

**Bericht zur Projektübung<sup>1</sup>**  
**„Mineralogie im Alltag“**  
**„Piezoelektrischer Effekt“**

HANNES KRÜGER

Betreut durch:  
MICHAEL WENDSCHUH-JOSTIES  
und R. X. FISCHER

<sup>1</sup>VAK 05-665, Wintersemester 1999/2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>2</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Geschichtliches</b>	<b>3</b>
<b>3 Der piezoelektrische Effekt im Alltag</b>	<b>3</b>
<b>4 Theorie</b>	<b>4</b>
4.1 Polarisierung dielektrischer Stoffe . . . . .	4
4.2 Spontane Polarisierung . . . . .	4
4.3 Pyroelektrischer Effekt . . . . .	4
4.4 Ferroelektrizität . . . . .	5
4.5 Piezoelektrischer Effekt . . . . .	5
4.6 Kristalle - Domänen - Keramiken . . . . .	5
4.7 Die Perowskitstruktur . . . . .	8
<b>5 Praktische Arbeiten</b>	<b>8</b>
5.1 Synthesen von Bariumtitanat . . . . .	8
5.1.1 Feststoffsynthese (Probe 1) . . . . .	8
5.1.2 Kristallzüchtung aus Soda- Pottascheschmelzfluß (Flux 1)	11
5.1.3 Synthese und Kristallzüchtung aus Soda- Pottascheschmelz- fluß (Flux 2) . . . . .	11
5.2 Analyse eines Schlagzünders aus einem Feuerzeug . . . . .	12
<b>Literatur</b>	<b>16</b>

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich folgenden Personen besonders danken. Michael Wendschuh-Josties und Reinhard X. Fischer für die Betreuung des Projektkurses, sowie Michael Zuther für die Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalyse der Piezokeramik aus dem Feuerzeug.

# 1 Einleitung

Im Rahmen unserer Projektübung erfolgte zunächst eine Sammlung geeigneter Themen zur „Mineralogie im Alltag“. Aus einer recht umfangreichen Zusammenstellung wurden nun Themen ausgesucht, wobei ich das Thema „piezoelektrischer Effekt“ wählte, da es meinen Interessen am meisten entsprach.

Die Projektübung ist in einen theoretischen und einen praktischen Teil gegliedert. Im praktischen Teil sollte Bariumtitanat synthetisiert werden, wobei ich versuchen wollte möglichst große Kristalle zu erhalten. Bariumtitanat kristallisiert in seiner kubischen Modifikation in der Perowskitstruktur. Die piezoelektrische tetragonale Phase ist dieser Struktur sehr ähnlich.

Ein weiterer Punkt in der Praktischen Arbeit sollte die Analyse eines Piezozünders aus einem Feuerzeug sein.

# 2 Geschichtliches

**1756** AEPINUS entdeckt den pyroelektrischen Effekt am Turmalin

**1880** Die Gebrüder Curie weisen den piezoelektrischen Effekt nach.

**1881** Die Gebrüder Curie weisen den inversen piezoelektrischen Effekt nach.

**1954** Max Born findet eine prinzipielle Lösung für den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und den piezoelektrischen Konstanten.

# 3 Der piezoelektrische Effekt im Alltag

Am weitesten verbreitet ist die Anwendung des piezoelektrischen Effektes sicherlich in der Quarzuhr. Jede Uhr die nicht über ein mechanisches Uhrwerk verfügt erhält ihre „Zeitbasis“ durch einen schwingenden Quarzkristall. Eine ebenfalls weite Verbreitung finden wir bei sogenannten „Piezozündern“, die einen Hochspannungszündfunken erzeugen (z.B.: Feuerzeuge, Gaszünder, etc.). Auch in vielen Lautsprechern (besonders „Piepser“), Mikrofonen und Tonabnehmern von Plattenspielern sind piezoelektrische Materialien am Werk. Vielfach wird die Piezotechnik auch in Tintenstrahldruckern verwendet. In der Ultraschalltechnik sind piezoelektrische Materialien unverzichtbar. So benutzt die medizinische Ultraschalldiagnose den piezoelektrischen Effekt genauso wie die militärische Sonarortung. Weitere Einsatzgebiete von Piezoaktoren sind in der Optik und der Feinwerktechnik zu finden.

## **4 Theorie**

### **4.1 Polarisierung dielektrischer Stoffe**

Dielektrika sind Isolatoren, in denen ein äußeres elektrisches Feld Ladungsverchiebungen hervorruft. Durch diese Verschiebungen entstehen Dipole. Diesen Vorgang bezeichnet man als Polarisierung. Drei Mechanismen im Dielektrikum können für die Polarisierung verantwortlich sein. 1. Deformation der Elektronenhülle von Atomen, 2. Verschiebung von Ionen und 3. Orientierung vorhandener molekularer Dipole.

### **4.2 Spontane Polarisierung**

Von spontaner Polarisierung wird gesprochen, wenn in einem Kristall eine Polarisierung vorliegt, ohne daß äußerliche Einflüsse dafür verantwortlich sind. Sie ist bedingt durch die Kristallstruktur und kann nur in Kristallklassen mit einer einzigartigen polaren Richtung auftreten. Somit scheiden alle Kristallklassen des kubischen Systems aus, sowie alle Kristallklassen, die ein Symmetriezentrum besitzen. Von den 32 Kristallklassen sind 10 sogenannte polare oder auch pyroelektrische Kristallklassen (siehe Tabelle 1). Makroskopisch kann man diese Polarisierung aber nicht einfach beobachten, da geladene Teilchen (aus der Luft z.B. Staub) adsorbiert werden und so einen Ladungsausgleich verursachen.

### **4.3 Pyroelektrischer Effekt**

Der pyroelektrische Effekt wird durch eine Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung hervorgerufen. Durch schnelle Temperaturwechsel läßt sich die Polarisierung dann auch beobachten (z.B. durch Adsorption verschieden geladener und gefärbter Partikel). Eine Temperaturänderung von 1K kann eine Änderung des (von der Polarisierung verursachten) elektrischen Feldes von bis zu  $10^5 \text{ Vm}^{-1}$  (Maximalwerte extremer Stoffe) hervorgerufen. Damit eignen sich einige pyroelektrische Kristalle hervorragend zur Verwendung in thermoelektrischen Meßgeräten. Häufige Anwendung finden sie auch in Detektoren für Wärmestrahlung. Der pyroelektrische Effekt kann durch den piezoelektrischen Effekt (siehe dort) überlagert werden, da durch Temperaturschwankungen Volumenänderungen auftreten, die wiederum eine mechanische Spannung nach sich ziehen. Man spricht dann von sekundärem pyroelektrischen Effekt

## 4.4 Ferroelektrizität

Das Phänomen der Ferroelektrizität läßt sich beschreiben als eine Umkehrbarkeit der spontanen Polarisierung durch ein äußerliches elektrisches Feld. Die Darstellung der Polarisierung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld beschreibt eine Hystereseschleife (Abb.1). Die Bezeichnung Ferroelektrizität beruht auf der phänomenologischen Analogie zum Ferromagnetismus. Da Ferroelektrizität eine spontane Polarisierung voraussetzt, sind ferroelektrische Kristalle immer auch pyroelektrisch. Umgekehrt können Pyroelektrika ferroelektrisch sein, müssen es aber nicht. Ferroelektrika besitzen häufig eine paraelektrische Phase (höherer Symmetrie) im Bereich höherer Temperaturen. Die Temperatur des Phasenüberganges von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase nennt man ferroelektrische Curie Temperatur.

## 4.5 Piezoelektrischer Effekt

Der piezoelektrische Effekt beruht darauf, daß mechanische Spannungszustände eine Polarisierung eines Kristalls hervorrufen können (direkter piezoelektrischer Effekt). Umgekehrt können elektrische Felder auch einen Spannungszustand und somit eine Deformation eines Kristalls auslösen (reziproker oder inverser piezoelektrischer Effekt). Diese Effekte treten nur in Ionenkristallen der Kristallklassen ohne Symmetriezentrum auf (siehe Tabelle 2). Man unterscheidet weiterhin noch den longitudinalen Effekt, bei dem eine Polarisierung in Richtung eines aufgetragenen Druckes erfolgt und den transversalen Effekt, bei dem die Polarisierung senkrecht zur Richtung des Druckes erfolgt (Abb.2).

## 4.6 Kristalle - Domänen - Keramiken

Beim Übergang aus einer paraelektrischen in eine ferroelektrische Phase erfolgt die Ausrichtung der polaren Richtung nicht einheitlich. Das Bariumtitanat erfährt bei diesem Übergang (kubisch → tetragonal) eine Verlängerung einer der kristallographischen Achsen. Dafür gibt es drei mögliche Richtungen. Der Kristall „zerfällt“ dabei in Bereiche gleicher Polarisierung (Domänen). An polierten Kristallen können diese Domänen durch Ätzverfahren sichtbar gemacht werden (Abb.3). Solche Kristalle besitzen (wenn keine Vorzugsrichtung herrscht) keine pyro- oder piezoelektrischen Eigenschaften. Erst eine Polung kann diese Effekte zur Geltung bringen. Bei der Polung wird die Ferroelektrizität ausgenutzt und durch ein äußeres starkes elektrisches Feld die Polarisierung in einer Richtung erzwungen. Auf diesem Wege können auch Keramiken gepolt werden. Die regellos angeordneten Kristallite der Keramik werden in einer Hauptrichtung gepolt. Eine so gepolte Keramik erreicht zwar nicht die Eigenschaften eines Eindomänen-Einkristalls

Tabelle 1: Die 10 polaren Kristallklassen

<i>Kristallsystem</i>	<i>Kristallklassen</i>	<i>Richtung der spontanen Polarisation</i>
triklin	1	Jede Richtung
monoklin	m	⊥ zur b-Achse (in der Spiegelebene)
	2	zur b-Achse (   zur zweizähligen Drehachse)
orthorhombisch	mm2	zur c-Achse
trigonal	3, 3m	
tetragonal	4, 4m	
hexagonal	6, 6m	

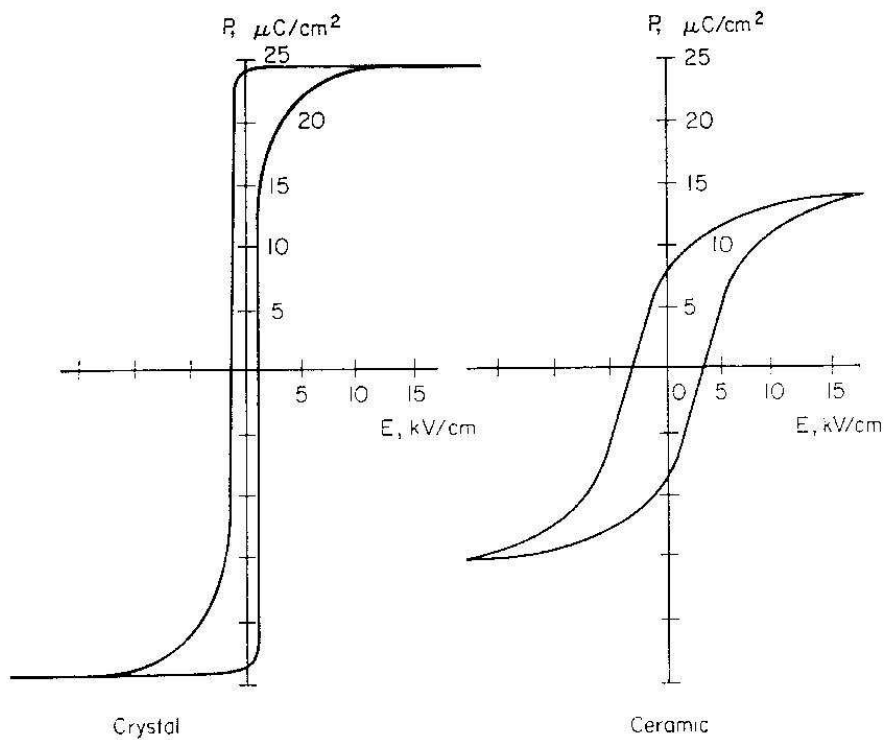


Abbildung 1: Ferroelektrische Hystereseschleifen für BaTiO<sub>3</sub> Kristall (100) und hochleistungs BaTiO<sub>3</sub> Keramik [3]

Tabelle 2: Die 10 piezoelektrische Kristallklassen

<i>Kristallsystem</i>	<i>Kristallklassen</i>
triklin	1
monoklin	2, m
orthorhombisch	222, mm2
trigonal	3, 32, 3m
tetragonal	4, 4, 422, 4mm, 42m
hexagonal	6, 6, 622, 6mm, 6m2
kubisch	23, 43m

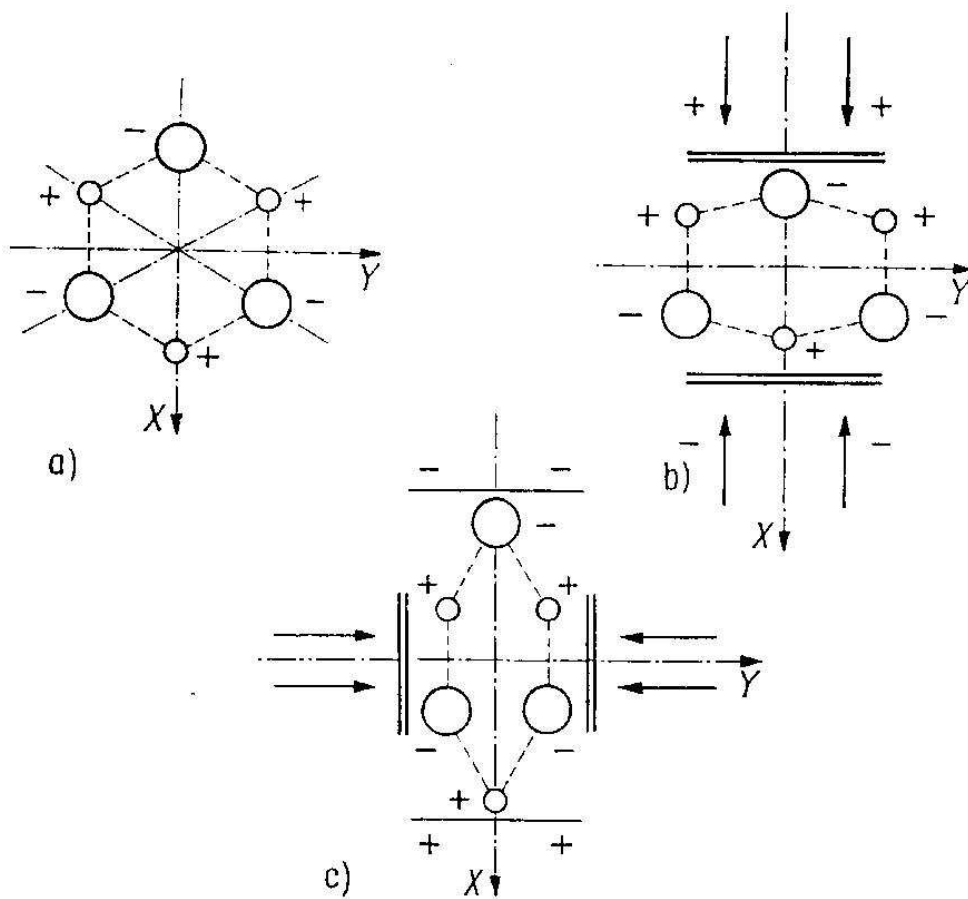


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Quarzstruktur (Projektion auf die (0001)-Ebene) a) Normalzustand b) Longitudinaler piezoelektrischer Effekt c) Transversaler piezoelektrischer Effekt [4]

(Abb.1), aber dafür gibt es andere wichtige Vorteile. Piezoelektrische Bauteile können in beliebigen Formen hergestellt werden. Auch ist die Herstellung von gepolten Keramiken einfacher und billiger als die Züchtung relativ großer Einkristalle.

## 4.7 Die Perowskitstruktur

Verbindungen des Perowskitstrukturtyps (Abb.4) besitzen die chemische Formel  $ABX_3$ , wobei es sich bei den A-Kationen um relativ große Ionen handelt. Die Perowskitstruktur hat kubische Symmetrie. Die A-Kationen besetzen die Eckpositionen des Würfels. Die X-Ionen befinden sich flächenzentral, das B-Kation im Zentrum der Elementarzelle. Die A- und X-Ionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der ein Viertel der Oktaederlücken mit B besetzt ist. Im piezoelektrischen (tetragonalen) Bariumtitanat ist das Sauerstoffoktaeder leicht verschoben.

# 5 Praktische Arbeiten

Als praktische Arbeit zum Thema sollte die Synthese von Bariumtitanat durchgeführt werden. Ziel war es, möglichst große Kristalle, dieser im Perowskitstrukturtyp kristallisierenden Verbindung herzustellen. Erwünscht waren Kristalle des tetragonalen  $BaTiO_3$ , da dieses piezoelektrische Eigenschaften aufweist.

## 5.1 Synthesen von Bariumtitanat

### 5.1.1 Feststoffsynthese (Probe 1)

Ziel dieses ersten Versuches war es, Bariumtitanat zu synthetisieren. Zunächst wurde ein Preßling aus Bariumcarbonat und Titandioxid hergestellt. Das theoretische Gewichtsverhältnis beträgt ( $BaCO_3:TiO_2$ ) 2.47:1.

Einwaage $BaCO_3$ :	2.1361g
Einwaage $TiO_2$ :	0.8641g
Preßdruck:	$8 \cdot 10^4 N$
Aufheiz- und Haltezeit:	18.5h
Abkühlzeit :	ungeregelt

Dieser Preßling wurde in einem unprogrammierbaren (Heraeus) Ofen bei  $1000^\circ C$  getempert. Der getemperte Preßling wurde pulverisiert und im Röntgendiffraktometer gemessen (Abb.5). Die Auswertung ergab, daß es sich zum Großteil um tetragonales  $BaTiO_3$  handelte, mit einem kleinen Anteil von orthorhombischen  $Ba_2TiO_4$ .



Abbildung 3: Sichtbare Domänenstruktur eines BaTiO<sub>3</sub> Gefüges durch Ätzung der polierten Oberfläche [3]

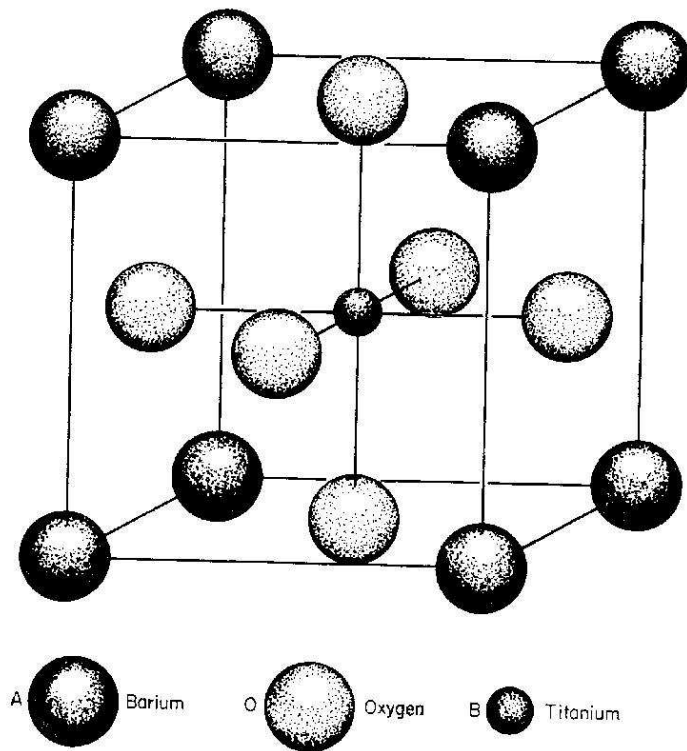


Abbildung 4: Die Perowskitstruktur [3]

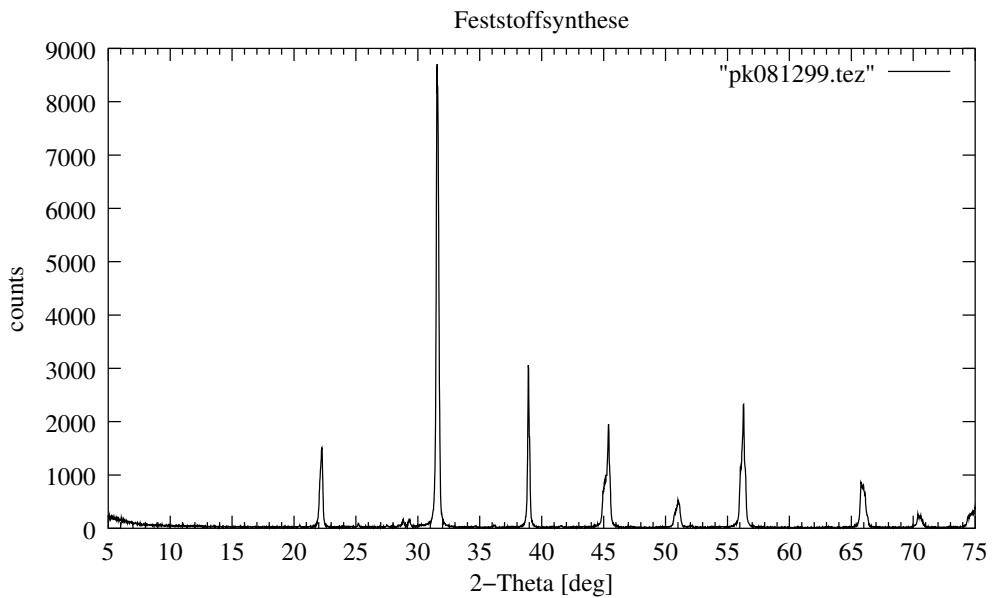


Abbildung 5: XRD Diagramm Feststoffsynthese

### 5.1.2 Kristallzüchtung aus Soda- Pottascheschmelzflu (Flux 1)

Nun sollte versucht werden makroskopisch erkennbare Kristalle entstehen zu lassen. Dazu wurde das Bariumtitanat in einem Flußmittel gelöst und dann auskristallisiert. Als Flußmittel wurde eine 1:1 (Gewichtsverhältnis) Mischung aus Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat verwendet. Es wurden etwa 1g BaTiO<sub>3</sub> (aus Feststoffsynthese - Probe1) in 10g Flußmittel verwendet. Diese Mischung wurde im offenen Sinterkorundtigel in einem Heraeus-Ofen bei 1000°C aufgeschmolzen.

Einwaage Natriumkarbonat:	5.001g
Einwaage Kaliumkarbonat:	5.001g
Einwaage Bariumtitanat:	0.996g
Aufheiz- und Haltezeit:	22h
Abkühlzeit:	ungeregelt

Die Flußmittelreste wurden mit verdünnter Salzsäure aufgelöst. Die entstandenen gelblichen Kristalle hatten einen kubischenb Habitus mit einer Kantenlänge von bis zu ca. 50µm. Sie wurden pulverisiert und rntgendiffraktometrisch (Abb.6) untersucht, wobei das Pulver auf einen Objektträger (Glas) aufgeschlämmt wurde. Die Analyse ergab, daß es sich um tetragonales BaTiO<sub>3</sub> handelte.

### 5.1.3 Synthese und Kristallzüchtung aus Soda- Pottascheschmelzflu (Flux 2)

Durch längere Abkühlzeit sollten diesmal größere Kristalle entstehen. Wie bei der Synthese Flux 1 wurden die Flußmittel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in gleichen Anteilen benutzt. Nur wurde dieser Mischung kein BaTiO<sub>3</sub>, sonder BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> beigegeben. Diesmal wurde die Probe in einem abgedeckten Sinterkorundtigel in einem Ofen, dessen zeitlicher Temperaturverlauf programmierbar ist, getempert. Die Abkühlzeit wurde stark verlängert.

Einwaage Natriumkarbonat:	5.06g
Einwaage Kaliumkarbonat:	5.06g
Einwaage Bariumkarbonat:	2.1361g
Einwaage Titandioxid:	0.8641g
Einwaage Mischung (BaCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ):	1.002g
Aufheizen (RT bis 1000°C):	5h
Haltezeit (1000°C):	10h
Abkühlzeit (1000-500°C):	83h
Abkühlzeit (500-100°C):	4h

Auch hier wurden nun die entstandenen Kristalle mit verdünnter Salzsäure aus den Flumittelresten geholt. Sie hatten gleiche gelbliche Farbe und waren deutlich größer (bis zu 1mm). Zwei Einkristalle wurde auf Glasfäden montiert (HK1, HK2) und mit der Justierungskamera eines Einkristalldiffraktometers photogra-

phiert (Abb.8,9,10). Die Pulveranalyse (Abb.7) bestätigte, daß es sich auch bei diesen Kristallen um  $\text{BaTiO}_3$  (tetragonal) handelte.

## **5.2 Analyse eines Schlagzünders aus einem Feuerzeug**

Das keramische Element eines Piezozünders aus einem handelsüblichen Feuerzeug wurde pulverisiert und mit dem Diffraktometer gemessen (Abb.11). Da vermutet wurde, daß es sich um eine PZT-Keramik (Blei Zirkon Titanat) handeln könnte, diese aber isostrukturell zu Bariumtitanat ist und deshalb mit Röntgenbeugungsverfahren schwerlich von diesem zu unterscheiden ist, wurde noch eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt, die diese Vermutung bestätigte. Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde freundlicherweise von Michael Zuther durchgeführt (siehe auch Danksagung). Neben Titan (ca.5%  $\text{TiO}_2$ ), Blei (ca.24% Pb) und Zirkon (ca.5% Zr) wurden auch noch Spuren von Strontium (ca.0.5% Sr) und Antimon (ca.0.1% Sb) gefunden.

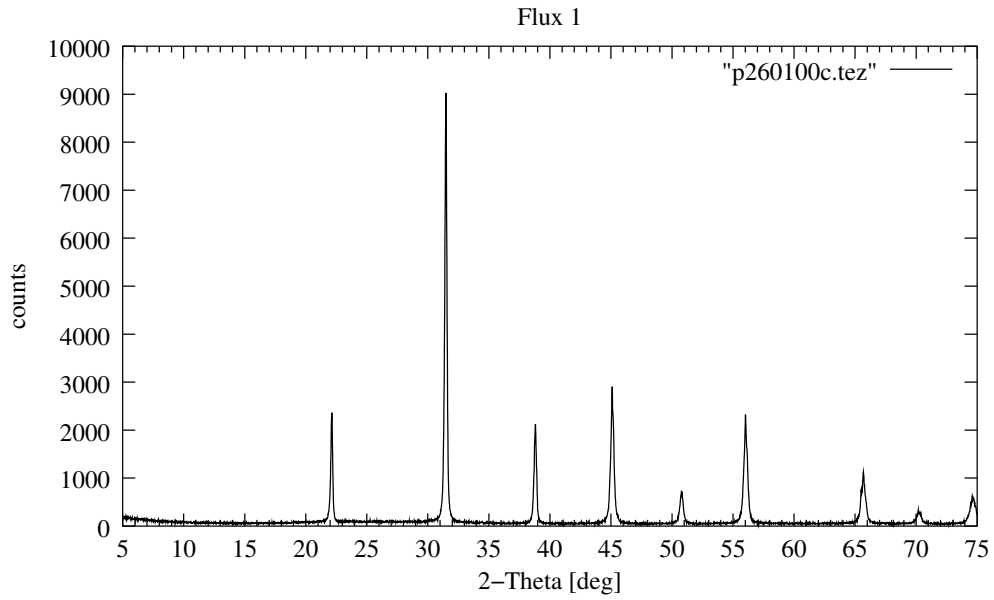


Abbildung 6: XRD Diagramm Flux 1

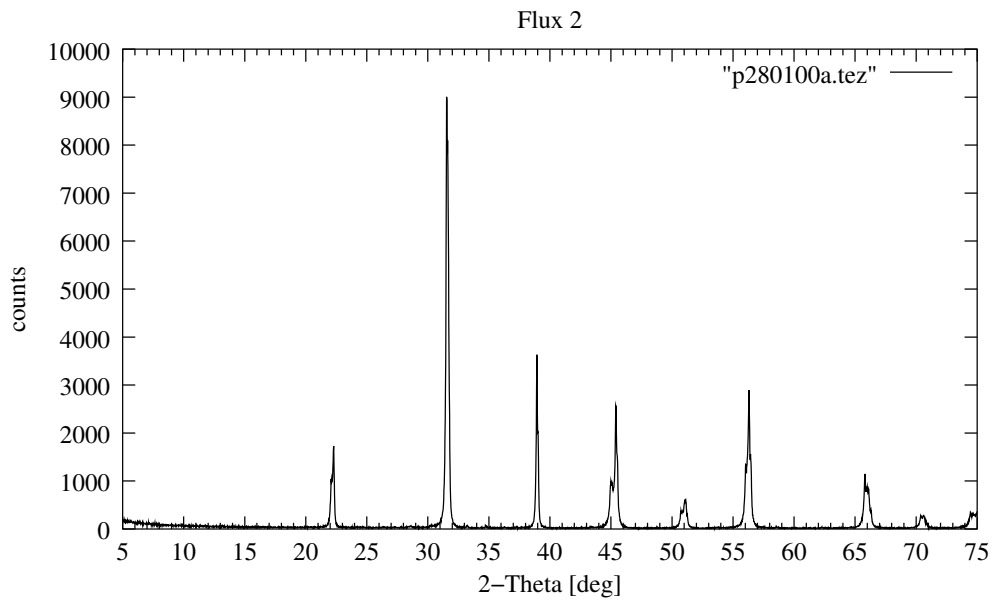


Abbildung 7: XRD Diagramm Flux 2



Abbildung 8: BaTiO<sub>3</sub>-Kristall (HK2) Aus Flux 2 Synthese



Abbildung 9: BaTiO<sub>3</sub>-Kristall (HK2) Aus Flux 2 Synthese



Abbildung 10: BaTiO<sub>3</sub>-Kristall (HK2) Aus Flux 2 Synthese

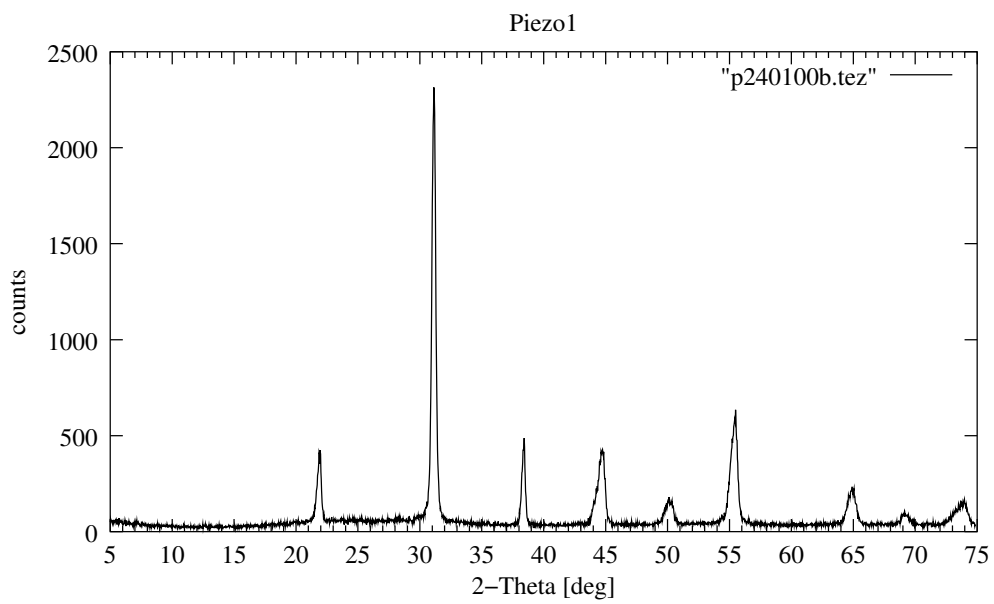


Abbildung 11: XRD Diagramm Piezokeramik

## Literatur

- [1] H. Blattner, W. Känzig, and W. Merz. Herstellung und Untersuchung von BaTiO<sub>3</sub> Einkristallen. *Helv. Phys. Acta*, 22:35–65, 1949.
- [2] A. Haug. *Theoretische Festkörperphysik Band 1*. Franz Deuticke, Wien, 1964.
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, 1971.
- [4] W. Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, 1998.
- [5] W. Kleber, K. Meyer, and W. Schoenborn. *Einführung in die Kristallphysik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1968.
- [6] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, Stuttgart, 1989.
- [7] C. Z. Rosen, B. V. Hiremath, and R. Newnham. *Piezoelectricity*. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [8] J. P. Shields. *Basic piezoelectricity*. Howard W. Sams & Co, Indianapolis, 1966.
- [9] G. W. Taylor et al. *Piezoelectricity*. Gordon and Breach, New York, 1985.
- [10] J. Tichy and G. Gautschi. *Piezoelektrische Meßtechnik*. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [11] H. Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [12] J. Wagner. Leise klickt das Feuerzeug oder Piezoelektrizität und was daraus wurde!  
[http://www.innomic.de/html/deutsch/Schwingungsmessung\\_Anwender/leise.htm](http://www.innomic.de/html/deutsch/Schwingungsmessung_Anwender/leise.htm), 1993.