten Aktoren hinsichtlich Delamination und Zustand der Innenelektrode über die Noten 1 (gut), 2 (geeignet) und 3 (ungeeignet) angegeben.

Tabelle 5.2: Übersicht über den Zustand der Aktoren nach der Sinterung mit unterschiedlichen Metallisierungen

Aktortyp / Elektrode	Sinter-temperatur	Delamination	Leitfähigkeit der Elektrode	Porosität der Elektrode	Bewertung
Laminat	950 °C, 1000 °C	keine Delamination keine Delamination			1 1
Cu mittel	920 °C, 950 °C und 1000 °C	keine Delamination keine Delamination keine Delamination	leitfähig leitfähig leitfähig	gering hoch hoch	1 3 3
Cu-CuO	950 °C, 1000 °C	delaminiert delaminiert	nicht leitfähig nicht leitfähig	hoch hoch	3 3
Ag-Cu	950 °C, 1000 °C	keine Delamination keine Delamination	leitfähig leitfähig	mittel mittel	2 2
Glas-Cu	950 °C, 1000 °C	keine Delamination keine Delamination	leitfähig leitfähig	hoch hoch	2 2

Lamine mit Kupferoxidpaste sind nach der Sinterung leicht delaminiert und weisen eine stark poröse Innenelektrode auf, sodass diese nicht mehr den Strom über die Fläche leitet. Sowohl die Lamine mit reiner Kupferpaste, als auch die mit silberbeschichteten Kupferpartikeln ließen sich gut ohne Delamination sintern und weisen eine elektrisch leitfähige Innenelektrode mit geringer bis mittlerer Porosität auf.

Aufgrund der dargestellten Prozessbedingungen bei der Entbinderung und der Sinterung haben sich die Kupferpasten mit mittleren Partikelgrößen von 1,4 μm bzw. die silberbeschichteten Kupferpartikel als bestmögliche Metallisierungslösungen erwiesen. In Tabelle 5.3 sind die Massenverluste der Aktoren beim Sintern sowie die keramografischen Eigenschaften angegeben.

Tabelle 5.3: Eigenschaften gesinteter Aktoren mit und ohne kupferbasierter Innenelektrode

Aktortyp und Elektrode	Sinter- temperatur in °C	Massen- verlust in %		Keramik- dicke in μm	Sieb- druck in μm	Elektroden- dicke in μm		Gefüge
		Δm	σ			d	σ	
Ohne	950	2,2	0,2		0	0		Homogen
Ohne	1000	2,6	0,2		0	0		Homogen
Cu	920	1,6	0,2	88	7	3,0	0,2	Abnormales Korngefüge
Cu	950	1,7	0,3	87	7	3,0	0,2	Grobkorn
Cu	1000	2,3	0,3	86	7	3,0	0,2	Grobkorn
Cu-CuO	950	1,8	0,2	84	10	4,0	0,3	Grobkorn
Cu-CuO	1000	2,5	0,2	85	10	4,0	0,3	Grobkorn
Ag-Cu	950	2,0	0,1	85	6	3,5	0,2	Grobkorn
Ag-Cu	1000	2,4	0,2	84	6	3,5	0,2	Grobkorn

Demnach hat die Sintertemperatur einen minimalen Einfluss auf die Schichtdicke der Keramik, die bei allen Aktoren bei ca. 85 μm liegt. Obwohl alle verwendeten Pasten einen Feststoffgehalt von 62 gew-% aufweisen, schwinden sie sehr unterschiedlich. So sinkt die Schichtdicke der gedruckten Kupferoxidpaste um 60 %, während die Paste aus silberbeschichteten Partikeln um 40 % schrumpft.

Diese große Dickendifferenz im Falle der Kupferoxidpartikel ist auf die Reduktion der Oxidationsschicht zurückzuführen und kann die Ursache für die Delamination der Aktoren beim Sintern sein. Alle Aktoren mit Kupfermetallisierungen weisen nach der Sinterung eine Elektrodendicke von 3 bis 4 μm auf.

Die in Tabelle 5.3 dargestellten Massenverluste beim Sintern zeigen einen Unterschied zwischen Laminaten und Aktoren. Während die Lamine nach der Sinterung bei 950 °C einen Gewichtsverlust von 2,2 gew-% aufweisen, verlieren die Aktoren mit Kupferelektroden nur 1,7 gew-% ihrer Masse. Aktoren mit silberbeschichteten Kupferpartikeln als Elektrode verlieren 2,0 gew-% an Masse. Dieser Unterschied wird im Folgenden abgeschätzt:

1. Die entbinderten Aktoren besitzen eine Gesamtmasse von 850 mg. Davon entfallen 31 mg auf die 20 Innenelektroden. Somit weist ein Aktor mit 819 mg weniger PZT auf, das bei der Sinterung abdampfen kann. Der nominelle Massenverlust von 18,7 mg bzw. 2,2 gew-% des Laminates entspricht somit einem Massenverlust von 18 mg (2,1 gew-%) am Aktor.

Diese erste Abschätzung kann die leicht geringeren Massenverluste der Aktoren mit silberbeschichteten Kupferelektroden erklären. Für die Aktoren mit reinen Kupferelektroden müssen drei weitere Fälle unterschieden werden:

2. Im Falle einer Oxidation der Kupferpartikel durch Sauerstoffatome aus der Sinteratmosphäre kann über die molaren Massen von Kupfer $M(\text{Cu})$ sowie der beiden Oxide $M(\text{CuO})$ und $M(\text{Cu}_2\text{O})$ gemäß Gleichungen (5.3) und (5.4) die Massenzunahme Δm berechnet werden. Diese Gewichtszunahme beträgt bei einer Oxidation aller Kupferatome 7,2 mg bzw. 3,36 mg und somit 0,85 gew-% bzw. 0,4 gew-% bezogen auf die Aktormasse.

$$\Delta m(\text{CuO}) = m(\text{CuO}) - m(\text{Cu}) = \left(\frac{M(\text{CuO})}{M(\text{Cu})} - 1 \right) \cdot m(\text{Cu}) = \left(\frac{79,54 \text{ g/mol}}{64,55 \text{ g/mol}} - 1 \right) \cdot 31 \text{ mg} = 7,20 \text{ mg} \quad (5.3)$$

$$\Delta m(\text{Cu}_2\text{O}) = m(\text{Cu}_2\text{O}) - m(\text{Cu}) = \left(\frac{M(\text{Cu}_2\text{O})}{2M(\text{Cu})} - 1 \right) \cdot m(\text{Cu}) = \left(\frac{143,09 \text{ g/mol}}{129,09 \text{ g/mol}} - 1 \right) \cdot 31 \text{ mg} = 3,36 \text{ mg} \quad (5.4)$$

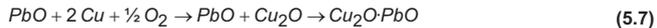
3. Bei der Cosinterung von Kupferelektrode und PZT-Keramik können Kupferionen auf einem B-Platz in das Perowskitgitter der PZT-Keramik eingebaut (Akzeptordotierung) werden. Dabei entstehen je nach Wertigkeit des Kupferkations gemäß den Gleichungen (5.5) und (5.6) Sauerstoff-

leerstellen. Durch den Ausbau der Sauerstoffatome aus dem Perowskitgitter resultiert eine Masseabnahme, die bei einer vollständigen Auflösung der Elektroden bis zu 7,7 mg bzw. 3,85 mg (0,9 gew-% bzw. 0,45 gew-% bezogen auf die Aktormasse) beträgt.



Da die Elektrode bei den hergestellten Aktoren noch zu einem Großteil vorhanden ist, kann diese Ursache für die Massenänderung vernachlässigt werden.

- Um den Verlust an Bleioxid durch Abdampfen zu kompensieren, wurde bei der Pulveraufbereitung der PZT-Keramik ein nomineller Überschuss an Bleioxid von 3 mol-% eingewogen. Dies entspricht einem Masseanteil von ca. 2 gew-%. Der Bleiüberschuss soll das bei der Sinterung abdampfende Bleioxid kompensieren und bildet im Falle einer Oxidation der Kupferelektrode bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken mit Kupfer-I-Oxid ein Eutektikum $Cu_2O \cdot PbO$ mit einer Eutektikalen bei 680 °C [CAN07], Formel (5.7).



Der Unterschied im Massenverlust zwischen Laminat und Aktor von 0,5 gew-% entspricht einem geringeren Bleioxidverlust von 0,74 mol-% (0,018 mmol). Sollte es bei der Sinterung zur Bildung der eutektischen Phase $Cu_2O \cdot PbO$ kommen, würden 0,018 mmol Bleioxid durch 0,036 mmol (2,4 mg) Kupferoxid gebunden. Dies entspricht einer Oxidation von 7,7 gew-% der Kupferelektrode mit einer Gesamtmasse von 31 mg.

Folglich könnte der abweichende Gewichtsverlust durch eine teilweise Oxidation und die Bildung einer eutektischen Phase der Kupferelektrode begründet werden.

Ein weiterer Unterschied besteht in der Gefügeausbildung der Lamine und der Aktoren. Während die Lamine ein homogenes PZT-Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 5 µm aufweisen, zeigen die Aktoren, wie in Abbildung 5.6 rechts, ein grobes Korngefüge mit vereinzelt kleinen Körnern. Bei einer Sinter-

temperatur von 920 °C zeigt sich ein Riesenkornwachstum einiger weniger Körner, umgeben von einer sehr feinen Matrix (siehe Abbildung 5.7).

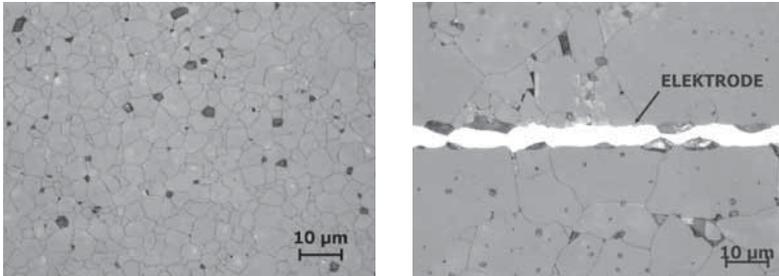


Abbildung 5.6: Gefüge eines Laminates ohne Metallisierung (links) und Gefüge eines Aktors mit Kupfermetallisierung (rechts) nach einer Sinterung bei 950 °C

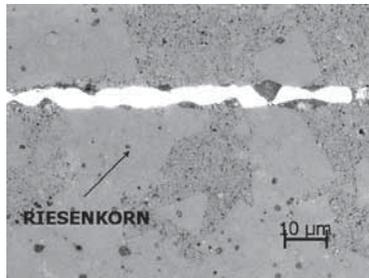


Abbildung 5.7: Abnormales Gefüge nach der Sinterung von Aktoren mit Kupfermetallisierung bei 920 °C. Sehr auffällig dabei das auftretende Riesenkornwachstum

Die deutlich veränderte Gefügeausbildung bei Anwesenheit der Elektrode sowohl bei Aktoren mit einer Elektrode aus silberbeschichteten Kupferpartikeln als auch bei reinen Kupferelektroden scheint auf die Anwesenheit des Kupfers zurückzuführen zu sein. Die Beeinflussung des Sinterverhaltens und auch der Gefügeentwicklung der Keramik durch die Innenelektrodenmaterialien ist aus der Herstellung von Piezoaktoren mit silberhaltigen Innenelektroden bekannt. *Laurent* [LAU02] hat den Effekt der Diffusion des Silbers aus der Innenelektrode in die Keramik und die damit einhergehende Dotierung der Keramik mit bis zu 0,4 mol-% Silber nachgewiesen. In den durchgeführten EDX und WDX-Analysen konnte jedoch keine Eindiffusion des Kupfers in die PZT-Keramik nachgewiesen werden, Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9. Es zeigt sich, dass sowohl die Riesenkörner als auch die teilweise sehr feine Matrix aus PZT derselben Zusammensetzung

bestehen. Auch hier konnte mit den eingesetzten Analysemethoden kein Kupfer nachgewiesen werden.

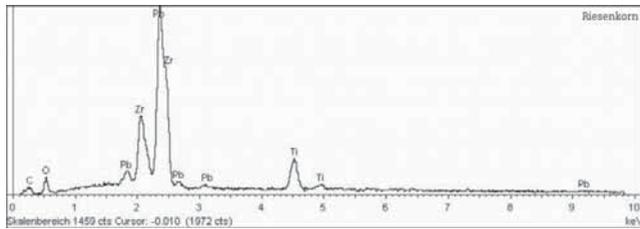


Abbildung 5.8: EDX-Diagramm zur Analyse der Zusammensetzung eines Riesenkorns

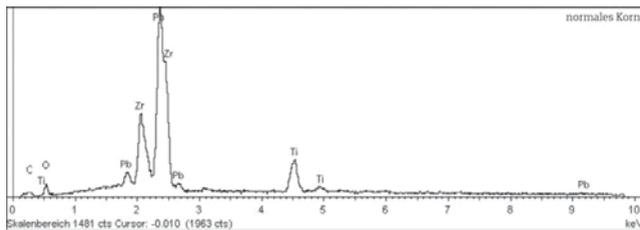


Abbildung 5.9: EDX-Diagramm zur Analyse der Zusammensetzung eines normalen Korns

Im Vergleich zu den Aktoren mit Innenelektroden aus Silberbasislegierungen ist also die Beeinflussung der Gefügeausbildung durch die Elektrode aus Kupfer deutlich stärker ausgeprägt, obwohl es keine Interdiffusion von Kupferionen in die Keramik zu geben scheint. Dieser Effekt wird in Kapitel 6 näher untersucht.

5.2.2 Eigenschaften der hergestellten Vielschichtaktoren

In Tabelle 5.4 sind die piezoelektrischen Eigenschaften der hergestellten Lamine ohne Elektroden und der Aktoren mit kupferhaltiger Innenelektrode nach der Polung bei 3 kV/mm und 120 °C dargestellt.

Tabelle 5.4: Ermittelte piezoelektrische Eigenschaften und deren Standardabweichung σ der Aktoren mit kupferbasierten Innenelektroden

Aktortyp / Elektrode	Sinter- temperatur in °C	Permit- tivität ϵ_r		Piezokoeff. @3 kV/mm d_{33}^* in pm/V		Piezokoeff. @2 kV/mm d_{33}^* in pm/V		Piezokoeff. @1 kV/mm d_{33}^* in pm/V		Korn- größe in μm
		ϵ_r	σ	d_{33}^*	σ	d_{33}^*	σ	d_{33}^*	σ	
Laminat	950	950	30	390	20	330	20	310	20	3
Laminat	1000	970	30	420	20	350	20	330	20	4
Cu-Aktor	920	900	50	250	20	200	10	140	10	16
Cu-Aktor	950	825	25	280	20	230	15	150	10	20
Ag-Cu- Aktor	950	795	50	370	20	315	30	250	30	15

Während die Permittivität der Aktoren deutlich kleiner als die der Lamine ist, weisen die Aktoren deutlich größere Körner auf. Diesen Zusammenhang haben schon *Lee et al.* [LEE01] am Beispiel der Kondensatorformulierung $(\text{Ba,Ca})(\text{ZrTiMn}_{0,01})\text{O}_3$ aufgezeigt. Die Proben mit silberbeschichteten Kupferpartikeln weisen höhere Piezoeffizienten als die Aktoren mit reinen Kupferpartikeln auf. Die zur Charakterisierung verwendeten Aktoren besitzen aufgrund ihrer Kontaktierungsstruktur im Vergleich zum Laminat nur 90 % aktive Fläche und erfahren durch die passiven Kontaktierungsbereiche eine mechanische Klemmung bei der Auslenkung. Dennoch erzielen einzelne Aktoren mit Elektroden aus silberbeschichteten Kupferpartikeln Piezoeffizienten d_{33}^* bis zu 390 pm/V. Damit erreichen Sie trotz Klemmeffekten die Dehnungswerte der Lamine. Die verbesserten Eigenschaften der Aktoren mit silberbeschichteten Kupferpartikeln könnten durch eine Dotierungswirkung durch einen geringen, nicht nachweisbaren Einbau von Silber oder auch Kupfer in die Keramik erzielt werden. Diesen Effekt hat *Laurent* an Aktoren mit Silber-Palladium-Elektroden nach-

gewiesen [LAU02]. Wie die Laminare zeigen, ändern sich durch eine Erhöhung der Sinterterperatur um 50 °C die Permittivität und die Korngröße der reinen Keramik kaum. Allerdings steigt der Piezokoeffizient dabei um 8 % an. In Abbildung 5.10 ist der Piezokoeffizient der unterschiedlichen Bautypen über der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Aktoren mit silberbeschichteten, kupferbasierten Innenelektroden ab einer elektrischen Feldstärke von 2 kV/mm zu den Laminaten vergleichbare Piezokoeffizienten aufweisen. Bei geringeren elektrischen Feldstärken sind die Piezokoeffizienten der Aktoren deutlich geringer als die der Laminare.

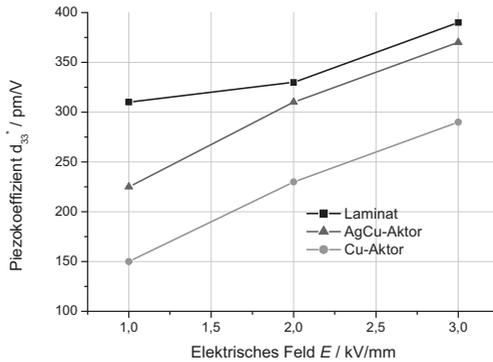


Abbildung 5.10: Piezokoeffizienten d_{33}^* der Laminare und Aktoren, gesintert bei 950 °C in Stickstoffatmosphäre mit einem Dampfgehalt von 25 vol-%

5.2.3 Vergleich der Eigenschaften mit herkömmlichen Aktoren

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Bauteile, hergestellt nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Herstellungsprozess, mit denen über die herkömmliche Herstellungsrouten, d. h. mit der Entbinderung und Sinterung an Luft, verglichen. Die Aktoren besitzen jeweils eine aktive Fläche von 80 %. Diese ist in die Permittivität bereits einberechnet, so dass die Aktoren mit den Laminaten verglichen werden können. In Tabelle 5.5 sind die piezoelektrischen Eigenschaften der Aktoren und Lamine nach einer Sinterung bei 950 °C dargestellt.

Tabelle 5.5: Piezoelektrische Eigenschaften der Lamine und Aktoren nach einer Sinterung bei 950 °C (Piezoeffizient gemessen bei 2 kV/mm und Standardabweichung σ)

Aktortyp / Elektrode	Atmosphäre Entbinderung	Atmosphäre Sinterung	Permittivität		Piezokoeff. in pm/V		Korngröße in μm
			ϵ_r	σ	d_{33}^*	σ	
Laminat	Dampf	Dampf	950	30	330	20	3
Ag-Cu Aktor	Dampf	Dampf	795	50	315	30	15
Cu Aktor	Dampf	Dampf	825	25	230	40	20
Laminat	Luft	Dampf	1100	20	365	20	4
AgPd5 Aktor	Luft	Dampf	730	30	330	15	5
Laminat	Luft	Luft	1100	20	350	10	2
AgPd5 Aktor	Luft	Luft	910	20	340	10	3

Während die Lamine nach der Entbinderung in Luft eine leichte Verbesserung ihrer Eigenschaften durch die Sinterung in Dampfatmosfera erfahren, weisen die in Dampf entbünderten Bauteile reduzierte Piezoeffizienten auf. Auch der direkte Vergleich der Aktoren zeigt diesen Unterschied. So weist der Aktor mit einer Metallisierung aus einer Silber-Palladium-Legierung mit 340 pm/V einen 8 % höheren Piezoeffizienten auf als die Vergleichsaktoren mit einer silberbeschichteten Kupferelektrode. Die ebenfalls in Tabelle 5.5 angegebene Standardabweichung σ der Piezoeffizienten deutet jedoch darauf hin, dass die hergestellten Aktoren mit Kupferelektroden noch Schwankungen der piezoelektrischen Eigenschaften aufweisen. Eine Ursache der Schwankungen, gerade

im Piezomodul, kann in der Beeinflussung der Gefügestruktur durch die Prozessbedingungen gesehen werden.

Wie Tabelle 5.4 gezeigt hat, steigt mit der Erhöhung der elektrischen Feldstärke auch der Piezokoeffizient der Aktoren mit Kupferelektrode deutlich an. Somit kann beim späteren Betrieb der geringere Piezokoeffizient d_{33}^* durch eine höhere Betriebsspannung kompensiert werden. Die erzielten Dehnungen bei elektrischen Feldstärken E bis 2,5 kV/mm sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

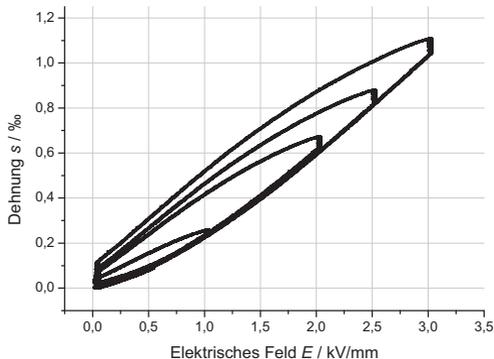


Abbildung 5.11: Dehnungsverhalten eines Aktors mit einer Innenelektrode aus silberbeschichteten Kupferpartikeln bei unterschiedlichen Ansteuerspannungen

5.3 Zusammenfassung der Sinterung von Vielschichtaktoren

In diesem Kapitel wurde zunächst eine Keramik ausgewählt, die aufgrund ihrer Zusammensetzung bei der Sinterung in Stickstoff ein gutes Verdichtungsverhalten und eine homogene Gefügeausbildung mit Korngrößen um 5 μm besitzt. Unter Annahme des stabilsten Oxidationszustandes des Dotierungselements Mangan bei Mn^{2+} , liegen nach der Sinterung in Stickstoff gleich viele positiv und negativ geladene Gitterdefekte vor. In diesem Zustand liegen nach *Atkin et al.* [ATK71] die idealen Bedingungen für ein homogenes, festkörperdiffusionsbasiertes Kornwachstum vor. Die keramische Zusammensetzung lautet: $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}((\text{Zr},\text{Ti})_{0,99}\text{Mn}_{0,01})\text{O}_{3-\delta}+0,03\cdot\text{PbO}$.

Nach dem Sintern stellten sich die Lamine mit Elektroden aus mit Kupferoxid beschichtetem Kupfer aufgrund der Reduzierung der Elektrodendicke bei der Reduktion des Kupferoxids als zu instabil dar. Dies bestätigt die Ergebnisse von [KAT87, KAT89, KAT90, SAT93]. Lediglich Aktoren mit Elektroden aus Kupferpartikeln mittlerer Partikelgröße bzw. mit einer Beschichtung aus Silber erwiesen sich ausreichend stabil. Die hergestellten Aktoren mit Innenelektroden aus Kupfer und silberbeschichteten Kupferpartikeln zeigen gegenüber den Laminen ohne Elektrode eine deutlich veränderte Gefügestruktur mit Korngrößen bis 25 μm . Alle Aktoren zeigen keramische Schichtdicken von 85 μm und eine Dicke der Elektrode von 3 μm bis 4 μm .

Die Aktoren mit Kupferelektroden erreichten niedrigere Permittivitäten aber einen nahezu gleichgroßen Piezoeffizienten wie die in Luft gesinterten Vergleichsaktoren mit silberhaltigen Innenelektroden aus AgPd. Im Vergleich zum Laminat weisen die Aktoren mit kupferbasierten Innenelektroden jedoch eine starke Abhängigkeit des Piezoeffizienten d_{33}^* von der elektrischen Feldstärke E auf, siehe Abbildung 5.10.

Damit ist es gelungen, durch die entwickelte Prozessführung Piezoaktoren mit Innenelektroden aus Kupfer herzustellen. Im realisierten Labormaßstab wiesen die Eigenschaftswerte jedoch Schwankungen auf. So zeigt beispielsweise der Piezoeffizient d_{33}^* eine breitere Streuung. Die Beeinflussung der Gefüge-Eigenschaftsrelation soll daher im nächsten Kapitel im Kontext des Herstellungsprozesses untersucht werden.

6 Untersuchungen zum Materialverhalten unter Cu-Cofiring Bedingungen

Wie die Versuche zur Herstellung von Aktoren mit Kupferelektroden zeigten, kann es bei der Entbinderung und Sinterung zu einer leichten Oxidation der Elektrode kommen. Entsprechende Maßnahmen, die Oxidation zu verringern, wurden ebenfalls aufgezeigt. Dennoch weisen alle Aktoren mit einer Elektrode, die Kupfer enthält, eine im Vergleich zum Laminat veränderte Gefügestruktur auf. Diese in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 dargestellten Gefüge deuten auf eine Wechselwirkung zwischen dem Elektrodenmaterial und der Keramik hin. Kommt es bei der Entbinderung zur Oxidation der Kupferpartikel, liegt eine Kupferoxidphase neben der PZT-Keramik vor. Der Einfluss dieser Kupferoxidphase auf die PZT-Keramik soll im folgenden Kapitel untersucht werden. Dabei wird zunächst der Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Eigenschaften der Keramik selbst untersucht. Im Anschluss werden an tablettenförmigen Proben die Auswirkungen der Oxidphase auf die elektromechanischen und auf die mikroskopischen Eigenschaften ausgearbeitet.

6.1 Auswirkungen der Sinteratmosphäre auf die Gefügeausbildung

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Gasatmosphäre bei der Sinterung auf die Eigenschaften der PZT-Keramik untersucht werden. Dafür wurden aus PZT-Pulver Tabletten gepresst, an Luft bei 550 °C entbindert und an Luft sowie in trockenem und in befeuchtetem Stickstoff mit einem Wasserdampfgehalt von 25 vol-% bei 950 °C gesintert. Aus den Gefügebildern der gesinterten Proben in Abbildung 6.1 wird ersichtlich, dass sich in der sauerstoffarmen Atmosphäre bei gleicher Sinter Temperatur und Dauer ein deutlich gröberes Gefüge ausbildet.

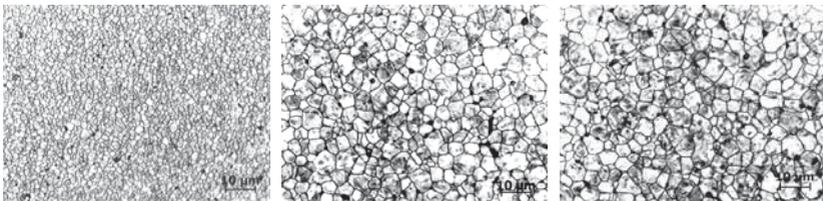


Abbildung 6.1: Gefüge der PZT-Keramik nach der zweistündigen Sinterung bei 950°C in Luft (links), in befeuchteter (mitte) und in trockener Stickstoffatmosphäre (rechts)

6.1.1 Gefügeausbildung

In Tabelle 6.1 sind die physikalischen Eigenschaften der gesinterten Tabletten gegenübergestellt. Demnach liegt kein signifikanter Einfluss der Sinteratmosphäre auf den Masseverlust oder die Dichte der Keramik vor.

Tabelle 6.1: Physikalische Eigenschaften der Keramik nach der zweistündigen Sinterung bei 950 °C in unterschiedlichen Atmosphären (Angabe mit Standardabweichung σ)

Atmosphäre	Masseverlust		Dichte ρ		mittlere Korngröße KG	
	$\Delta m/m$ in %	σ in %	absolut ρ in g/cm ³	relativ ρ in %	KG in μm	σ in μm
Luft	2,08	0,10	7,83	98,5	2,0	0,9
N₂ / 25 % H₂O	2,08	0,05	7,80	98,1	5,6	2,6
N₂	2,08	0,04	7,84	98,6	5,4	2,3

Der Masseverlust beim Sintern aller Proben beträgt 2,08 gew-% und entspricht nahezu dem bei der Pulveraufbereitung eingewogenen Überschuss an Bleioxid. Mit einer molaren Masse $M(\text{PbO})$ von 223,2 g/mol entsprechen die eingewogenen 3 mol-% Überschuss an Bleioxid einem Masseanteil von 2 gew-% im PZT (molare Masse $M(\text{PZT})=328,77$ g/mol). Mit Dichten um 7,8 g/cm³ erreichen alle Proben eine relative Dichte von knapp 98 %. Die jeweilige Sinteratmosphäre aber beeinflusst die ausgebildete Korngröße erheblich, was die Gefügebilder in Abbildung 6.1 gut verdeutlichen. Während sich bei der Sinterung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre Körner mit Korngrößen von 1,8 μm ausbilden, liegen nach der Sinterung sowohl in befeuchteter als auch in trockener Stickstoffatmosphäre mittlere Korngrößen von 4 μm vor. Die Korngrößen KG sind in allen drei Sinteratmosphären normalverteilt. Beide in Stickstoff gesinterten Proben zeigen eine breitere Verteilung der Korngröße als die in Luft gesinterten.

6.1.2 Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften

In Tabelle 6.2 sind die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der in unterschiedlichen Atmosphären gesinterten Keramiken zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Piezoelektrische Eigenschaften der Keramik nach der zweistündigen Sinterung bei 950 °C in unterschiedlichen Atmosphären (Angabe mit Standardabweichung σ)

Eigenschaft	Luft	N ₂ / 25 % H ₂ O	N ₂
Dielektrizitätszahl ϵ_r	1075	1115	1111
Standardabweichung σ von ϵ_r	12	12	20
Verlustwinkel $\tan \delta$ in %	0,33	0,24	0,25
Standardabweichung σ von $\tan \delta$ in %	0,02	0,02	0,01
Kopplungsfaktor k_p in %	43	45	37
Standardabweichung σ von k_p in %	1	2	2
Piezokoeffizient d_{33}^* in pm/V	380	428	410
Standardabweichung σ von d_{33}^* in pm/V	8	8	8
Curietemperatur T_C in °C	332	335	340
Remanente Dehnung s_r in ‰	1,0	0,5	0,5
Remanente Polarisation P_r in mC/mm ²	1,5	1,0	1,0

Der Einfluss der Sinteratmosphäre auf die dielektrischen Eigenschaften zeigt sich in der Dielektrizitätszahl ϵ_r und im Verlustwinkel $\tan \delta$. Die in befeuchtetem Stickstoff gesinterten Proben weisen die höchste Permittivität mit einem Wert von 1115 und den geringsten Verlustwinkel $\tan \delta$ mit 0,24 % auf. Der Unterschied in der Dielektrizitätszahl ϵ_r von 3,5 % zwischen der Sinterung in Luft und in Stickstoff ist ebenso signifikant wie der Unterschied im Verlustwinkel $\tan \delta$.

Wie in den dielektrischen Werten zeigt sich auch in den piezoelektrischen Eigenschaften ein deutlicher Unterschied zwischen den in Luft und den in den Stickstoffatmosphären gesinterten Proben. Damit hat die Atmosphäre einen Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften wie Kopplung k_p und Piezokoeffizient d_{33}^* . Der Piezokoeffizient d_{33}^* ist nach der Sinterung in befeuchtetem Stickstoff mit 425 pm/V um 10 % höher als nach der Sinterung in

Luft mit 380 pm/V. Die maximale Kopplung von 45 % wird nach der Sinterung in befeuchtetem Stickstoff gemessen.

Die Curietemperatur T_C zeigt einen Unterschied zwischen allen drei untersuchten Atmosphären. Sie steigt von 332 °C nach der Sinterung in Luft auf 340 °C nach der Sinterung in Stickstoff an. Die Curietemperatur T_C ist ein Indikator für die Gitterverzerrung des Perowskits durch Dotierungen. Mit dem Einbau einer Dotierung in das Gitter verschiebt sich der Energiezustand der Einheitszelle und somit auch die Curietemperatur. Beispielsweise sinkt die Curietemperatur durch den Einbau von La^{3+} um 20 K/mol-% [HAE67]. Da sowohl in reinem Stickstoff als auch in der Dampfatmosphäre die Curietemperatur gegenüber der Luft steigt, kann ein Auswaschen der Dotierstoffe durch den Wasserdampf ausgeschlossen werden. *Kim et al.* konnten bei ihrer Untersuchung keinen Einfluss der Korngrößen auf die Curietemperatur feststellen [KIM94]. Nach *Randall et al.* [RAN98] liegt erst unterhalb einer Korngröße von 1 μm eine signifikante Beeinflussung der Phasenübergänge bei der Curietemperatur durch die Korngröße vor. Daher ist davon auszugehen, dass durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke beim Sintern unterschiedliche Defektzustände ausgebildet werden, welche die Curietemperatur beeinflussen.

Die in Abbildung 6.2 dargestellten bipolaren Dehnungskurven zeigen den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die ferroelektrischen Eigenschaften.

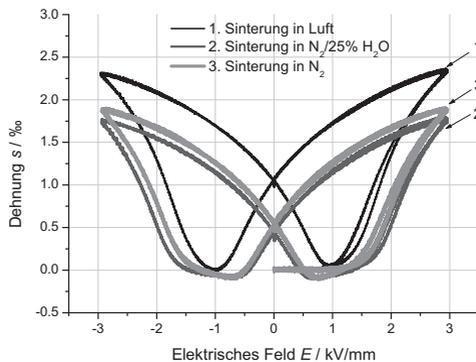


Abbildung 6.2: Bipolare Dehnungskurven der PZT-Keramik nach der Sinterung in unterschiedlichen Atmosphären

Deutlich erkennbar ist wiederum der Unterschied zwischen den in sauerstoffreicher Atmosphäre und den in Stickstoff gesinterten Proben. Während die in Stickstoffatmosphäre gesinterten Proben jeweils eine remanente Dehnung von 0,5 ‰ aufweisen, zeigen die in Luft gesinterten Proben mit einer remanenten Dehnung von 1 ‰ den doppelten Wert. Dennoch weisen beide in Stickstoff gesinterten Proben einen höheren Piezoeffizienten als die in Luft gesinterten Proben auf. In Abbildung 6.3 sind die Polarisationskurven zu den in Abbildung 6.2 dargestellten Hysteresekurven dargestellt.

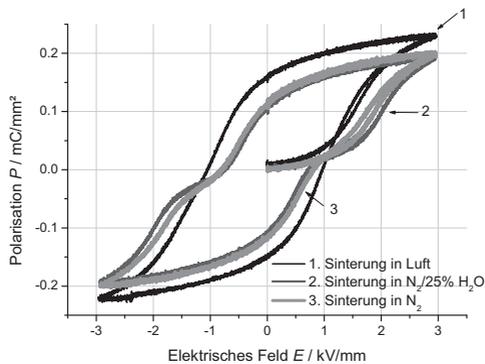


Abbildung 6.3: Polarisationskurven der PZT-Keramik nach der Sinterung in unterschiedlichen Atmosphären

Auch in den Polarisationskurven zeigt sich der Einfluss der Sinteratmosphäre auf das ferroelektrische Verhalten. Während die in Luft gesinterten Proben einen typischen Verlauf der Polarisationskurve aufweisen, zeigen die in Stickstoff gesinterten Proben eine Einschnürung im Polarisationsverlauf um den Nulldurchgang. Dieses Verhalten wurde an PZT-Keramiken bislang nicht beobachtet. Lediglich an modifiziertem Bariumtitanat wurde von *Jonker et al.* ein ähnliches Verhalten nach der Alterung durch Zyklierung bei gleichzeitiger Temperaturbehandlung verbunden mit einem Phasenübergang nachgewiesen [JON72]. Trotz weiterführender Untersuchungen konnten *Jonker et al.* keine gesicherte Erklärung zu diesem ungewöhnlichen Polarisationsverhalten erarbeiten. Daher kann die Koerzitivfeldstärke hier nicht eindeutig ausgewertet

werden. Wiederum zeigt sich, dass die in Stickstoff gesinterten Proben eine deutlich niedrigere remanente Polarisation aufweisen.

6.2 Einfluss von Kupferoxid auf die Eigenschaften der PZT-Keramik

Bei der Prozessführung zur Herstellung von monolithischen Vielschichtaktoren mit Innenelektroden aus Kupfer kann es lokal zur Oxidation der Elektroden kommen. Kupferoxid bildet mit freiem Bleioxid ein Eutektikum ($\text{Cu}_2\text{O}\text{-PbO}$) mit einer Eutektikalen bei einer Temperatur von $680\text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 2.8 [GEB54, CAN05]. Andererseits kann das Cu-Kation unter Bildung von Sauerstoffleerstellen auf einem B-Platz in das Perowskitgitter eingebaut werden, und somit die Defektkonzentrationen verändern. Daher soll im Folgenden die Eigenschaftsänderung durch die Sinteratmosphäre mit steigendem Kupfergehalt an Tabletten untersucht werden. Die Zugabe des Kupferoxids zur PZT-Keramik erfolgte nach der Kalzination des Grundpulvers, um die Oxidbildung beim Cofiring-Prozess zu simulieren. Zur Untersuchung der unterschiedlichen Defektzustände wurden die Proben wiederum in Luft, in Stickstoff und auch in befeuchtetem Stickstoff in einer Kupferkapsel gesintert, um den bei der Herstellung von Aktoren mit Kupferoxid herrschenden Sauerstoffpartialdruckverlauf $p\text{O}_2$ nachzubilden.

6.2.1 Physikalische Eigenschaften

6.2.1.1 Verdichtungsverhalten

Abbildung 6.4 zeigt das Verdichtungsverhalten der untersuchten PZT-Keramik in Luft und in Stickstoff mit und ohne Zugabe von Kupfer-(II)-Oxid nach der Kalzination.

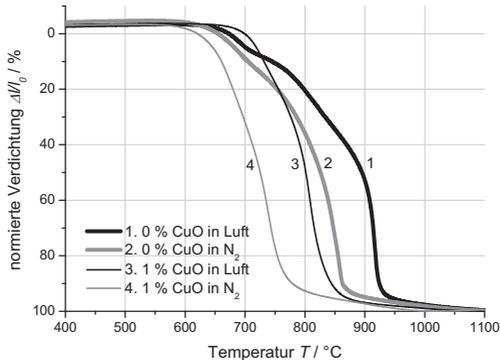


Abbildung 6.4: Verdichtungsverhalten der Keramik mit und ohne Kupferoxidzugabe in Luft und Stickstoff

Die Keramik ohne Zugabe von Kupferoxid mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 0,03 \text{ PbO}$ zeigt bei der Sinterung in Luft zwei Bereiche der Verdichtung. Zunächst setzt die Verdichtung ab einer Temperatur von 700 °C ein. Zwischen 700 °C und 900 °C verläuft die normierte Schwindungskurve flach bis zu einer Verdichtung von 60 %. Anschließend fällt die Schwindungskurve steil ab. Ab 950 °C verläuft sie beinahe waagrecht, die Verdichtung ist nahezu abgeschlossen. Durch die Zugabe von 1 mol-% Kupferoxid wird die Verdichtungskurve deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

In Stickstoff verdichtet die PZT-Keramik ohne Zugabe von Kupfer-(II)-Oxid bereits ab einer Temperatur von 600 °C. Die Schwindungskurve zeigt eine durchgängige Verdichtung bis zu einer Temperatur von 950 °C. Wiederum verschiebt sich dieses Verdichtungsverhalten durch die Zugabe von Kupfer-II-Oxid zu niedrigeren Temperaturen, so dass eine vollständige Verdichtung bis 900 °C möglich ist.

Randall et al. [RAN05] beschreiben mehrere Flüssigphasenbildner zur Senkung der Sintertertemperatur von PZT-Keramiken. Demnach kann eine Mischung aus Bleioxid und Kupferoxid als Flüssigphasenbildner zur Senkung der Sintertertemperatur eingesetzt werden. Die Beigabe von 1 gew-% CuO-PbO mit einer Schmelztemperatur T_m von 812 °C ermöglicht Sintertemperaturen von 950 °C bis 1000 °C [RAN05]. Aufgrund des Überschusses von Bleioxid in der ursprünglichen Zusammensetzung von 3 mol-% und der Zugabe von Kupferoxid bis zu 1 mol-%, kann sich hier diese von *Randall et al.* [RAN05] beschriebene Schmelzphase bilden. In Abbildung 6.5 sind die Temperaturen mit maximaler Verdichtungsrate und die Endtemperatur der Verdichtungsphase angegeben.

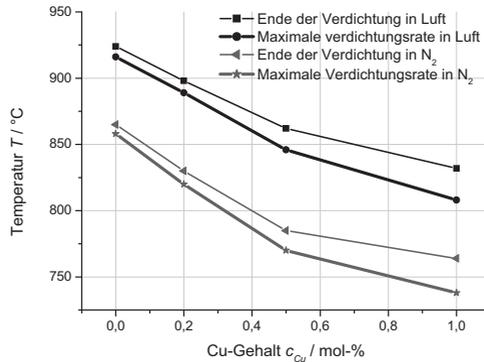


Abbildung 6.5: Zusammenhang zwischen den Temperaturen mit maximaler Verdichtungsrate in Luft und Stickstoff mit dem Kupfergehalt, zugegeben nach der Kalzination des PZT-Pulvers

Sowohl in Luft als auch in Stickstoffatmosphäre sinken die für die Verdichtung charakteristischen Temperaturen mit steigendem Kupfergehalt. Diese liegen in Stickstoff generell niedriger als in Luft. Nach einer Sinterung der Tabletten bis 950 °C erreichen alle Proben hohe Dichten um 98 % der theoretischen Dichte. Die Dichte der in Luft gesinterten Proben liegt mit 7,8 g/cm³ tendenziell etwas niedriger als die Dichte der in Stickstoff gesinterten Proben mit 7,85 g/cm³.

6.2.1.2 Gefügeausbildung

In Abbildung 6.6 sind die Korngrößen KG der gesinterten Tabletten mit steigendem Kupfergehalt in unterschiedlichen Sinteratmosphären angegeben.

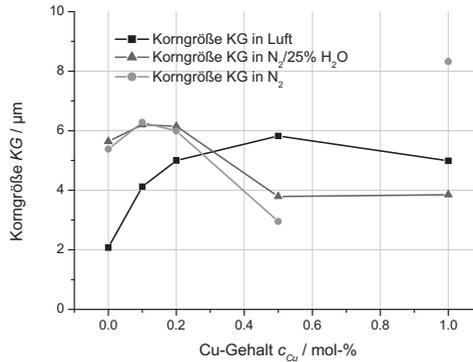


Abbildung 6.6: Korngrößen KG der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach Sinterung in unterschiedlichen Atmosphären

Abbildung 6.6 zeigt, wie die mittlere Korngröße der in Luft gesinterten Proben mit einem Kupfergehalt bis 0,5 mol-% von 2 μm bis 6 μm ansteigt. Ab einem Kupfergehalt von 0,5 mol-% bleibt die Korngröße bei ca. 5 μm . Anders verhalten sich die Proben in sauerstoffarmer Atmosphäre. So steigt zunächst die Korngröße der in trockenem und in befeuchtetem Stickstoff gesinterten Proben von 5,5 μm auf 6,2 μm an. Bei 0,5 mol-% liegen die mittleren Korngrößen KG der in Stickstoff gesinterten Proben deutlich unter denen der in Luft gesinterten Proben. Bei der Bewertung der mittleren Korngrößen der Proben mit hohen Kupfergehalten muss auch die Korngrößenverteilung beachtet werden. Die in Stickstoff gesinterten Proben weisen, wie die Abbildung 6.7 zeigt, eine breitere Verteilung der Korngrößen mit einzelnen bis zu 40 μm großen Körnern auf. Diese breitere Verteilung ist auf die Ausbildung unterschiedlicher Kornstrukturen zurückzuführen. Während die in Luft gesinterten Proben ein homogenes Gefüge mit normalverteilten Korngrößen aufweisen, zeigen die in Stickstoff gesinterten Proben mit Kupferoxid ein abnormales Kornwachstum.

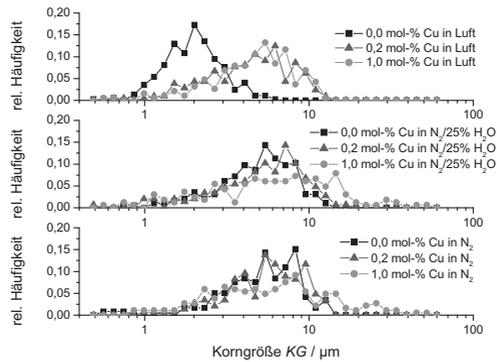


Abbildung 6.7: Korngößenverteilungen der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach Sinterung in Luft, dampfhaltiger sowie trockener Stickstoffatmosphäre

In Abbildung 6.8 bis Abbildung 6.10 sind die Gefügebilder der in Luft sowie in trockenem als auch in befeuchtetem Stickstoff gesinterten Proben mit unterschiedlichen Kupfergehalten dargestellt.

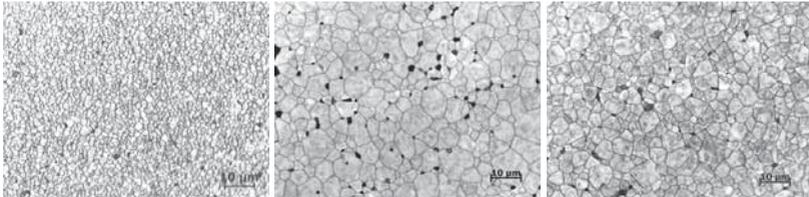


Abbildung 6.8: Gefügebilder der in Luft gesinterten Tabletten mit einer Kupferoxidzugabe nach dem Kalzinieren von 0 mol-%, 0,5 mol-% und 1 mol-%

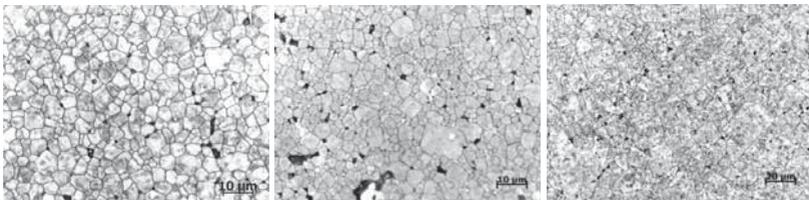


Abbildung 6.9: Gefügebilder der in befeuchtetem Stickstoff gesinterten Tabletten mit einer Kupferoxidzugabe nach dem Kalzinieren von 0 mol-%, 0,5 mol-% und 1 mol-%

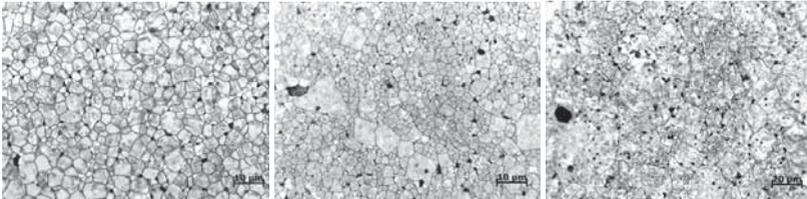


Abbildung 6.10: Gefügebilder der in trockenem Stickstoff gesinterten Tabletten mit einer Kupferoxidzugabe nach dem Kalzinieren von 0 mol-%, 0,5 mol-% und 1 mol-%

Wie sich in den Abbildungen oben zeigt, kommt es bei der Sinterung in trockener und in befeuchteter Stickstoffatmosphäre und einem Kupfergehalt von 0,5 mol-% zur Ausbildung eines abnormalen Korngefüges. Hier liegen einzelne große Körner umgeben von einer feineren Matrix vor. Diese Riesenkörner erreichen bei Proben mit einem Kupfergehalt von 1 mol-% Korngrößen von bis zu 60 μm .

Die REM-Aufnahmen der in Stickstoff gesinterten Proben mit einem Kupferoxidgehalt von 0,5 mol-% zeigen im ungeätzten Zustand Zwickelphasen aus Cu_2O (Abbildung 6.11 links) und ein abnormales Gefüge nach dem Ätzen (Abbildung 6.11 rechts).

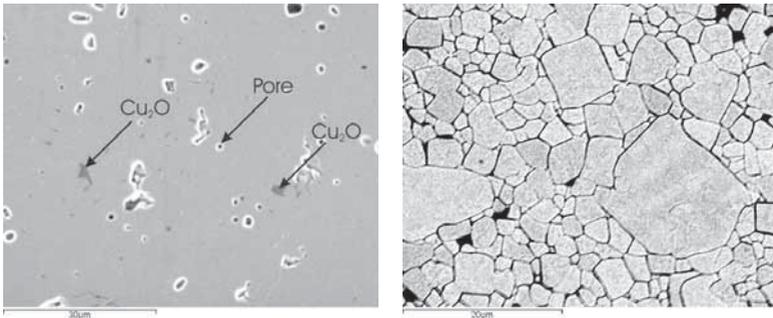


Abbildung 6.11: REM-Aufnahme einer ungeätzten (links) und einer geätzten Probe (rechts) mit einem Kupferoxidgehalt von 0,5 mol-% nach der Sinterung in Dampfphase

Die EDX-Auswertung in Abbildung 6.12 zeigt deutlich, dass in den Zwickeln reines Kupfer-I-Oxid (Cu_2O) ausgeschieden wurde. Aufgrund der geringen Dotiermenge und der Auflösungsgrenzen der eingesetzten Methoden konnte in der PZT-Keramik kein Kupfer nachgewiesen werden. Dies mussten auch *KIM et al.* bei ihren XRD-Analysen an kupfer-dotierten PZT-Keramiken feststellen [KIM08]. Unter Kupfergehalten von 0,6 mol-% konnten Sie keine kupferhaltigen Sekundärphasen nachweisen.

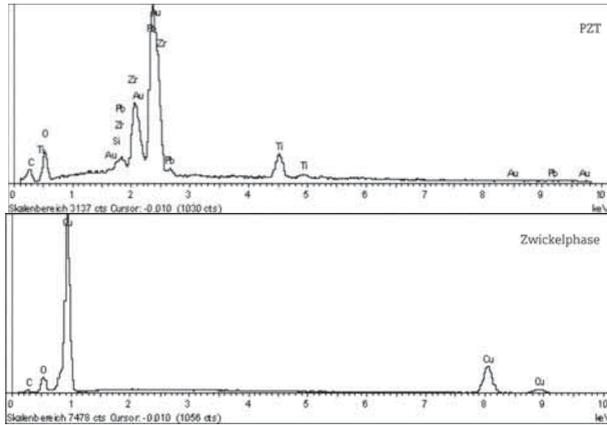


Abbildung 6.12: EDX-Auswertung der PZT-Keramik und der Zwickelphase an Tabletten mit einem Kupfergehalt von 0,5 mol-% nach der Sinterung in einer Dampfphase bei 950 °C

In Luft gesinterte Proben weisen deutlich weniger Zwickelphasen auf als die in Stickstoff gesinterten Proben. Die Auswertung der Sekundärelektronen ergeben, dass eher CuO als Cu_2O in den Zwickelphasen vorliegt.

6.2.1.3 Masseverlust beim Sintern

In Abbildung 6.13 sind die Masseverluste der Tabletten beim Sintern in unterschiedlichen Atmosphären dargestellt.

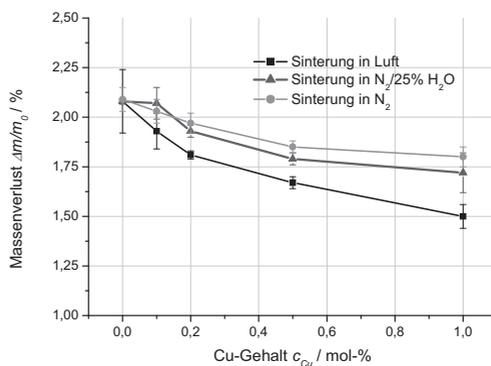


Abbildung 6.13: Masseverlust der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach der Sinterung bei 950 °C und zwei Stunden Haltezeit

Ohne Zugabe von Kupfer liegt der Masseverlust in allen Sinteratmosphären bei 2,1 gew-%. Mit steigendem Kupfergehalt nimmt der Masseverlust beim Sintern ab. So beträgt der Masseverlust der mit 1 mol-% Kupferoxid versehenen Tabletten nach der Sinterung an Luft 1,5 gew-%, während die in trockenem Stickstoff gesinterten Tabletten bis zu 1,8 gew-% ihrer Masse verlieren.

Über eine Abschätzung soll im Folgenden die Ursache der geringeren Masseverluste bei steigendem Kupfergehalt gefunden werden:

1. Durch die Zugabe von 1 mol-% Kupferoxid zur PZT-Keramik reduziert sich der PZT-Anteil der Tablette auf 99 mol-%. Die resultierenden Masseverluste durch den reduzierten PZT-Anteil würden entsprechend 2,08 gew-% statt 2,1 gew-% betragen und sind somit für die Betrachtung vernachlässigbar.
2. Eine Reduktion des zugegebenen Kupfer-II-Oxids (CuO) zu Kupfer-I-Oxid (Cu₂O) in beiden Stickstoffatmosphären hätte durch den freiwerdenden Sauerstoff einen geringen Massenverlust der Keramik im Vergleich zu den in Luft gesinterten Proben zur Folge, Gleichung (6.1). Der Masseverlust durch die Reduktion des Kupferoxids bei einem Kupfergehalt von 1 mol-% beträgt 0,05 gew-% und ist somit vernachlässigbar, wie Gleichung (6.2) mit den molaren Massen $M(O)=15,99$ g/mol, $M(CuO)=79,54$ g/mol und $M(PZT)=328,77$ g/mol zeigt.



$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{0,01 \cdot M(O)}{0,99 \cdot M(PZT) + 0,01 \cdot M(CuO)} = 0,05\% \quad (6.2)$$

3. Wird das zugegebene Kupferoxid in die PZT-Keramik eingebaut, kommt es zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Die freigewordenen Sauerstoffatome führen nach den Gleichungen (6.3) und (6.4) zu einem geringen Masseverlust von 0,1 gew-%. Somit ist die Masseänderung bei der Bildung von Sauerstoffleerstellen durch das zugegebene Kupferoxid ebenfalls vernachlässigbar.



$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{0,02 \cdot M(O)}{0,99 \cdot M(PZT) + 0,01 \cdot M(CuO)} = 0,1\% \quad (6.4)$$

4. Die PZT-Keramik weist ohne Zugabe von Kupferoxid einen Masseverlust von 2,1 gew-% auf. Dies entspricht dem der Keramik zugegebenen Überschuss an Bleioxid von 3 mol-%. Die Änderung des Masseverlusts durch die Zugabe von 1 mol-% Kupferoxid von 0,6 gew-% in Luft bzw. von 0,3 gew-% in Stickstoff entspricht einem geringeren Abdampfen des Bleioxids von 0,93 mol-% in Luft bzw. 0,45 mol-%. Es gelten die molaren Massen $M(PbO)=223,20$ g/mol, $M(PZT)=328,77$ g/mol, Gleichung (6.6).

$$\Delta m(\text{mol} - \%) = \Delta m(\text{gew} - \%) \frac{M(PZT)}{M(PbO)} \quad (6.5)$$

Folglich wurden durch die Zugabe von 1 mol-% Kupferoxid zur PZT-Keramik bei der Sinterung in Luft knapp 0,93 mol-% und in Stickstoff 0,45 mol-% Bleioxid in der Keramik gebunden. Eine mögliche Erklärung liefern die Reaktionsgleichungen zur Bildung der eutektischen Phasen zwischen Bleioxid und Kupferoxid in (6.6) und (6.7).



Bildet sich bei der Sinterung in Stickstoff eine eutektischen Phase aus $Cu_2O \cdot PbO$, würden bei Zugabe von 1 mol-% Kupferoxid entsprechend 0,5 mol-% Bleioxid gebunden: Entsprechend würden bei der Sinterung in Luft 1 mol-% Bleioxid gebunden. Somit könnte der mit steigendem Kupfergehalt sinkende Masseverlust beim Sintern über eine sich bildende Schmelzphase $Cu_2O \cdot PbO$ bzw. $CuO \cdot PbO$ begründet werden. In den durchgeführten WDX/EDX Analysen konnte aufgrund der Nachweisgrenze der eingesetzten Analysemethoden an den in Stickstoff gesinterten Proben jedoch lediglich reines Cu_2O in den Zwickeln nachgewiesen werden.

6.2.2 Einfluss auf die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften

6.2.2.1 Dielektrische Eigenschaften

In Abbildung 6.14 sind die Dielektrizitätszahlen ϵ_r der in unterschiedlichen Atmosphären gesinterten und anschließend metallisierten Tabletten dargestellt.

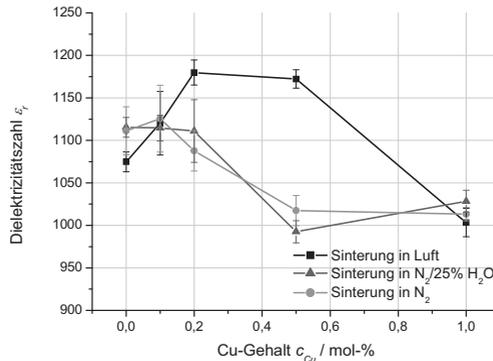


Abbildung 6.14: Dielektrizitätszahl ϵ_r mit Standardabweichung σ der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach der Sinterung bei 950 °C und zwei Stunden Haltezeit

Der Verlauf der Dielektrizitätszahl ϵ_r mit steigendem Kupfergehalt in Abbildung 6.14 sieht dem Verlauf der Korngrößen in Abbildung 6.6 sehr ähnlich. Die in Luft gesinterten Proben weisen jeweils eine maximale Korngröße und eine maximale Permittivität ϵ_r bei einem Kupfergehalt von 0,2 mol-% bis 0,5 mol-% auf. In Stickstoff gesinterte Proben besitzen die größte Korngröße und Permittivität bei einem Kupfergehalt von 0,1 mol-% und 0,2 mol-%.

Die dielektrischen Verluste der ungepolten Tabletten sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die in Luft gesinterten Proben ohne Zugabe des Kupferoxides zunächst etwas höhere dielektrische Verluste aufweisen als die in Stickstoff gesinterten. Mit zunehmendem Kupfergehalt steigen die Verlustwinkel in allen Atmosphären leicht an. Ein deutlicher Einfluss des zugegebenen Kupferoxids ist ab einem Kupfergehalt von 0,5 mol-% auszumachen. So steigt der Verlustwinkel $\tan \delta$ in Stickstoff gesinterten Proben auf bis zu 1,5 % an.

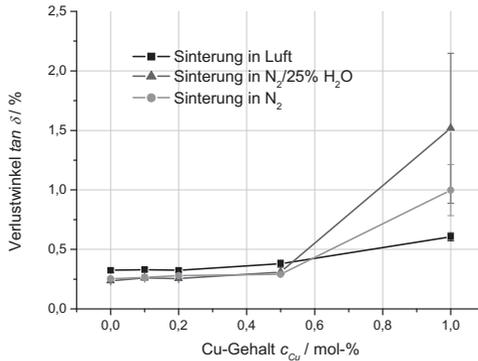


Abbildung 6.15: Verlustwinkel $\tan \delta$ der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach der Sinterung bei 950 °C und zwei Stunden Haltezeit

6.2.2.2 Piezoelektrische Eigenschaften

In Abbildung 6.16 sind die planaren Kopplungsfaktoren k_p der unterschiedlich gesinterten Tabletten mit zunehmendem Kupfergehalt dargestellt.

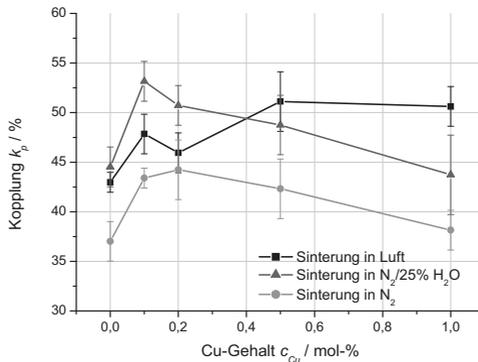


Abbildung 6.16: Kopplungsfaktor k_p mit Standardabweichung σ der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach der Sinterung bei 950 °C und zwei Stunden Haltezeit

Durch die Zugabe von Kupfer-(II)-Oxid kann der Kopplungsfaktor k_p von in Luft gesinterten Proben von 43 % auf 51 % gesteigert werden. Nach der Sinterung in Stickstoff weisen die Tabletten eine maximale Kopplung bei einem Kupfergehalt von

0,1 mol-% bzw. 0,2 mol-% auf. Den maximalen Eigenschaftswert erzielen die in Dampf gesinterten Tabletten mit einem Kupfergehalt von 0,1 mol-% mit einer Kopplung von 53 %.

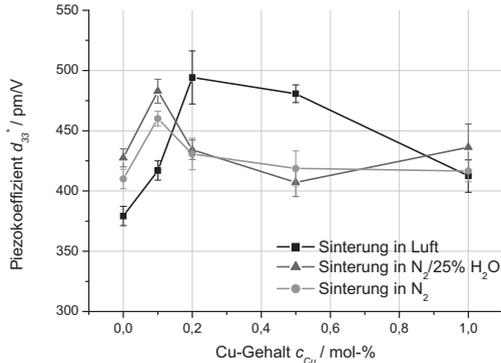


Abbildung 6.17: Piezokoeffizient d_{33}^* mit Standardabweichung σ der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach der Sinterung bei 950 °C und zwei Stunden Haltezeit

Der Verlauf des Piezokoeffizienten d_{33}^* in Abhängigkeit des Kupfergehalts in Abbildung 6.17 weist ein Maximum bei den in Luft gesinterten Proben bei einem Kupfergehalt von 0,2 mol-% auf. Wiederum zeigt sich eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Kupfergehalten in sauerstoffarmer Atmosphäre. Sowohl die in trockenem Stickstoff als auch die in befeuchtetem Stickstoff gesinterten Proben besitzen einen maximalen Piezokoeffizienten von ca. 485 pm/V bei einem Kupfergehalt von 0,2 mol-%.

In Abbildung 6.18 sind die bipolaren Dehnungskurven der mit Kupfer dotierten PZT-Keramiken für die Sinterung in Luft und in befeuchtetem Stickstoff gezeigt.

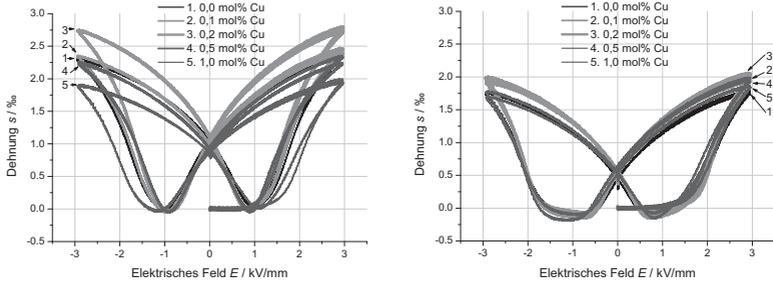


Abbildung 6.18: Bipolare Dehnungskurve der PZT-Keramiken nach der Sinterung bei 950°C und zwei Stunden Haltezeit in Luft (links) und befeuchtetem Stickstoff (rechts)

Abbildung 6.18 zeigt einen geringen Einfluss des Kupfergehalts auf das Dehnungsverhalten der in Luft gesinterten Proben. Wie die Betrachtung des Piezoeffizienten bereits gezeigt hat, weist die in Luft gesinterte Keramik ihr maximales Dehnungsvermögen bei einem Kupfergehalt von 0,2 mol-% auf. Die Koerzitivfeldstärke E_C liegt bei allen untersuchten Kupfergehalten bei 1 kV/mm. Die remanente Dehnung variiert leicht mit dem Kupfergehalt um 0,1 %.

Der Kupfergehalt hat in befeuchtetem und in trockenem Stickstoff keinen Einfluss auf das Dehnungsverhalten der Keramik: Daher werden in Abbildung 6.18 (rechts) beispielhaft die Dehnungskurven der in Dampf gesinterten Proben dargestellt.

Nach der Sinterung in Stickstoff sind sowohl die maximale Dehnung von 2 % als auch die remanente Dehnung mit 0,5 % bei den unterschiedlichen Kupfergehalten nahezu konstant. Der Verlauf der bipolaren Dehnungskurven mit ihren geringen negativen Dehnungen in der Neukurve legt die Vermutung nahe, dass das Schalten der 180° Domänen behindert wird. Die Polarisationskurven in Abbildung 6.19 zeigen keinen eindeutigen Effekt des Kupfergehaltes auf die Koerzitivfeldstärke E_C . Die in Stickstoff gesinterten Proben mit Kupfergehalten bis zu 0,5 mol-% weisen ein ungewöhnliches Polarisationsverhalten auf. Die Polarisationskurven zeigen eine leichte Einschnürung um den eigentlichen Nulldurchgang auf, wie es bislang nur bei gealterten BaTiO₃-BaZrO₃-Keramiken berichtet wurde [JON72, SCH88]. Dieses Verhalten konnte jedoch in der Literatur bislang nicht eindeutig erklärt werden.

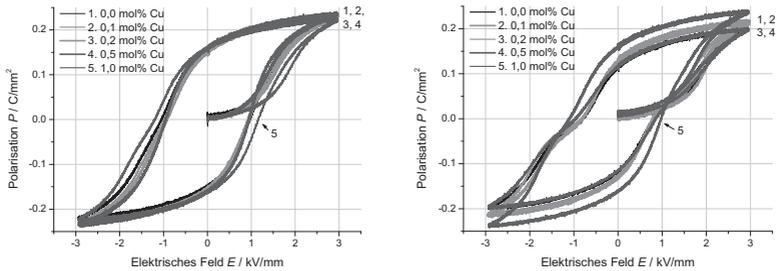


Abbildung 6.19: Polarisationskurven der PZT-Keramiken nach der Sinterung bei 950°C und zwei Stunden Haltezeit in Luft (links) und in befeuchtetem Stickstoff (rechts)

Die in Luft gesinterten Proben erlauben eine Auswertung der Koerzitivfeldstärken. Lediglich die mit 1 mol-% Kupferoxid versehene Keramik weist eine größere Koerzitivfeldstärke auf. So ist die Koerzitivfeldstärke nach der Sinterung in Luft mit $1,2 \text{ kV}/\text{mm}$ um $0,2 \text{ kV}/\text{mm}$ höher als bei Proben ohne Kupferoxidzugabe. Nach der Interpolation der Polarisationskurven am Nulldurchgang der in Stickstoff gesinterten Proben kann für diese eine leichte Zunahme der Koerzitivfeldstärke mit zunehmendem Kupfergehalt festgestellt werden. Hier liegt die Koerzitivfeldstärke der Probe mit 1 mol-% mit $0,95 \text{ kV}/\text{mm}$ um $0,1 \text{ kV}/\text{mm}$ geringfügig höher als die der undotierten Proben. Abbildung 6.20 zeigt den Einfluss sowohl der Sinteratmosphäre als auch des Kupfergehalts auf die Curietemperatur T_C .

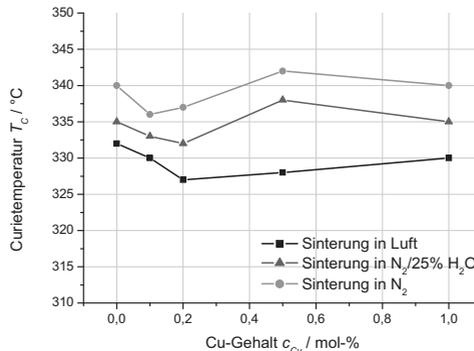


Abbildung 6.20: Curietemperatur T_C der PZT-Keramiken mit unterschiedlichen Kupfergehalten nach der Sinterung bei 950°C und zwei Stunden Haltezeit

Alle Keramiken zeigen Curietemperaturen oberhalb von 325 °C. Die in Luft gesinterten Proben weisen geringere Curietemperaturen T_C auf als die in Stickstoff gesinterten Proben. Sowohl in Luft als auch in beiden Stickstoffatmosphären sinkt zunächst die Curietemperatur mit steigendem Kupfergehalt. Die Curietemperatur T_C der in Luft gesinterten Proben steigt ab einem Kupfergehalt von 0,2 mol-% wieder an. Die Curietemperatur der in Stickstoff gesinterten Proben nimmt bereits ab einem Kupfergehalt von 0,1 mol-% wieder zu.

6.3 Diskussion

Bei der Herstellung von Piezoaktoren mit Innenelektroden aus Kupfer kann es je nach Umgebungsatmosphäre zu unterschiedlichen Reaktionen aller beteiligten Materialien kommen. Um diese Einzelreaktionen separieren zu können, wurden in diesem Kapitel drei unterschiedliche Sinteratmosphären untersucht:

1. Die Sinterung in Luft entspricht oxidierenden Verhältnissen. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar kann Kupfer oxidieren, während die PZT-Keramik durch das Abdampfen von Bleioxid Bleileerstellen bilden kann. Um den Verlust des Bleis durch Abdampfen zu kompensieren, wurde den Keramiken ein Überschuss von 3 mol-% zugegeben.
2. Die Sinterung in Stickstoff (N_2) entspricht einer Sinterung in inerte Atmosphäre. Es sind keine Redox-Reaktionen der Elektrode oder der Keramik möglich. Ebenso wie in Luft kann Bleioxid abdampfen.
3. Werden PZT-Proben in befeuchtetem Stickstoff in einer Kupferkapsel gesintert, kann eine Vielzahl von Reaktionen stattfinden. Daher wird diese Atmosphäre als reaktiv bezeichnet. Die Atmosphäre entspricht dann den im Labor darstellbaren Bedingungen des Prozessfensters zur Koexistenz von metallischem Kupfer und der PZT-Keramik. Aufgrund des schmalen Prozessfensters und der schwierigen technischen Umsetzung zur Einhaltung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von 10^{-30} bar bis 10^{-6} bar im Temperaturbereich von 200 °C bis 1000 °C, im Speziellen beim Aufheizen und Abkühlen des Ofens, kann es dennoch zur Oxidation von Kupfer und zur Reduktion von Bleioxid kommen. Weiterhin kann es wie bei allen anderen betrachteten Atmosphären zum Abdampfen von Bleioxid, aber auch zur Ausheilung von Sauerstoffleerstellen kommen.

Die Zuordnung der Sinteratmosphären zu den verwendeten Gasen und die dabei möglichen Reaktionen sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tabelle 6.3: Zuordnung der untersuchten Atmosphären und der Haupteffekte durch mögliche Redox-Reaktionen und die Ausbildung von Gitterdefekten

Atmosphäre	Wirkung	Cu- Metallisierung	PZT-Keramik
Luft	oxidierend	$Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CuO$ $2Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Cu_2O$	$Pb_{Pb}^x + O_O^x \rightarrow V_{Pb}'' + V_O^{''} + PbO \uparrow$
trockener Stickstoff (N ₂)	Inert		$Pb_{Pb}^x + O_O^x \rightarrow V_{Pb}'' + V_O^{''} + PbO \uparrow$
befeuchteter Stickstoff (N ₂ +H ₂ O)	reaktiv	$2 Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Cu_2O$ $Cu_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2 CuO$ $2 Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + H_2$	$O_O^x \rightarrow V_O^{''} + 2e + \frac{1}{2} O_2 \uparrow$ $Pb_{Pb}^x + O_O^x \rightarrow V_{Pb}'' + V_O^{''} + PbO \uparrow$

6.3.1 Ausbildung der Gitterdefekte bei der Sinterung der PZT-Keramik

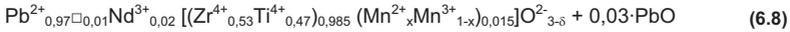
Für die anschließende Betrachtung der Gitterdefekte, die sich bei der Sinterung der Aktoren unter den drei untersuchten Sinteratmosphären einstellen, müssen folgende Annahmen getroffen werden:

- Nach der Entbinderung liegt die Keramik entsprechend ihrer nominellen Zusammensetzung mit einem Bleioxidüberschuss von 3 mol-% vor:
 $Pb_{0,97}Nd_{0,02}((Zr_{0,53},Ti_{0,47})_{0,99}Mn_{0,01})O_{3-\delta} + 0,03 \cdot PbO$
- Der Restkohlenstoffgehalt der Tabletten und Lamine ist minimal (< 500 ppm) und für die Defektberechnung vernachlässigbar
- Alle zur Verfügung stehenden Kupferionen (durch Oxidation entstanden oder gezielt zugegeben) werden in das Perowskitgitter eingebaut

6.3.1.1 Gitterdefekte in oxidierender Sinteratmosphäre

Die oxidierende Atmosphäre ist gekennzeichnet durch ihren hohen Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar. Wie von *Izaki et al.* und *Boucher et al.* [IZA92, BOU02], sowie in den eigenen Versuchen beschrieben, liegt Mangan dann bevorzugt in den Oxidationszuständen Mn²⁺ und Mn³⁺ vor. Die Versuche in Kapitel 5 zeigen ein maximales Kornwachstum der NdMn-dotierten PZT-Keramik in Luft bei einem Mangangehalt von 1,5 mol-%. Unter der Annahme, dass hier das maximale Kornwachstum auf die Kompensation der Gitterdefekte zurückzuführen ist, soll im

Folgenden der Anteil der zwei- und dreiwertigen Mangankationen bestimmt werden. Zur Berechnung der Gitterdefekte wird Formulierung (6.8) verwendet:



Hierbei stellt x den Anteil der zweiwertigen Mangankationen $x = [\text{Mn}^{2+}]$ nach der Sinterung in Luft dar. So lassen sich im Falle der Kompensation der Gitterdefekte aufgrund der geforderten Ladungsneutralität in Gleichung (6.9) die Leerstellenkonzentrationen berechnen:

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet}] + (-1)[\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] + 1[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet}] + (-2) \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 0 \quad (6.9)$$

Die Kompensation der Gitterdefekte kann über zwei Wege erfolgen. Einerseits können die A und B-Platzdefekte jeweils getrennt betrachtet werden. Dann gelten nach Gleichung (6.9) die beiden Forderungen (6.10) und (6.11):

$$\text{A-Platz:} \quad 2[\text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet}] = -1[\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] \quad (6.10)$$

$$\text{B-Platz:} \quad 2[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] + 1[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet}] = 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (6.11)$$

Andererseits kann die Kompensation der Gitterdefekte über A- und B-Platz hinaus erfolgen. In diesem Fall folgt aus Gleichung (6.9) die Bedingung (6.12):

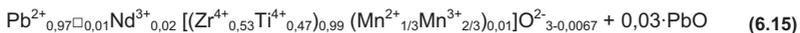
$$2[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] + 1[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet}] = 1[\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] \quad (6.12)$$

Setzt man die Gesamtkonzentration des Mangans und die Dotiermenge von Neodym gemäß (6.8) ein, ergibt sich (6.16):

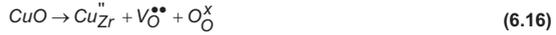
$$2 \cdot x \cdot 0,015 + 1 \cdot (1 - x) \cdot 0,015 - 1 \cdot 0,02 = 0,015 \cdot x - 0,005 = 0 \quad (6.13)$$

$$x = [\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{3} \quad (6.14)$$

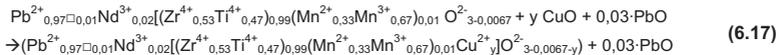
Somit ergibt sich eine Kompensation der Gitterdefekte, wenn ein Drittel der Mangankationen als zweiwertige Kationen auf einem B-Platz im Gitter eingebaut werden: $x = [\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] = 0,33$ bzw. $[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet}] = 0,67$. Damit ist das Verhältnis der $\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{3+}$ -Kationen bei der Sinterung in Luft und einer Sintertemperatur von 950 °C gleich 1:2. Überträgt man dieses Verhältnis der beiden Mangankationen auf die mit 1 mol-% Mangan dotierte Keramik, weist diese bei 950 °C in Luft gesinterte NdMn-PZT-Keramik mehr Blei- als Sauerstoffleerstellen auf, Gleichung (6.15).



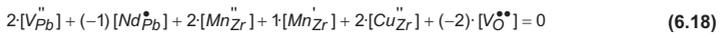
Durch die Zugabe von Kupferoxid unter Annahme der Oxidationsstufe zwei und des vollständigen Einbaus in das Perowskitgitter nach der Sinterung in Luft ergeben sich zusätzliche Sauerstoffleerstellen, wie Gleichung (6.16) zeigt.



Beim Einbau von zweiwertigen Kupferkationen auf einem B-Platz mit der Konzentration $y=[\text{Cu}^{2+}]$ ergibt sich (6.17).



Für die Kompensation der Gitterdefekte gilt dann (6.22):



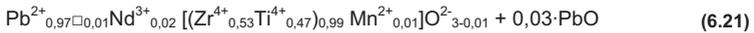
Theoretisch wird die Zusammensetzung, an der sich die Gitterdefekte gegenseitig ausgleichen, durch die Zugabe von 0,33 mol-% CuO erreicht. Die kompensierte Keramik beschreibt dann Gleichung (6.19) oder auf den B-Platz normiert (6.20):



Die Sinterversuche von Tabletten in Luft zeigen mit steigendem Kupfergehalt auch steigende Korngrößen bis zu einem Kupfergehalt von 0,5 mol-%, siehe Abbildung 6.6. Auch die piezoelektrischen Eigenschaften erreichen maximale Werte bei einem Kupferoxidgehalt von 0,2 mol-% bis 0,5 mol-%, siehe dazu Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17. Dies bestätigt die idealen Kornwachstumsbedingungen bei sich gegenseitig kompensierenden Gitterdefekten in der keramischen Zusammensetzung, die bei einer Kupferoxidzugabe von 0,33 mol-% ohne Berücksichtigung der Verunreinigungen der Rohstoffe theoretisch vorherrschen.

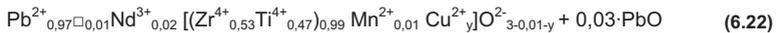
6.3.1.2 Gitterdefekte in inerte und reaktiver Sinteratmosphäre

Wie die Gefügeauswertungen der NdMn-dotierten Ausgangskeramik gezeigt haben, hat die Keramik ihr maximales Kornwachstum in inerte als auch in reaktiver Sinteratmosphäre bei einem Mangengehalt von 1 mol-%. Nimmt man wiederum an, dass das maximale Kornwachstum auf die vollständige Kompensation der Gitterdefekte in der Keramik zurückzuführen ist, müsste das Mangankation nahezu vollständig als Mn^{2+} ins PZT-Gitter eingebaut worden sein, Gleichung (6.21).



Hennings et al., *Izaki et al.*, sowie *Boucher et al.* [HEN01, IZA92, BOU04] bestätigen die zweifache Wertigkeit des Mangans nach der Sinterung in Stickstoff. Aufgrund des vergleichbaren Sauerstoffpartialdruckbereichs wird für die weitere Betrachtung angenommen, dass sich die Wertigkeit des Mangans in der inerten und der reaktiven Sinteratmosphäre nicht unterscheidet. Mit der Zugabe von Kupferoxid muss im defektchemischen Sinne zwischen den beiden Stickstoffatmosphären unterschieden werden.

Gemäß der Definition in Tabelle 6.3 liegt Kupferoxid nach der Sinterung in der **inerten Atmosphäre** in der Oxidationsstufe Cu^{2+} vor. Wird Kupfer als Cu^{2+} in den Perowskit eingebaut, so entsteht, wie in Gleichung (6.16) dargestellt, mit jedem Kupferatom auch eine Sauerstoffleerstelle. Somit ergibt sich für die keramische Zusammensetzung in der inerten Sinteratmosphäre, Gleichung (6.22), unter der Voraussetzung, dass Mangan und Kupfer jeweils zweiwertig auf einem B-Platz eingebaut werden:



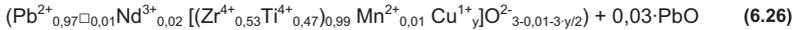
In Anlehnung an Formulierung (6.18) gilt dann für die Gitterdefekte (6.25):

$$2[V_{\text{Pb}}^{\Box}] + (-1)[\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\Box}] + 2[\text{Cu}_{\text{Zr}}^{\Box}] + (-2) \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet}] = 0 \quad (6.23)$$

$$[V_{\text{O}}^{\bullet}] = [V_{\text{Pb}}^{\Box}] - \frac{1}{2}[\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + [\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\Box}] + [\text{Cu}_{\text{Zr}}^{\Box}] \quad (6.24)$$

Unter den getroffenen Annahmen liegen in der Keramik mindestens 1 mol-% Sauerstoffleerstellen vor. Mit steigendem Kupfergehalt steigt die Sauerstoffleerstellenkonzentration in inerte Sinteratmosphäre mit 1 mol je mol Kupferoxid weiter an, (6.24), siehe auch Abbildung 6.21.

Andererseits kann es bei der Sinterung in der **reaktiven Sinteratmosphäre** auch zur Bildung von Cu^+ -Ionen oder gar zur Reduktion des Oxids zu metallischem Kupfer kommen. Zur Vereinfachung soll für die Berechnung der Gitterdefekte nach der Sinterung in der reaktiven Sinterumgebung der Oxidationszustand des Kupfers mit Cu^{1+} angenommen werden. Gemäß Gleichung (6.21) ergeben sich dann für die PZT-Keramik aus Gleichung (6.22) die Defektzustände in (6.25) bzw. die keramische Zusammensetzung wie in (6.26) dargestellt.



Analog zur Sinterung in inerte Atmosphäre gilt dann auch (6.27) und (6.28):

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet}] + (-1)[\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2[\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] + 3[\text{Cu}_{\text{Zr}}^{\text{III}}] + (-2) \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 0 \quad (6.27)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet}] - \frac{1}{2} [\text{Nd}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + [\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] + 1,5 [\text{Cu}_{\text{Zr}}^{\text{III}}] \quad (6.28)$$

Unter den getroffenen Annahmen liegen bei Sinterung unter reaktiven Umgebungsbedingungen in der Keramik mindestens 1 mol-% Sauerstoff-leerstellen vor. Mit steigendem Kupfergehalt steigt die Sauerstoff-leerstellenkonzentration mit 1,5 mol je mol Kupferoxid weiter an.

Die berechneten Defektkonzentrationen der sich durch die Kupferoxidzugabe verändernden Gitterdefekte sind in Abbildung 6.21 zusammengefasst. Zusätzlich zu den dargestellten Defektkonzentrationen liegen konstant durch die 2 mol-%-ige Dotierung mit Neodym Donatordefekte vor.

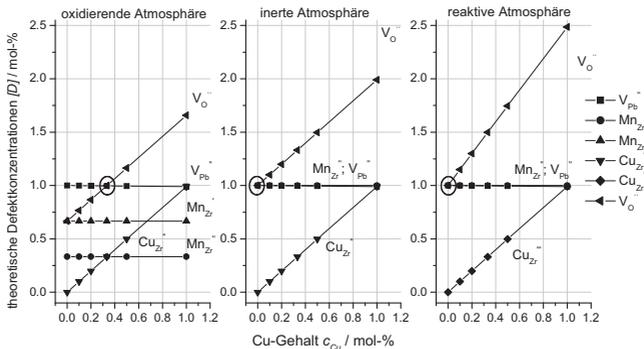


Abbildung 6.21: Defektkonzentrationen mit steigendem Kupfergehalt nach der Sinterung der NdMn-PZT-Keramik in oxidierender (links), inerte (mitte) und reaktiver Atmosphäre (rechts). Bei dem mit einem Kreis markierten Cu-Gehalt kompensieren sich die Gitterdefekte.

Die Berechnung der Gitterdefekte unter den getroffenen Annahmen zeigt, dass sich der mit einem Kreis markierte Punkt, an dem sich die Sauerstoff- und Bleileerstellen kompensieren, in oxidierender Atmosphäre bei einer Kupferzugabe von 0,33 mol-% befindet. Nach der Sinterung sowohl in inerte als auch in

reaktiver Atmosphäre liegt der Kompensationspunkt bereits ohne Anwesenheit von Kupferoxid vor. Mit der Zunahme an Kupferoxid steigt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen an. Da in der reaktiven Atmosphäre das Kupferoxid reduziert wird, liegen hier nach Abbildung 6.21 mehr Sauerstoffleerstellen als in inerter Atmosphäre vor.

Die ermittelten Eigenschaften der Tabletten nach der Sinterung in unterschiedlichen Atmosphären bestätigen die berechneten Konzentrationen mit sich kompensierenden Gitterdefekten. Der Verlauf der Curietemperatur der oxidierend in Luft gesinterten Tabletten deutet an, dass sich das zugegebene Kupferoxid bis zu einem maximalen Kupfergehalt zwischen 0,2 und 0,5 mol-% ins Gitter einbaut. Dann liegt die Keramik nahe an einer keramischen Zusammensetzung mit sich kompensierenden Gitterdefekten, die ein maximales Kornwachstum bedeuten [ATK71]. Durch den Einbau von Kupfer im Perowskit werden die Eigenschaften der Tabletten beeinflusst. So erreichen die in Luft gesinterten Proben ihre maximalen dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften in der Permittivität oder dem Piezokoeffizienten bei einer Kupferzugabe zwischen 0,2 mol-% bis 0,5 mol-%. Ab einem Kupfergehalt von 0,5 mol-% steigen die dielektrischen Verluste jedoch deutlich an. Ungeachtet des Kupfergehalts bleibt die Koerzitivfeldstärke bis zu einem Kupfergehalt unter 1 mol-% konstant. Lediglich die mit 1 mol-% versehenen Keramiken weisen eine um 0,2 kV/mm höhere Koerzitivfeldstärke auf, die nach [JAF71] auf eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration hindeutet.

Nach der Sinterung in Stickstoff (inert und reaktiv) weisen die Proben mit höheren Kupfergehalten dagegen geringere piezoelektrische Eigenschaften auf. Dies korreliert mit der theoretisch steigenden Konzentration der Sauerstoffleerstellen. Die gemessenen Curietemperaturen T_C zeigen mit einem Minimum bei einem Kupfergehalt zwischen 0,1 mol-% und 0,2 mol-% den Einbau ins Perowskitgitter an. Entsprechend weisen die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften ihre maximalen bzw. minimalen Werte auf. Sowohl der Piezokoeffizient, als auch die Kopplung und die Permittivität haben ihr Maximum bei einem Kupfergehalt von 0,1 mol-%. Auch die Korngröße weist ein maximales, homogen ausgeprägtes Gefüge bei einem Kupfergehalt von 0,1 mol-% auf. *Ahn et al.* [AHN05] berichten bei ihren Versuchen an PZT-PZN-PNN über eine geringe Verschiebung der

Zusammensetzung ins Rhomboedrische, bedingt durch die Zugabe von Kupferoxid bei der Sinterung in Luft. Die Veränderung der Lage der morphotropen Phasengrenze wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Auch wenn die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften auf eine Dotierungswirkung der Keramik durch das zugegebene Kupferoxid und die sich dabei ändernden Defektkonzentrationen zurückzuführen sind, bleibt doch die Ausbildung der Gefügestruktur ungeklärt. Ebenso lassen sich die Massenverluste der Keramik beim Sintern sowie die erhöhten dielektrische Verluste ab einem Kupfergehalt von 0,5 mol-% nicht erklären. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

6.3.2 Verdichtungsverhalten

Bei der Sinterung von PZT-Keramik unter Zugabe von Kupferoxid kann es, wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, teilweise zur Ausbildung von Riesenkörnern im Gefüge und zu einer Senkung der Verdichtungstemperatur mit steigendem Kupfergehalt kommen. Während ein homogenes Kornwachstum mit maximalen Korngrößen auf die idealen Wachstumsbedingungen in der kompensationsdotierten PZT-Keramik zurückgeführt werden kann, muss für das Auftreten des abnormalen Kornwachstums eine andere Ursache gefunden werden. Abbildung 6.22 zeigt ein homogenes Kornwachstum der in Luft gesinterten Probe neben dem abnormalen Kornwachstum bei der Sinterung in Stickstoff (rechts).

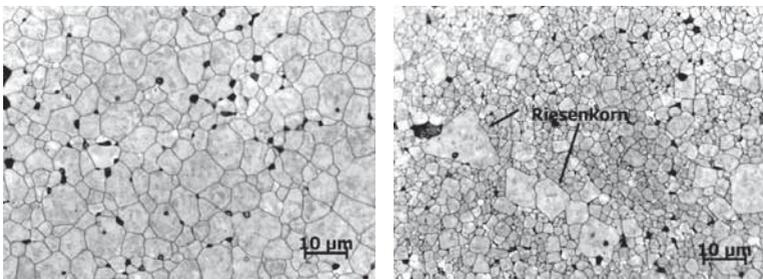


Abbildung 6.22: Korngefüge der mit Kupferoxid versehenen PZT-Keramik nach der Sinterung in Luft (links). Abnormales Kornwachstum bei der Sinterung in Stickstoff (rechts)

In der Literatur wird die Bildung eines Riesenkorns inmitten eines feinen Korngefüges auf ideale lokale Wachstumsbedingungen gepaart mit einer Flüssigphase zurückgeführt. So tritt nach *Drofenik et al.* [DRO02] ein Riesenkorn-

wachstum bei Anwesenheit einer niedrigschmelzenden Flüssigphase in BaTiO_3 auf. *Lee et al.* [LEE96] führen das an $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ beobachtete abnormale Kornwachstum auf eine lokale an Niob angereicherte und dadurch niedrigschmelzende Flüssigphase an der Korngrenze zurück. Nach *Suvaci et al.* [SUV00] ist die Voraussetzung für ein Wachstum von Riesenkörnern das Vorliegen einer Flüssigphase und eine bereits fortgeschrittene Verdichtung der Keramik. *Kim et al.* fordern eine Dichte von über 90 % und das gleichzeitige Auftreten einer Flüssigphase als Voraussetzungen für ein abnormales Kornwachstum [KIM05].

Die Dilatometermessungen in Kapitel 6.2.1 zeigen den Beginn der Verdichtung der PZT-Keramik bei einem Kupfergehalt von 1 mol-% in Luft bei 700 °C und in Stickstoff unter 600 °C. Die größte Verdichtungsrate liegt, wie in Abbildung 6.23 gezeigt, in Luft bei einer Temperatur von 820 °C sowie in Stickstoff bei 740 °C vor. Die Schwindung der Keramik erreicht einen Wert von 90 % bei einer Temperatur von 780 °C in Stickstoff und bei 830 °C in Luft.

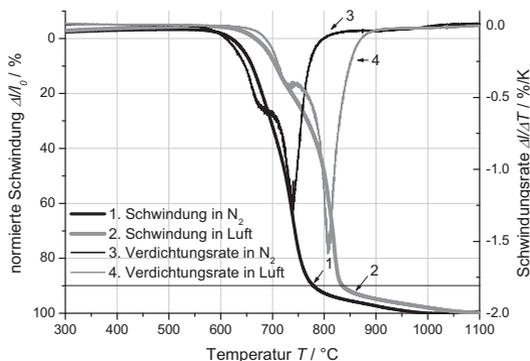


Abbildung 6.23: Vergleich der Schwindungskurven der NdMn-PZT-Keramik mit 1 mol-% Kupferoxid in Luft und in Stickstoff (N_2)

Bei der Sinterung von PZT unter Anwesenheit von Kupferoxid kann es zur Ausbildung einer Flüssigphase aus $\text{CuO}\cdot\text{PbO}$ oder $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$ kommen [CAN05, CAN07, RAN05]. Die Ausbildung dieser Flüssigphasen hängt von der Sinteratmosphäre ab. So bildet sich nach *Randall et al.* [RAN05] bei der Sinterung in Luft die flüssige Phase $\text{CuO}\cdot\text{PbO}$ mit einer Schmelztemperatur von 812 °C. Dies

bestätigt *Cancarevic* [CAN05] mit einem Eutektikum aus CuO und PbO in Luft bei einem Bleioxidanteil von 78 mol-% und 812 °C, siehe Abbildung 6.24.

Während der Sinterung bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken kann sich gemäß *Gebhardt et al.* [GEB54] eine eutektische Phase aus Kupferoxid und Bleioxid ($\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$) mit einer Eutektikalen bei 680 °C bilden. Nach *Cancarevic* [CAN05] bildet sich beim Aufheizen einer Mischung aus Bleioxid und Kupfer-I-Oxid (Cu_2O) ab einer Temperatur von 694 °C ein peritektisches Gemisch $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$. Das eutektische Gemisch erstarrt aus der Schmelze mit einem Bleioxidgehalt von 80 mol-% bei einer Temperatur von 740 °C (1013 K). Beim Abkühlen dieses Gemisches konnte *Cancarevic* [CAN05, CAN07] sowohl die eutektische Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$ als auch Kupferoxid (Cu_2O) nachweisen. Die beiden in Abbildung 6.24 dargestellten Phasendiagramme zeigen das peritektische Verhalten der Mischung aus Kupferoxid und Bleioxid unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck (links) und das Vorliegen des Eutektikums in Luft (rechts).

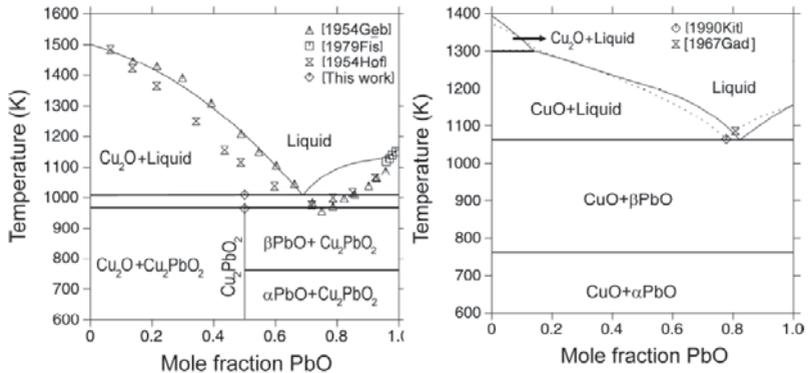


Abbildung 6.24: Phasendiagramme von Kupfer-I-Oxid (Cu_2O) und Bleioxid (PbO) sowie Kupfer-II-Oxid (CuO) und Bleioxid (PbO) in Luft [CAN07]

Die in der Arbeit untersuchte PZT-Keramik weist einen nominellen Bleioxidüberschuss von 3 mol-% auf. Somit liegt in den Tabletten mit einem Kupfergehalt von 1 mol-% bei den Sinterversuchen ein Bleioxidanteil von 75 mol-% vor. Dieser Anteil kann aufgrund von unvermeidlichen Inhomogenitäten der Pulvermischung lokal variieren. Bei einem Aufschmelzen der eutektischen Zusammensetzung ab einer Temperatur von 740 °C [CAN05] liegt die in Stickstoff gesinterte Keramik mit

einer Dichte von ca. 70 % vor und weist die größte Schwindungsrate auf. Ab einer Temperatur von 780 °C sind somit die in der Literatur beschriebenen Voraussetzungen für die Ausbildung von Riesenkörnern erfüllt: Eine Dichte von über 90 % und das lokale Auftreten einer Flüssigphase.

Die Bildung der Flüssigphase kann die in Kapitel 6.2.1.3 ermittelten Massenverluste in den unterschiedlichen Atmosphären ebenfalls erklären. Im Gegensatz zu *Cancarevic et al.* [CAN05] konnte jedoch aufgrund der geringen Konzentration an eingebrachten Kupferionen in den durchgeführten EDX- und WDX-Analysen lediglich eine Kupferoxid Phase (Cu_2O), diese erst ab Kupfergehalten von 0,5 mol-% sowie keine eutektische Zusammensetzung in den Zwickeln des Gefüges nachgewiesen werden.

6.3.3 Übertragung der Erkenntnisse auf Aktoren mit Innenelektroden

Die gewonnenen Erkenntnisse werden im Folgenden in einem Modell zur Beschreibung des Sinterverlaufs von NdMn-PZT-Aktoren mit einer kupferhaltigen Innenelektrode zusammengefasst. Hierzu werden zunächst folgende Annahmen getroffen:

Nach der Entbinderung liegt das Laminat als intakter Verbundkörper ohne Delamination zwischen der Innenelektrode und der PZT-Keramik vor. Das Laminat besteht aus einer niedrigsinternden PZT-Keramik und einer kupferhaltigen Innenelektrode. Die PZT-Keramik weist einen Bleioxidüberschuss von über 0,2 mol-% auf. An der Grenzfläche zwischen der PZT-Keramik und der kupferhaltigen Innenelektrode kommt es zur Ausbildung einer dünnen Kupferoxidschicht.

Unter diesen Annahmen vereint das Modell die Schwindung der Keramik sowie die Gefügeausbildung unter Bildung einer geringen Flüssigphase. Es ist in Abbildung 6.25 schematisch dargestellt.

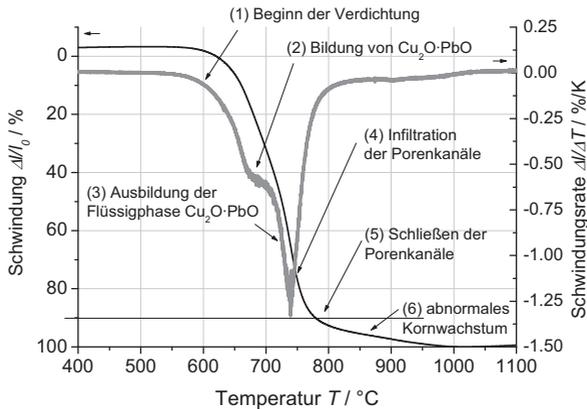


Abbildung 6.25: Schwindungskurve bei der Ausbildung einer $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$ Schmelzphase

- 1) Die auf Leerstellendiffusion basierte Schwindung der Keramik setzt bei der Sinterung in inerte oder reaktiver Atmosphäre ab einer Temperatur von 600 °C ein.
- 2) Beim weiteren Aufheizen in inerte oder reaktiver Atmosphäre kommt es ab einer Temperatur von 694 °C an der Grenzfläche zwischen PZT-Keramik und der Oxidphase zur Ausbildung des peritektischen Gemisches $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$, Gleichung (6.29).

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{PbO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO} \quad (6.29)$$
- 3) Bei weiterer Verdichtung kommt es gemäß Abbildung 6.24 (links) ab einer Temperatur von 740 °C zum Aufschmelzen der eutektischen Zusammensetzung und zur Ausbildung einer Flüssigphase.
- 4) Ausgehend von der Grenzfläche der Oxidphase und der Keramik wird der poröse Probenkörper mit flüssiger $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$ -Phase infiltriert. Aufgrund der offenen Porosität des Verbundkörpers und des hohen Dampfdrucks diffundiert die Schmelzphase $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$ auch in entfernte Porenkanäle.
- 5) Ab einer Temperatur von ca. 800 °C werden die Porenkanäle geschlossen. Die Probe weist eine Dichte von über 90 % auf.

- 6) Begünstigt durch die Schmelzphase wachsen einzelne Körner bevorzugt und bilden Riesenkörner aus. Diese können, wie Abbildung 6.26 zeigt, auch ohne direkten Kontakt zur Elektrode entstehen.

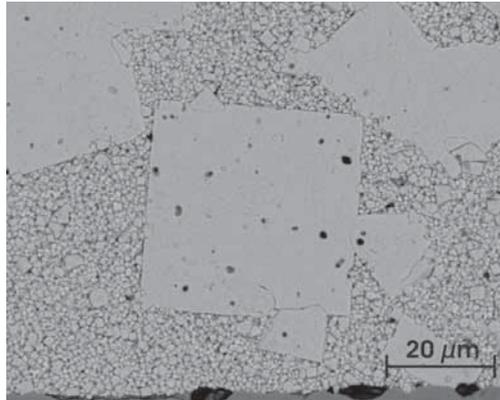


Abbildung 6.26: Abnormales Kornwachstum bei NdMn-PZT Aktoren mit einer Innenelektrode aus Kupfer

- 7) Ein geringer Anteil der Cu^{2+} oder Cu^+ -Ionen kann ins Perowskitgitter eingebaut werden. Dadurch wird ein geringer Dotierungseffekt erzielt.
- 8) Je nach Kupferoxidgehalt des Verbundkörpers kommt es zum vollständigen Einbau aller Kupferkationen ins PZT-Gitter oder zur Ausbildung einer Zwickelphase aus $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$.
- 9) Die Zwickelphase erstarrt beim Abkühlen in der eutektischen Zusammensetzung. Beim Unterschreiten der peritektischen Temperatur von 694 °C zerfällt die Zwickelphase in PbO und Cu_2O , Gleichung (6.30).



7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der maßgeblichen Einflussfaktoren auf die Herstellung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden. Beginnend mit der Analyse des Zersetzungsverhaltens der organischen Schlickerbestandteile wurden schrittweise die Einflussfaktoren bei der Entbinderung analysiert. Hierzu zählte der Einfluss der oxidkeramischen Partikel und der Elektrodenschicht auf die Zersetzungsreaktion in unterschiedlichen Atmosphären. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Kinetik der Zersetzungsreaktionen wurden anschließend genutzt, um ein Temperaturprofil für die Entbinderung von größeren Bauteilen abzuleiten. Nach dem festgelegten Temperaturprofil wurde anschließend der Einfluss der Entbinderungsatmosphäre auf den Erfolg bei der Entbinderung von Laminaten mit und ohne Innenelektroden bestimmt.

Zur Herstellung von Vielschichtaktoren wurden unterschiedliche kupferbasierte Elektrodenpasten eingesetzt. Diese unterschieden sich in ihren Partikelgrößen und besaßen unterschiedliche Beschichtungen zum Schutz vor Oxidation. Nach der Entbinderung der Lamine in einer wasserdampfhaltigen Stickstoffatmosphäre wurden die Lamine mit Elektroden hinsichtlich Oxidation der Paste und Delamination des Verbundkörpers bewertet. Die stabilsten Lamine mit einem Restkohlenstoffgehalt von 500 ppm wurden nach der Entbinderung in einer Kupferkapsel ebenfalls in wasserdampfhaltigem Stickstoff zwei Stunden bei einer Temperatur von 950 °C gesintert. Das schmale Prozessfenster zur Koexistenz von metallischem Kupfer und PZT-Keramik konnte durch die Verwendung der Kupferkapsel eingehalten werden. Die hergestellten Aktoren wurden nach der Sinterung kontaktiert und elektromechanisch charakterisiert sowie mit Referenzbauteilen mit Elektroden aus Silber-Palladium (AgPd5) und mit Laminaten ohne Elektroden verglichen. Bei der Charakterisierung der Bauteile zeigte sich, dass die Aktoren mit einer silberbeschichteten Kupferinnenelektrode durchaus die Eigenschaftswerte der Referenzbauteile mit AgPd-Elektroden erreichten. So erzielten die Aktoren mit 20 Innenelektroden und einer Schichtdicke von 85 µm nach der Sinterung bei 950 °C Piezokoeffizienten d_{33}^* von bis zu

390 pm/V. Damit wurden die in der Literatur bekannten Dehnungswerte von *Randall et al.* [RAN05] an einer Versuchskeramik erreicht. Allerdings wiesen die im Labormaßstab hergestellten Aktoren mit Kupferinnenelektroden eine größere Streuung ihrer Eigenschaftswerte auf. Das Gefüge war deutlich inhomogener als bei in Luft gesinterten Bauteilen. Es trat auch Riesenkornwachstum auf.

Dieses Verhalten wurde anschließend systematisch untersucht. Dabei wurden die Einflüsse durch die Sinteratmosphäre und die Anwesenheit des Kupfers zunächst getrennt betrachtet. Die Zusammensetzung der PZT-Keramik wurde so gewählt, dass sich während der Sinterung bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken die Defekte durch Fremddotierung und durch die resultierenden Blei- und Sauerstoffleerstellen kompensierten. In den Versuchen an Tabletten konnte nachgewiesen werden, dass es im Falle einer Oxidation des Kupfers zu einer Dotierungswirkung in der PZT-Keramik und auch zu einem veränderten Verdichtungsverhalten wie auch Kornwachstum kommen kann.

Hierzu wurde ein Modell zu den Sintervorgängen bei der Aktorherstellung vorgestellt, das die Bildung einer Schmelzphase beinhaltet, die sowohl die Verdichtung der Keramik unterstützt als auch zu einem abnormalen Kornwachstum führt. Diese Flüssigphase $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{PbO}$ bildet sich vornehmlich bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und tritt daher nur bei den Sinterungen unter den für Aktoren mit Kupferinnenelektroden erforderlichen Prozessbedingungen auf. Ein Teil des Kupferoxids kann je nach Sinteratmosphäre in die PZT-Keramik eingebaut werden und dadurch die piezoelektrischen Eigenschaften beeinflussen. Durch die Kombination der beiden Einflüsse konnte das Eigenschaftsprofil der Aktoren mit Innenelektroden aus Kupfer begründet werden.

7.2 Ausblick

Die Herstellung von Piezoaktoren mit kupferhaltigen Innenelektroden hat aufgezeigt, dass sowohl die Prozesstechnik als auch die Materialzusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die Probeneigenschaften haben. Die Erkenntnisse aus dem Verdichtungsverhalten der Keramik bei Anwesenheit von Kupferoxid kann beispielsweise zur Herstellung von Aktoren mit silberbasierten Innenelektroden verwendet werden. Während nach der bekannten Literatur Kupferoxid oftmals als Sinterhilfsmittel bei der Sinterung in Luft eingesetzt wird, ermöglicht die Sinterung derselben Zusammensetzung in Stickstoff nochmals verringerte Sintertemperaturen. Ebenso kann die aufgezeigte geringe Oxidation der Kupferelektrode bei der Entbinderung gezielt zur Realisierung niedriger Sintertemperaturen der Aktoren mit Kupferinnenelektroden eingesetzt werden.

Die Langzeiteigenschaften von Piezoaktoren mit Korngrößen über 10 μm sowie mit einer inhomogenen Kornstruktur sind weitgehend unbekannt. Im Hinblick auf die rein mechanischen Eigenschaften der Aktoren und deren Bruchverhalten ist derzeit keine fundierte Aussage möglich. Daher wäre der nächste Schritt in der Entwicklung von Aktoren mit inhomogenen Kornstrukturen, das Langzeitverhalten insbesondere der mechanischen Kennwerte zu untersuchen.

8 Summary

The purpose of this work was to advance the technology for the manufacturing of piezoelectric multilayer actuators based on copper internal electrodes. Furthermore, the decisive factors for the production of these actuators were determined. Starting with the decomposition analysis of the organic slurry chemistry, the main influencing factors were analyzed successively. For this purpose, the influence of the oxide-ceramic particles and the electrode layer was determined in different atmospheres. The results from the analysis of the decomposition kinetics in laminates were used to derive a temperature profile for the debinding of typical components. Using this temperature profile, influencing parameters of the atmosphere, for example the steam content, were determined with regard to the residual carbon content for laminates with and without internal electrodes.

Different copper-based electrode pastes were used for the production of multilayer actuators. These differed in their particle size and had different oxidation protection coatings. After the debinding of the laminates in a steam-containing nitrogen atmosphere, the laminates with electrodes were evaluated with regard to the oxidation of the paste and the delamination of the samples.

After the debinding, the most stable laminates, with residual carbon content below 500 ppm, were sintered in a copper capsule, again in a steam-containing nitrogen atmosphere, at a temperature of 950 °C for two hours. The narrow process window for the coexistence of metallic copper and the PZT ceramics could be kept inside the copper capsule. The sintered actuators were contacted, electro-mechanically characterized and compared to reference components containing silver-palladium-alloy (AgPd5) electrodes and to laminates without electrodes. The characterization of the components showed that the actuators made with internal electrodes containing silver-coated copper particles achieved the deflection and electrical values of the components with AgPd electrodes. Thus the actuators with 20 internal electrodes and a layer thickness of 85 µm achieved piezoelectric constants d_{33}^* up to 390 pm/V. However, the laboratory-scale actuators with internal electrodes based on copper showed a greater dispersion of quality values and a changed microstructure in comparison to air sintered components.

In the third chapter, the microstructural change was examined systematically. The influence of the sintering atmosphere and the presence of the copper oxide were analyzed separately. By firing the PZT ceramics in low oxygen partial pressure atmosphere, the lattice defects which arise during the doping of neodymium and manganese should be compensated. Thus homogeneous grain growth occurs with a maximum grain size of 5 μm . The sintering experiments on samples with increasing copper oxide content proved the change in densification behavior and the occurrence of abnormal grain growth for copper contents higher than 0.5 mol-%. When sintering in air, the theoretical point of defect compensation is at 0.33 mol-% copper content.

A model for the sintering, which explained the low temperature densification behavior and the abnormal grain growth of the ceramics in the presence of a liquid phase, was introduced. The liquid phase based on Cu_2O PbO forms particularly in low oxygen partial pressure atmosphere and, hence, appears only during the sintering in conditions that are typical for piezoelectric actuators with copper-based internal electrodes. Depending on the sintering atmosphere, a part of the copper oxide can be incorporated into the PZT-ceramics and thus influences the piezoelectric performance.

The production of piezoelectric actuators with copper-based internal electrodes indicated that the process technology as well as the material composition have a great influence on the sample characteristics. The knowledge gained from the densification behavior of the ceramics in the presence of copper oxide can be used for the production of actuators with silver-based internal electrodes. While in literature copper oxide is often used as a sintering aid in air, the sintering in nitrogen would allow even lower sintering temperatures. Also the demonstrated minor oxidation of the copper particles within the internal electrode during debinding can be subsequently used for the realization of lower sinter temperatures for actuators with copper based internal electrodes. The long-term behavior of piezoelectric actuators with an inhomogeneous microstructure and grain sizes greater than 10 μm is widely uninvestigated. In particular, the mechanical qualities of the actuators as well as their fracture behavior have never been analyzed. The next step in actuator development should be the examination of the long-term properties and the fracture analysis.

Literaturverzeichnis

Kürzel	Beschreibung
ABE86	Abe K., Uchino K., Nomura S.; Barium based actuator with ceramic internal electrode; <i>Ferroelectrics</i> ; 68 (1986); 215 - 223
AHN06	Ahn C-W., Song H-C., Park S-H., Nahm S., Uchino K., Priya S. Lee H-G., Kang N-K.; Low temperature sintering and piezoelectric properties in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics; <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> ; 44 / 3 (2005); 1314 - 1321
AST04	AsTher; Advanced Solutions in Thermodynamics; Thermodynamische Datenbank und Thermodynamisches Prozess-Design; AsTher Herzogenrath; (2004);
ATK71	Atkin R. B., Fulrath R. M.; Point defects and sintering of Lead Zirconate Titanate; <i>Journal of the American Ceramic Society</i> ; 54 / 5 (1971); 265 - 270
BAM07	Bamiere F., Benkert K., Denneler S., Radanielina M., Schuh C.; Bleizirkonattitanat mit Eisen-Wolfram-Dotierung, Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils unter Verwendung des Bleizirkonats und Verwendung des piezokeramischen Bauteils; Internationale Patentanmeldung; WO2007074107 (2007)
BAR01	Barranco A. P., Piñara F. C., Martínez P., García E. T.; Effects of MnO_2 additives on the properties of PZ-Pt-PbCuNbO ferroelectric ceramic systems; <i>Journal of the European Ceramic Society</i> ; 21 (2001); 523 - 529
BEA51	Beachell H. C., Fotis P., Hucks J.; A study of the oxidative degradation of polyvinyl formal; <i>Journal of Polymer Science</i> ; 7 (1951); 353 - 376
BEN07	Benkert K.; Processing and properties of novel $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ -based ceramics; Dissertation; Manchester (2007)
BEU84	DIN 51075-2; Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Chemische Analyse von Siliciumcarbid; Direkte Bestimmung des Gehaltes an freiem Kohlenstoff; Beuth Verlag; (1984)
BOU04	Boucher E., Guiffard B., Lebrun L., Guyomar D.; Influence of niobium of fluorine dopant concentration on the properties of Mn-doped Lead Zirconate Titanate ceramics; <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> ; 43 (2004); 5378 - 5383
CAN05	Cancarevic M., Zinkevich M., Aldinger F.; Enthalpy of Formation of Cu_2PbO_2 and Revision of the Cu_2O - PbO Phase Diagramm; <i>Materials Science Forum</i> ; 494 (2005); 67 - 72
CAN07	Cancarevic M.; Thermodynamic optimization of the PbO - ZrO_2 - TiO_2 (PZT) system and its application to the processing of composites of PZT ceramics and copper; Dissertation; Stuttgart (2007)
CAO93	Cao H. C., De Graef M., Evans A. G.; Structure and properties at the ferroelectric/electrode interface between Lead Zirconate Titanate and copper; <i>Journal of the American Ceramic Society</i> ; 76 (1993); 3019 - 3023
CEL02	Celenec; Piezoelektrische Eigenschaften von keramischen Werkstoffen und Komponenten: Teil 1 bis 3; DIN EN 50324-1 und DIN EN 50324-2; VDE Verlag (2002)
CHO04	Cho Y. K., Kang S.-J. L., Yoon D. Y.; Dependence of grain growth and grain-boundary structure on the Ba/Ti ratio in BaTiO_3 ; <i>Journal of the American Ceramic Society</i> ; 87 (2004); 119 - 124
CHU02	Chung S. Y., Kang S-J. L., Dravid V. P.; Effect of sintering atmosphere on grain boundary segregation and grain growth in Niobium-doped SrTiO_3 ; <i>Journal of the American Ceramic Society</i> ; 85 / 11 (2002); 2805 - 2810

- CIM89 Cima M. J., Lewis J. A., Devoe A. D.; Binder Distribution in ceramic greenware during thermolysis; Journal of the American Ceramic Society; 72 (1989); 1192 - 1199
- CLA83 Kingon A. I., Clark J. B.; Sintering of PZT Ceramics: I Atmosphere Control; Journal of the American Ceramic Society; 66 / 4 (1983); 253 - 256
- COB61 Coble R. L.; Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models; Journal of Applied Physics; 32 (1961); 787 - 792
- COR00 Corker D. L., Whatmore R. W., Ringgaard E., Wolny W.; Liquid phase sintering of PZT ceramics; Journal of the European Ceramic Society; 20 (2000); 2039 - 2045
- CRA00 Schuh C., Cramer D., Lubitz K.; Verfahren zur Herstellung einer Keramik und Verwendung des Verfahrens; Deutsche Patentschrift; DE19860000 (2000);
- CRA97 Schuh C., Cramer D., Lubitz K.; Verfahren zur Herstellung eines Piezoaktors monolithischer Vielschichtbauweise; Deutsche Patentschrift; DE19615695 (1997)
- CRA99 Cramer D., Hellebrand H., Lubitz K.; Monolithischer Vielschicht-piezoaktor und Verfahren zu dessen Herstellung; Europäische Patentschrift; EP0894341 (1999)
- CRC96 Lide D. R.; Handbook of chemistry and physics; CRC Press; 76 (1996)
- CVE72 Cvetanovich R.J., Amenomiya Y.; A temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts; Catalysis Reviews, Science and engineering; 6 (1972); 21 - 48
- DEN07 Bamiere F., Benkert K., Denzler S., Radanielina M., Schuh C.; Bleizirkonattitanat mit Nickel-Molybdän-Dotierung, Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Bauteils unter Verwendung des Bleizirkonats und Verwendung des piezokeramischen Bauteils; Internationale Patentanmeldung; WO2007074095 (2007)
- DIN03 DIN; Mikrofotografische Bestimmung der scheinbaren Korngröße; DIN EN ISO 643; Beuth Verlag (2003);
- DRO02 Drogenik M., Makovec D., Zajc I.; Anomalous grain growth in donor-doped Barium Titanate with excess Bariumoxide; Journal of the American Ceramic Society; 83 / 3 (2002); 653 - 660
- EGG99 Egger K., Schöppe D.; Diesel Common Rail II - Einspritztechnologie für die Herausforderungen der Zukunft; VDI Fortschrittsberichte Reihe 12; 2 (1999);
- EPC09 Epcos AG; Piezo-Aktuatoren für Einspritzsysteme in Kupfertechnologie: Mehr Leistung und längere Lebensdauer; Firmenzeitschrift COMPONENTS; Mai (2009); 1 - 4
- EUS03 Eusterbrock L., Lehmann J., Ziegler G.; Analysis of Pyrolysis products during thermal decomposition of organic components in ceramic green bodies; cfi/Cer DKG; 80 (2003); E33 - 39
- FEL01 Feltz A., Gansberger S., Heinz F., Kastl H.; Piezoelektrisches Bauelement; Deutsche Patentschrift; DE10062672 (2001)
- FER94 Ferrato M.; Der Bindemittelabgang in keramischen Scherben; Ceramic Forum International; 71 (1994); 8 - 12
- FIS04 Fisher J. G., Kim M. S., Lee H. Y., Kang S. J. L.; Effect of Li₂O and PbO additions on abnormal grain growth in the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-35 mol% PbTiO₃ System; Journal of the American Ceramic Society; 87 (2004); 937
- FIS06 Fisher J. G., Kim M. S., Lee H. Y., Kang S. J. L.; Grain growth and solid state crystal growth by Li₂O/PbO addition and dislocation introduced in the PMN-35PT system; Journal of the American Ceramic Society; 89 (2006); 1237 - 1243
- FIS09 Fisher J. G., Kang S. J. L.; Microstructural changes in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics sintered in various atmospheres; Journal of the European Ceramic Society; 29 (2009); 2581 - 2588

- FLO04 Florian H., Ottlinger M.; Piezoelektrisches Bauelement; Patentschrift; EP1563549 (2004)
- FRA04 Frank M.; PVB als Binder für das Foliengießen auf Basis organischer Lösemittel; Fortschrittsbericht der deutschen keramischen Gesellschaft; 1 (2004); 35 - 42
- GEB54 Gebhardt E.; Obrowski W.; Über den Aufbau des Systems Kupfer-Blei-Sauerstoff; Zeitschrift für Metallkunde; (1954); 332
- GER04 Gernsbeck M., Bockhorn H., Welting D., Plumere F., Müller-Hagedorn M.; Charakterisierung von Entbinderungs Vorgängen; Fortschrittsbericht der deutschen keramischen Gesellschaft; 1 (2004); 166 - 173
- GER87 Geman R. M.; Theory of Thermal debinding; International Journal of powder metallurgy; 23 (1987); 237 - 245
- HAE67 Haertling G. H.; Properties of Hot-Pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramic; Journal of the American Ceramic Society; 50 / 10 (1967); 329 - 330
- HAE69 Härdtl K. H., Rau H.; PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ System; Solid State Communications; 7 (1969); 41 - 45
- HAG80 Hagemann H-J.; Akzeptorionen in BaTiO₃ und SrTiO₃ und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften von Titanatkeramiken; Dissertation; Aachen (1980);
- HAR93 Harada T., Kohno A., Jomura S; Stack-type piezoelectric element and process for production thereof; United States Patent; US5233260 (1993);
- HE00 He L-X., Ye Z.-G.; Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of Lead Zirconate Titanate; Journal of materials science; 35 / 10 (2000); 2477 - 2480
- HEL07 Helbig U.; Size effect in low grain size neodymium PZT ceramics; Journal of the European Ceramic Society; 27 (2007); 2567 - 2576
- HEL97 Cramer D., Hellebrand H., Lubitz K., Wolff A., Hamann Ch., Scherer C.; Piezoaktor mit neuartiger Kontaktierung und Herstellung; Europäische Patentschrift; EP00958620 (1997)
- HEN01 Hennings D. F. K.; Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres; Journal of the European Ceramic Society; 21 (2001); 1637 - 1642
- HEN03 Henneck S., Lindner F., Kelnberger A., Huu N.; Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile; Deutsche Patentschrift; DE10326040 (2003)
- HIK96 Hikel W.; Defektchemie und elektrische Leitfähigkeit von modifiziertem PbTiO₃; Dissertation; Stuttgart (1996)
- HIR92 Hirakata K., Sato S., Uchikoba F., Kosaka Y., Sawamura K.; Multilayer capacitors with copper inner electrodes; Ferroelectrics; 133 (1992); 139 - 144
- HOF98 Hoffmann M., Hammer M.; Sintering Modell for Mixed-Oxide-Derived Lead-Zirconate Titanate Ceramics; Journal of the American Ceramic Society; 81 (1998); 3277 - 3284
- HOU04 Hou Y-D., Zhu M-K.; Effects of atmospheric powder on microstructure and piezoelectric properties of PMZN-PZT quaternary ceramics; Journal of the European Ceramic Society; 24 (2004); 3731 - 3737
- INO94 Inoue J.; Multilayer microwave device employing Bi based dielectric ceramics with copper internal conductors; Transactions material Research society of Japan; 14 B (1994); 1731 - 1734
- INO95 Inoue J., Tabata J., Makino S., Eimori T.; Piezoelectric lamination actuator; United States Patent; US5438232 (1995)
- IZA92 Izaki T.; Effects of Mn Ions on the Piezoelectric Property of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃; Japanese Journal of Applied Physics; 31 (1992); 3045 - 3047

- JAF71 Jaffe B., Cook WR.; Piezoelectric Ceramics; Academic Press; New York (1971)
- JEL78 Jellinek H. H. G.; Degradation and Depolymerization Kinetics; Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers; Elsevier (1978); 1 - 37
- JON72 Jonker G.H.; Nature of ageing in ferroelectric ceramics; Journal of the American Ceramic Society; 55 / 1 (1972); 57 - 58
- KAM92 Kamiya T., Suzuki T., Tsurumi T., Daimon M.; Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$; Japanese Journal of Applied Physics; 31 (1992); 3058 - 3060
- KAR88 Karakaya I., Thompson W. T.; The Ag/Pd System; Alloy Phase Diagrams; 9 (1988); 237 - 243
- KAS98 Kastl H.-J.; Aufbau und Betriebnahme einer rechnergesteuerten Hochlast-Thermowaage zur Entbinderung von Keramik; Diplomarbeit; München (1998);
- KAT87 Kato J; Multilayer ceramic capacitors with copper electrode; Japanese Journal of Applied Physics: Proceedings of the 5th Meeting ferroelectric Materials and their application; 26 / 2 (1987); 90 - 92
- KAT89 Kato J; Resistance to reduction of a lead-based perovskite and its application to multilayer capacitor with copper electrode; Ferroelectrics; 95 (1989); 127 - 130
- KAT90 Kato J.; Dielectric material in lead-based perovskite and fabrication process for multilayer ceramic capacitor with copper internal electrode; Ceramic Transactions ceramic dielectrics; 8 (1990); 54 - 68
- KIM05 Kimura T., Miura Y., Fuse K.; Texture Development in Barium Titanate and PMN-PT Using Hexabarium 17-Titanate Heterotemplates; Journal of Applied Ceramic Technology; (2005); 15 - 23
- KIM06 Kim T., Kingon A.; Electrical properties of Lead Zirconate Titanate thin films with a ZrO_2 buffer layer on an electroless Ni-coated Cu-foil; Journal of the American Ceramic Society; 89 (2006); 3426 - 3430
- KIM08 Kim M-S., Jeon S., Jeong S-J., Kim I-S., Song J-S.; Effect of CuO Addition on microstructures and electromechanical properties of $0.4\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbZrO_3 - 0.35PbTiO_3 ; Electronic Materials Letters; 4 (2008); 189 - 192
- KIM94 Kim T.; Grain size effect on the dielectric and piezoelectric properties in compositions which are near the morphotropic phase boundary of Lead Zirconate Titanate based ceramics; Dissertation; Pennsylvania State University (1994);
- KIN05 Kingon A. I.; Lead Zirconate Titanate thin films directly on copper electrodes for ferroelectric, dielectric and piezoelectric applications; Nature Materials; 4 (2005); 233 - 237
- KIN59 Kingery W. D.; Densification during sintering in the presence of a liquid phase - I. Theory; Journal of Applied Physics; 30 (1959); 301 - 306
- KIN60 Kingery W. D.; Densification during sintering in the presence of a liquid phase - II. Experimental; Journal of Applied Physics; 30/3 (1959); 307 - 310
- KIN83 Kingon A. I., Clark J. B.; Sintering of PZT Ceramics: II Effect of PbO content on densification kinetics; Journal of the American Ceramic Society; 66/4 (1983); 256-260
- KRO56 Kröger F. A.; The chemistry of imperfect crystals; North-Holland Publishing Company; (1964)
- LAN03 Lange U.; Einfluss der Korngröße auf die morphotrope Phasengrenze in Sol-Gel abgeleiteten Nd-dotierten PZT-Keramiken; Dissertation; Würzburg (2003)
- LAU02 Laurent M.; Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Keramik und Elektroden beim Kosintern von PZT-Vielschichtaktoren mit Ag/Pd Innenelektroden; Dissertation; Karlsruhe (2002)

- LAY68 Lay K. W.; Grain Growth in $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Presence of Liquide Phase; Journal of the American Ceramic Society; 51 (1968); 373 - 376
- LEE84 Lee T. V., Beck S. R.; A New Integral Approximation Formula for Kinetic Analysis of nonisothermal TGA Data; AIChE Journal; 30 (1984); 517 - 519
- LEE96 Lee H.-Y., Freer R.; The mechanism of abnormal grain growth in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics; Journal of Applied Physics; 81 (1996); 376 - 382
- LIU08 Lee S., Randal C., Liu Z.-K.; Comprehensive linkage of defect and phase equilibria through ferroelectric transition behaviour in BaTiO_3 based dielectrics: Part 1 Defect energies under ambient airconditions; Journal of the American Ceramic Society; 91 / 6 (2008); 1748 - 1752
- LOM03 Lombardo S. J., Feng Z. C.; Determination of the minimum time for Binder removal and optimum geometry for three-dimensional porous green Bodies; Journal of the American Ceramic Society; 86/12 (2003); 2087 - 2092
- LUB00 Lubitz K.; Properties and reliability of large PZT multilayer stack actuators; Proceedings of the 7th International Conference on actuators, Actuator 2000; (2000); 58 - 61
- MAS89 Masia S., Calvert P.; Effect of oxides on binder burnout during ceramic processing; Journal of Materials Science; 24 (1989); 1907 - 1912
- MIT90 Nagayama H., Ushida Y.; Geschichtete Keramikanordnung und Verfahren zur Herstellung; Deutsche Patentschrift; DE584842 (1990)
- MOO94 Moos R.; Donatordotierungen im Strontiumtitanat: elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung; Dissertation; Karlsruhe (1994); 6 - 16
- MUR84 Murray J. L.; Calculations of stable and metastable equilibrium diagrams of Ag-Cu and Cd-Zn Systems; Metallurgical and Materials Transactions A; 15 / 2 (1984); 261-268
- NAG91 Nagata K.; Properties of piezoelectric ceramics sintered in reducing atmosphere; Japanese Journal of Applied Physics; 30 / 9b (1991); 2224 - 2227
- NYB10 Börse; Rohstoffpreise von der New Yorker Börse über: www.finanzen.net/rohstoffe; New York (2010)
- OKA00 Okamoto H.; Phasediagramm of Cu-Pb; Journal of Phase Equilibria; 14 (5) (1993)
- PET76 Petzow G.; Flüssigphasensintern, Verdichtung und Gefügeausbildung; Zeitschrift für Metallkunde; 67 (1976); 579 - 590
- PIL94 Pilgrim S. M.; Fabrication and characterization of PZT multilayer actuators; Ferroelectrics; 160 (1994); 305 - 316
- RAN02 Randall C. A., Baker A., Fabg Y., Shrout T.; Cofired Multilayered Piezoelectric Ceramic Materials with base metal electrodes; United States Patent; US2002/0079622 (2002)
- RAN05 Randall C. A., Kelnberger A., Yang G. Y., Eitel R. E., Shrout T. R.; High strain piezoelectric multilayer actuators; Journal of Electroceramics; 14; Springer Science + Business Media; (2005); 177 - 191
- RAN08 Lee S., Randall C.A., Liu Z.-K.; Comprehensive linkage of defect and phase equilibria through ferroelectric transition behaviour in BaTiO_3 based dielectrics: Part 2 Defect modeling under low oxygen partial pressure conditions; Journal of the American Ceramic Society; 91/6 (2008); 1753 - 1761
- RAN98 Randall C. A., Kim N., Kucera J.-P., Cao W., Shrout T. R.; Intrinsic and extrinsic size effects in fine grained morphotropic phase-boundary of Lead Zirconate Titanate based ceramics; Journal of the American Ceramic Society; 81 / 3 (1998); 677 - 688

- REA62 Readhead R. A.; Thermal Desorption of gases; Vacuum; 12 (1962); 203 - 211
- RIC07 Richter T., Denneler S., Schuh C., Suvaci E., Moos R.; Grain oriented PMN-PT and PMN-PZT; 10th International Conference and exhibition of European Ceramic Society; Berlin (2007)
- RIC08 Richter T.; Piezoelektrische Einkristalle und texturierte Piezokeramik im System Pb(MgNb)O₃-PbTiO₃-PbZrO₃; Dissertation; Bayreuth (2008)
- RIC09 Richter T., Denneler S., Schuh C., Suvaci E., Moos R.; Textured PMN-PT and PMN-PZT; Journal of American Ceramic Society; 91/3 (2008); 929 - 933
- ROß85 Roßner W.; Sinterverhalten und elektrische Eigenschaften von Neodym dotierter Bleizirkonat-Titanat-Keramik, hergestellt nach dem Mixed-Oxide-Verfahren; Dissertation; Erlangen (1985); 2 - 33
- RUS95 Ruschmeyer K.; Piezokeramik - Grundlagen, Werkstoffe und Applikationen; expert Verlag; (1995)
- SAT93 Uchikoba F., Sato S., Hirakata K., Kosaka Y., Sawamura K.; processing and characterization of copper internal electrode multilayer capacitors; Ceramic Transactions; 32 (1993); 101 - 110
- SCH00 Schuh C. Lubitz K., Steinkopff T., Wolff A.; Piezoelectric Materials in Advances in Science, technology and Applications, ed. by C. Galassi et al. (Kluwer Academic, Dordrecht, 2000); 391-399
- SCH02 Schuh C.; Stellantrieb, Ventil sowie Verfahren zum Herstellen eines Stellantriebs; Offenlegungsschrift; DE10035168 (2002)
- SCH76 Schaffrin C.; Oxygen Diffusion in BaTiO₃ Ceramics; Physica status solidi (a); 35 (1976); 79 - 88
- SCH84 Schmelz H., Thomann H.; Zwillingswachstum in BaTiO₃-Keramik; cfi Bericht DKG; 4/5-84 (1984); 199 - 205
- SCH88 Schulze W., Ogino K.; Review of literature on ageing of dielectrics; Ferroelectrics; 87 (1988); 361 - 377
- SHE02 Shende R. V., Lombardo S. J.; Determination of Binder Decomposition kinetics for specifying heating parameters in binder burnout cycles; Journal of the American Ceramic Society; 85 (2002); 780 - 786
- SON03 Song T-H., Randall C.; Copper cofired X7R dielectrics and multilayer capacitors based on zinc molybdate fluxed barium Titanate Ceramic; Journal of the European Ceramic Society; 10 (2003); 39 - 46
- SON74 Sonin A. S., Strukow B. A.; Einführung in die Ferroelektrizität; Vieweg Verlag; (1974)
- SU06 Lee W-H., Su C-Y., Lee Y., Yang J., PinLin S.; Effect of inner electrode on reliability of ZnMgTiO₃ based multilayer ceramic capacitor; Japanese Journal of Applied Physics; 45 (2006); 5859- 5864
- SUV00 Suvaci E., Messing G. L.; Critical factors in the templated grain growth of textured reaction bonded alumina; Journal of the American Ceramic Society; 83 (2000); 2041 - 2048
- TAK08 Takayama Y., Donnelly, Randall CA; Piezoelectric Actuators in Cu Inner electrode; Application of Ferroelectrics; ISAF 2008; (2008); 1 - 4
- TAK83 Takahashi S., Ochi A., Yonezawa M., Yano T., Hamatsuki I., Fukui I.; Internal electrode piezoelectric actuator; Ferroelectrics; 50 (1983); 181 - 190
- TAN97 Tandon R. P.; Low temperature sintering of PZT ceramics using a glass additive; Ferroelectrics; 196 (1997); 117 - 120

- TDK06 Iezumi K., Tsukada T., Inoue M., Yamazaki J., Nanao M., Furukawa M., Sakamoto H., Sakamoto N.; Piezoelectric ceramic composition, production method thereof, piezoelectric element and fabrication method thereof; United States Patent; US20060202152 (2006)
- TSU00 Tsur Y., Adair J., Randall C.-A.; Improving the oxidation resistance of base metal powders; Japanese Journal of Applied Physics; 39 (2000); 6004 - 6007
- UCH93 Uchikoba F., Sato S., Hirakata K., Takahashi T., Kosaka Y., Sawamura K.; Binder burnout an sintering Process of copper internal Electrode Multilayer capacitors; Advanced Materials; 14 B (1993); 1707 - 1710
- VIB09 Vibrit; Materialdatenblatt piezokeramische Werkstoffe- Vibrit R; Johnson Matthey; (2009)
- WAN03 Wang Z., Yao X., Zhang L.-Y.; Effect of sintering atmosphere on microwave dielectric prosperities of CuO-doped BiNbO₄; Electronic Components&Materials; 22 / 12 (2003); 7 - 9
- WAN94 Wang S. F., Dougherty J. P., Huebner W., Pepin J. G.; Silver-palladium thick film conductor; Journal of the American Ceramic Society; 77 / 12 (1994); 3051
- WAS89 Waser R.; Electrochemical Boundary conditions for resistance degradation of doped alkaline earth titanates; Journal of the American Ceramic Society; 72 / 12 (1989); 2234-2240
- WEH03 Wehr J.; Temperaturabhängige Untersuchungen zum mikroskopischen und makroskopischen Dehnungsverhalten von akzeptor und donator-dotierten PZT-Keramiken; Dissertation; Karlsruhe (2003)
- WEI00 Weitzing H.; Schadensphänomene und bruchmechanische Charakterisierung piezokeramischer Multilayeraktoren; Dissertation; Hamburg (2000);
- WER74 Wersing W.; Hystereseeigenschaften ferroelektrischer Keramiken; Berichte der deutschen Keramischen Gesellschaft; 51 / 11 (1974); 318 - 323
- WER75 Wernicke R.; Die Diffusion von Sauerstoffleerstellen und die Kinetik von Fehlordnungprozessen in BaTiO₃ und SrTiO₃; Dissertation; Aachen (1975);
- WER88 Wersing W., Wahl H., Schnöller M.; PZT-Based multilayer piezoelectric ceramics with AgPd internal electrodes; Ferroelectrics; 87 (1988); 271 - 294
- WIN05 Winacker-Küchler; Chemische Technik: Prozesse und Produkte; Wiley-VCH; (2005);
- WIN10 Winter M.; WebElements: the periodic table on the web (<http://www.webelements.com>); The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK; (2010)
- XU91 Xu Y.; Ferroelectric Materials and their applications; Elsevier Science Publishers; (1991)
- YAM92 Yamanaka S., Maruyama G., Ueyama T.; The Thermal Decomposition of Polyvinylbutyral/PLZT, PMN Dielectric Powder Composite; Journal of the Ceramic Society of Japan; 100 (1992); 651
- YOS06 Kimura T., Yoshida Y.; Origin of texture development in Barium Bismuth Titanate prepared by the Templated Grain Growth Method; Journal of the American Ceramic Society; 89 (2006); 869 - 847
- YUN09 Yun J. W., Lombardo S. J.; Determination of the rapid heating cycle for binder removal from open pore green ceramic components; Advances in Applied Ceramics; 108 (2009); 92 - 107
- ZIE01 Ziegler J.; Vorlesung, Keramische Werkstoffe; Wintersemester 2001; Bayreuth (2001)

Danksagung

Mein großer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Ralf Moos für die Unterstützung und die Betreuung während meiner Arbeit. Er hat durch die Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung und bei der Verfassung des Manuskripts maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Rossner danke ich für die Überlassung des Themas, die hilfreichen Diskussionen und für die fachliche Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen in den Labors der Siemens AG in München.

Herrn Dr. rer. nat. Dipl.-Ing. Carsten Schuh danke ich für die Aufnahme und Unterstützung in der Arbeitsgruppe piezoelektrische Bauelemente sowie für seine hilfreichen Ratschläge.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Kollegen Dr. Katrin Benkert, Dr. Roman Karmazin, Thomas Berthold und Jürgen Zimmermann für die Unterstützung bei der Durchführung von Analysen und für die gemeinsamen Diskussionen der Ergebnisse.

Ein Dank geht an meine beiden Diplomanden Nico Blumberg und Frank Richter sowie an alle Praktikanten, die mich tatkräftig bei der Bearbeitung der wissenschaftlichen Fragestellungen und im Tagesgeschäft unterstützt haben.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Kollegen und Mitdoktoranden Francois Bamière, Robert Bathelt, Hermann Bödinger, Anett Hebold, Dr. Thomas Richter, Thomas Soller, Dr. Thorsten Steinkopff, Lena Vedmedenko und Andreas Wolff für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

