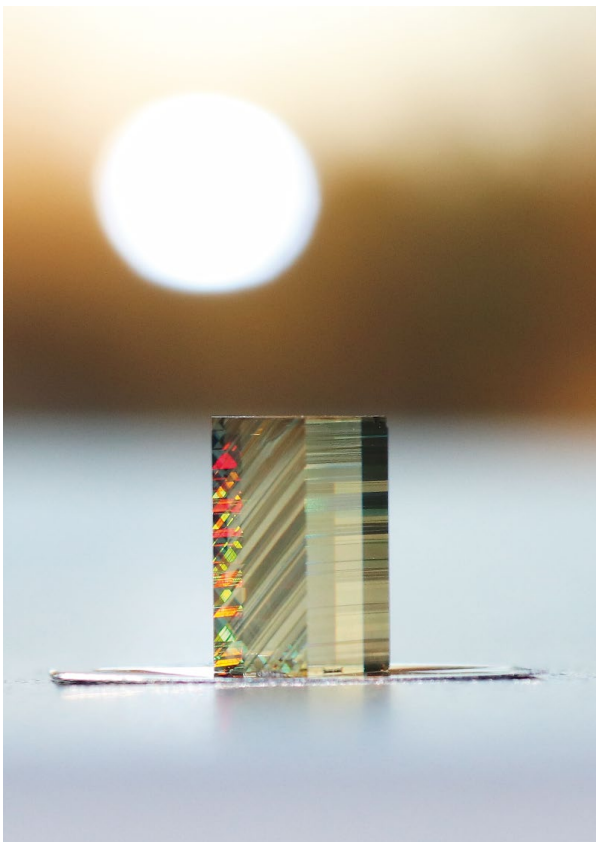


## Design keramischer Piezo- und Ferroelektrika durch Versetzungen

# Der innovative Fehler im Kristall

MARION HÖFLING | LUKAS PORZ | JÜRGEN RÖDEL



**Bariumtitanat-Einkristall im Ausgangszustand, vor dem gezielten Einbringen von Versetzungen in dessen Kristallgitter.**

*Obwohl sie eigentlich Isolatoren sind, können keramische Materialien elektrisch leitend gemacht werden. Sie können auch ferro- und piezoelektrische Eigenschaften besitzen, die über gezielt ins Kristallgitter eingebrachte Versetzungsfehler designt werden können. Mit solchen neuen Methoden will die Materialforschung neue, nichttoxische Piezoelektrika für den Weltmarkt entwickeln – und andere innovative Materialien.*

Elektrokeramiken sind heute in vielen technischen Bereichen unverzichtbar. Das gilt insbesondere für Piezo- und Ferroelektrika, immerhin erreichten Piezoelektrika mit einem weltweiten Jahresumsatz von 9,6 Milliarden US-Dollar über 22% Marktanteil im Bereich Elektrokeramiken im Jahr 2016 [1]. Eingesetzt werden sie als hochpräzise Aktuatoren, Wandler und Sensoren unter anderem in der Automobilbranche, der Luftfahrt, der Medizintechnik und der Mikroelektronik. Ferroelektrika sind eine Untergruppe der Piezoelektrika, dank ihrer hohen Permittivität finden sie vor allem als Vielschichtkondensatoren Anwendung. Jährlich werden davon mehr als eine Billion Stück produziert, allein in jedem Smartphone sind über 700 solcher Kondensatoren verbaut [2]. Andere Einsatzgebiete für Piezo- und Ferroelektrika sind Hochleistungsanwendungen wie Ultraschallmotoren, Ultraschall im medizinischen Bereich und zur Reinigung, Spannungstransformation und Schweißen.

Allerdings gibt es bei den piezoelektrischen Materialien ein Problem: Der Klassenprimus mit dem stärksten Piezoeffekt ist Bleizirkonattitanat (PZT), also ein bleihaltiges Material. Um den Anteil solcher toxischen Substanzen in elektrischen und elektronischen Materialien zu reduzieren, hat die Europäische Union eine Verordnung mit dem Kürzel RoHS (Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic Equipment) eingeführt. Während dies in Europa kontrovers diskutiert wurde, haben vor allem Firmen in China und Japan durch das Bereitstellen der nötigen Forschungskapazitäten gezeigt, dass sie sich schnell auf neue Gegebenheiten einstellen können.

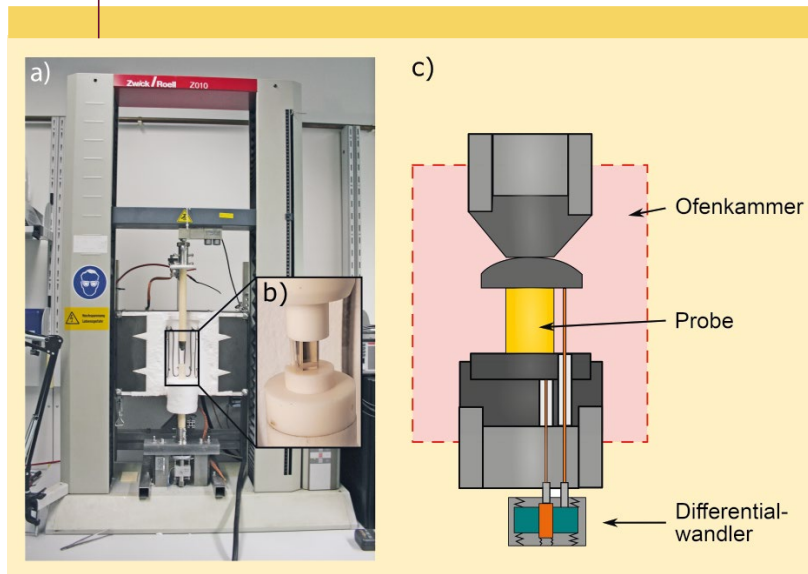
Allerdings gelang es bislang nur, Ersatz für spezielle Anwendungen zu entwickeln. Noch konnte die Materialwissenschaft kein universelles Ersatzmaterial für PZT finden. An dieser Herausforderung forscht auch unsere Gruppe an der Technischen Universität Darmstadt; dabei spielt das gezielte Einbringen von ausgedehnten Kristalldefekten in Form von Versetzungen eine zentrale Rolle.

### Materialdesign mit Kristallbaufehlern

Keramiken gehören wie Halbleiter und Metalle zu den vielen Materialien, die kristalline Gitter verschiedener Translationssymmetrien ausbilden. Das reale Material enthält allerdings Kristallbaufehler. Solche Fehler können häufig auf den Herstellungsprozess zurückgeführt werden, da dieser meist noch weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht eine bestimmte atomare Anordnung einfriert. Diese

*This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.*

## ABB. 1 | EXPERIMENT



**a) Modifizierter Lastrahmen zur plastischen Deformation von Proben. b) Foto einer eingebauten einkristallinen Keramik vor der Kompression. c) Schema des Aufbaus. Die Längenänderung der Probe wird mittels eines Differentialwandlers gemessen.**

Kristallbaufehler werden nach ihrer Dimensionalität eingeteilt: Nulldimensionale Defekte sind zum Beispiel Leerstellen, Zwischengitteratome oder Fremdatome, zu den eindimensionalen Defekten zählt unser Forschungsthema der Versetzungen (siehe „Versetzungen“ auf S. 179), zweidimensionale Defekte sind beispielsweise Grenzflächen und dreidimensionale Defekte schließlich Einschlüsse und Ausscheidungen.

Solche Kristallbaufehler geben dem Materialdesign eine breite Palette an Möglichkeiten an die Hand und bringen herausragende Materialeigenschaften hervor. Dazu gehört etwa die Festigkeit von Stahl, die Verformbarkeit von Aluminiumdosen, die Diodenkennlinie bei Halbleitern, die Leitfähigkeit in der Batterie und viele andere thermomechanische, elektrische, magnetische und optische Funktionen.

Mit der technologischen Verwertung solcher Defektstrukturen beschäftigt sich maßgeblich das an die Physik angrenzende Feld der Materialwissenschaft. Unser Forschungsfeld verwendet dazu ein breites Spektrum von Herstellungsmethoden sowie der Charakterisierung von atomaren und elektronischen Strukturen, Bestimmung des Eigenschaftsprofils, Modellierung auf allen Längen- und Zeitskalen. Die Zielsetzung ist zum einen rein erkenntnisgeleitet, zum anderen direkt an der konkreten Anwendung orientiert. Damit bildet die Materialwissenschaft eine Brücke zwischen den Naturwissenschaften Physik und Chemie sowie den Ingenieurwissenschaften wie Maschinenbau, Elektrotechnik und Medizintechnik.

Ein wichtiges Beispiel für die bedeutende Rolle von Kristallfehlern ist die plastische Verformbarkeit von Metallen. Dafür sorgen vornehmlich Versetzungen, die eine Gittertranslation kontinuierlich mit lokaler Verzerrung durch

das Bauteil schieben. Geringe Versetzungsdichten erlauben lediglich geringe plastische Verformung, während hohe Versetzungsdichten zu größerer Verformung führen können – bis sich die Versetzungsstrukturen miteinander verhaken und somit das weitere Fortkommen behindern. Im Gegensatz dazu werden die Eigenschaften von Keramiken und Halbleitern vornehmlich durch das gezielte lokale Einbringen – Dotieren – von Fremdatomen beeinflusst, etwa durch Diffusion oder Implantation. Dies kann zur Ausbildung von Ladungszonen verwendet werden.

Abgesehen von der atomaren Beschichtung dünner Filme werden keramische dicke Filme, Viellagenstrukturen und monolithische Volumenwerkstoffe überwiegend durch Sintern, also Verdichtung einer Mischung von Ausgangspulvern bei hohen Temperaturen (1000–2000 °C) hergestellt. Die anfängliche statistische Orientierung der einzelnen Körner führt zur Ausbildung eines polykristallinen Werkstoffes. Beim Abkühlen wird im Wesentlichen der thermodynamische Zustand bei der hohen Temperatur eingefroren. Im Gegensatz zu Metallen, die dank einer hohen Dichte an Versetzungen sehr gut plastisch verformbar sind, enthalten deshalb Keramiken praktisch keine Versetzungen.

Versetzungen als Defekte sind jedoch grundsätzlich attraktiv. Sie sind intrinsischer Natur, können gerichtete Eigenschaften bevorzugen, zudem sind Versetzungsstrukturen thermodynamisch viel stabiler als Komplexe, die aus Punktdefekten bestehen. Zusätzlich kann auf die Dotierung mit ressourcenkritischen oder giftigen Elementen häufig verzichtet werden, weil Versetzungen in Keramiken mit ionischer Bindung geladen sein können, was die elektrischen Eigenschaften beeinflusst. Dieser Effekt kann als intrinsische Dotierung oder ideal nachhaltige Dotierung bezeichnet werden [3].

Wenn wir in die Geschichte zurückschauen, dann finden sich bereits in den 1960er- und 1970er-Jahren wertvolle, grundlegende Arbeiten zur Versetzungsbewegung. John J. Gilman von der Brown University in Providence, Rhode Island, USA, und W. G. Johnston vom General Electric Research Laboratory in New York untersuchten zum Beispiel eine Vielzahl von Eigenschaften der Versetzungen in Lithiumfluoridkristallen [4]. Mit erstaunlich kreativen Methoden vom Luftgewehr bis zur Glaskugel, um das Material über Impuls oder Druck zu verändern, dokumentierten die beiden Pioniere der Materialwissenschaften die verschiedenen Entstehungs- und Multiplikationsmechanismen, sowie die Bewegung der Versetzungen bei hohen und niedrigen Geschwindigkeiten. Wenige Jahre später fasste R. W. Whitworth, von der Universität Birmingham, England, den Einfluss der Versetzungen auf die elektrischen Eigenschaften von Lithiumfluorid und Natriumchlorid (Kochsalz) zusammen [5].

Ende der 1970er-Jahre wurde eine bahnbrechende Arbeit vom Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie in Halle, dem heutigen Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, vorgelegt [6]. Bahnbrechend war, dass ein MgO-Einkristall *in situ* in einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) belastet wurde. Mit dem TEM ließ sich

die dadurch entstandene Rissöffnung hochaufgelöst vermessen und so die plastische Zone an der Risspitze mit entstehenden Versetzungen visualisieren und die Bruchzähigkeit des Materials genau bestimmen.

Dieses Forschungsgebiet wurde erst wieder vor etwa 20 Jahren aufgegriffen, schließlich auch von unserer Arbeitsgruppe. Zunächst wurde die plastische Verformbarkeit einer Reihe keramischer Einkristalle bei Raumtemperatur demonstriert, etwa  $\text{SrTiO}_3$  [7],  $\text{KNbO}_3$  [8],  $\text{LiF}$  und  $\text{MgO}$ . Dazu genügten zunächst relativ einfache mechanische Prüfeinrichtungen (Abbildung 1). Unser Team hat nun ein Verfahren entwickelt, das mechanisches Einprägen einsetzt, um gerichtete, geladene Strukturen zu erzielen (Abbildung 2a).

Die plastische Verformung eines Polykristalls allerdings bedarf der Betrachtung der Winkel zwischen mechanischer Belastung und Gleitebene (Abbildung 2b), um die Dehnungsinkompatibilität an den Korngrenzen zu meistern (Abbildung 2c). Deshalb ist hier immer eine plastische Verformung bei erhöhter Temperatur nötig. Das ermöglicht hohe Versetzungsdichten von  $10^{14} \text{ m}^{-2}$  und damit mittlere Abstände von unter 100 nm. Bei geschickter Ausrichtung der Versetzung kann man dadurch eine vergleichbar starke Erhöhung der Leitfähigkeit erreichen, wie sie einer Punktdefektdotierung am Löslichkeitsmaximum entspricht [3, 9].

Je nach Orientierung des elektrischen Feldes kann die Versetzungsstruktur dabei als Ladungsbarriere, aber auch als leitfähiger Pfad, eingesetzt werden. Im Folgenden beschreiben wir vor allem modellhafte Versetzungsstrukturen, die wir durch mechanisches Einprägen in Einkristallen erzeugten. Dabei unterscheiden wir die Verwendung der Keramiken als elektrischer Leiter [10], was einen elektrischen Transport über viele Einheitszellen des Kristallgitters erfor-

dert, und als Material mit elektrischer Polarisation, was auf einer Ladungsverschiebung über weniger als einer Einheitszelle basiert [11].

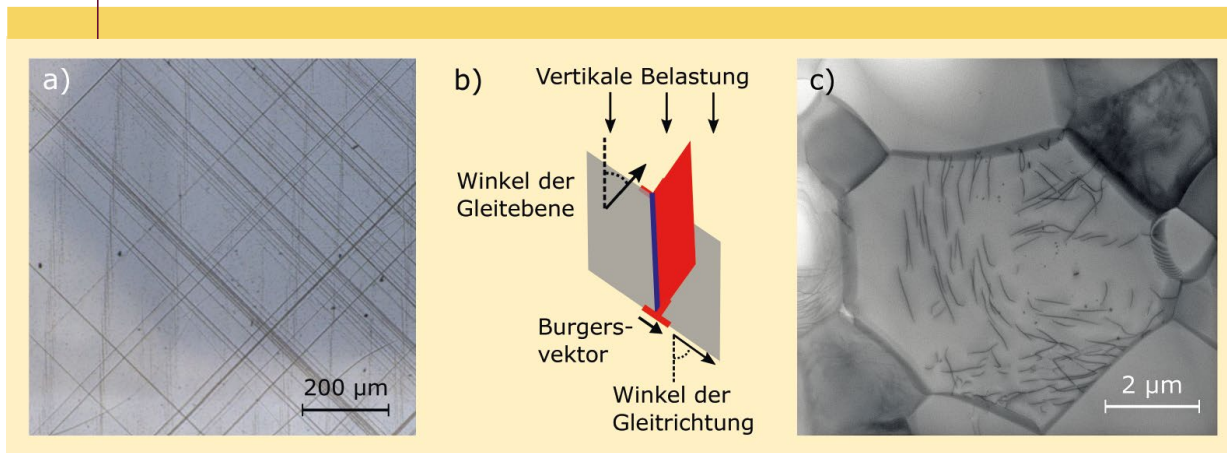
### Elektrische Eigenschaften

Die meisten Keramiken sind bei Raumtemperatur gute Isolatoren. Jedoch kann die Leitfähigkeit mit der Temperatur stark zunehmen und zum Beispiel in Brennstoffzellen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sehr gut werden. Das Besondere dabei ist, dass die Keramik verschiedene Spezies leiten kann. Während dies bei Metallen durch Elektronen geschieht, können in Keramiken auch Sauerstoffionen, Lithiumionen oder Löcher, also einzelne fehlende Elektronen, die elektrische Leitung bestimmen – man spricht von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit.

In mit Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid beispielsweise wird die Sauerstoffionen-Leitfähigkeit durch die Zugabe von 8% Yttrium ermöglicht. Da dieses als Ion nur dreifach und nicht vierfach positiv geladen ist, wie Zirkonium, muss die Ladungsneutralität durch Sauerstoffleerstellen – also fehlendem Sauerstoff auf dem entsprechenden Gitterplatz – ausgeglichen werden. Diese sind dann bei hohen Temperaturen mobil und sorgen in der Brennstoffzelle für die hohe Sauerstoffleitfähigkeit. Gleichzeitig bleibt die Keramik für Elektronen isolierend, sodass ein elektronischer Kurzschluss vermieden wird – was entscheidend für die Funktion einer solchen elektrochemischen Zelle ist.

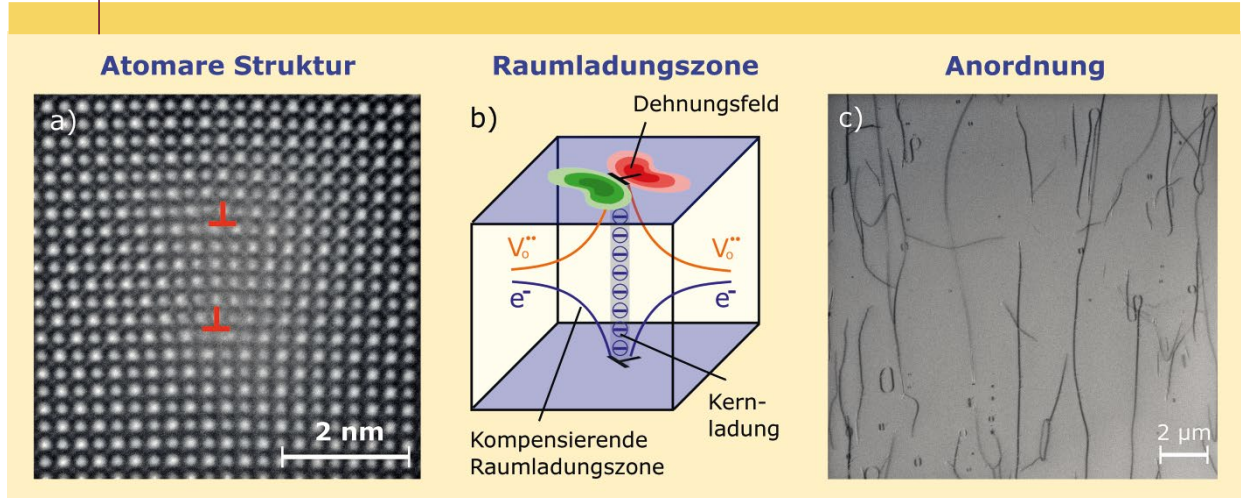
Versetzungen können auf verschiedene Weisen zur Leitfähigkeit beitragen. Zum Beispiel können in manchen Fällen kleine Ionen als Ladungsträger durch den Versetzungskern, wie er in Abbildung 3a in atomarer Auflösung abgebildet ist, oder das elastische Dehnungsfeld migrieren (Abbildung 3b).

ABB. 2 | VERSETZUNGEN



**a) Dieser Einkristall aus Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) wurde bei Raumtemperatur unter Druckbelastung verformt. Die so erzeugten Versetzungen sind auf der Oberfläche durch Anätzen visualisiert. b) Versetzungen können sich nur auf bestimmten Ebenen im Kristall bewegen. Die mechanische Triebkraft ist mit dem Winkel zur Belastungsachse korreliert und bewirkt unterschiedliche Versetzungsbewegungen, je nach Orientierung des einzelnen Kornes. c) Hochspannungstransmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Versetzungen in einem Polykristall aus  $\text{SrTiO}_3$ , der bei  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  verformt wurde. Versetzungen sind nur in manchen der Körner zu sehen, weil die verfügbaren Gleitebenen nicht unbedingt optimal zur Belastungsrichtung stehen.**

ABB. 3 | VERSETZUNGEN UND LEITFÄHIGKEIT



**Einfluss der Versetzungen auf die Leitfähigkeit auf verschiedenen Größenskalen. a)** Die hochauflösende Aufnahme eines Transmissions-Elektronenmikroskops zeigt die atomare Struktur einer Versetzung in Richtung eines  $\langle 110 \rangle$ -Burgers-Vektors (s. „Versetzen“ auf Seite 179) auf einer  $\{110\}$ -Ebene in  $\text{SrTiO}_3$ . Die Spaltung in zwei Partialversetzungen ist sichtbar. **b)** Illustration des Dehnungsfeldes und der Raumladungszone um eine Versetzung (zentrale Säule mit Kernladungen), in der die Ladungskonzentrationen der Ladungsträger (zum Beispiel Sauerstoffleerstellen und Elektronen) erhöht oder erniedrigt sind. **c)** Ein großes Volumen ist durch den Einsatz eines Hochspannungstransmissions-Elektronenmikroskops zugänglich und verdeutlicht die mesoskopische Versetzungsanordnung.

In anderen Fällen sorgt der geladene Kern für eine kompensierende Raumladungszone (Abbildung 3b). In dieser zum Beispiel 10–100 nm kleinen Zone um die Versetzung gibt es dann entweder eine viel höhere oder viel geringere Leitfähigkeit als im Rest des Materials. In Abbildung 3b ist angedeutet, dass die Sauerstoffleerstellen-Konzentration  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  lokal erhöht, die Elektronendichte  $e^-$  hingegen reduziert ist.

Zwar lassen sich die lokalen Eigenschaften relativ gut verstehen, doch die Gesamtleitfähigkeit der Keramik hängt von der Anordnung der Versetzungen ab. Diese kann mitunter sehr komplex sein, wie in Abbildung 3c dargestellt. Auch wenn jede einzelne Versetzung sehr leitfähig ist, heißt das noch nicht, dass eine durchgehende Verbindung von einer Seite zur anderen vorliegt. In diesem Fall stellen die Versetzungen nur für einen Teil der Gesamtwegstrecke einen leitfähigen Pfad bereit. Der oftmals nur 1 % lange Restteil zwischen den Versetzungen stellt dann den Flaschenhals des Pfades dar.

Andererseits können Raumladungszonen mit niedriger Leitfähigkeit, die dicht gepackt nebeneinander liegen, eine Barriere darstellen – wie ein Zaun für einen Zuschauerstrom. Liegen sie nicht ganz so dicht beieinander, ist die Barriere weniger effektiv, ungefähr wie einzelne Hindernisse, um die ein Weg gefunden werden muss. Das bedeutet, die effektiven Eigenschaften, die durch Versetzungen generiert werden, hängen zentral von deren Anordnung ab. Hierfür gibt es viel mehr Optionen als für Punktdefekte, die meist statistisch verteilt sind und durch eine Konzentration beschrieben werden können.

Insgesamt ergibt sich das Verständnis für den Einfluss von Versetzungen auf die Leitfähigkeit erst durch das Zu-

sammenspiel auf den verschiedenen Größenskalen. Auf atomarer Ebene bildet der Versetzungskern die Grundvoraussetzung (Abbildung 3b). Auf einer Skala unterhalb von 100 nm prägt dann die Raumladungszone die Eigenschaften. Letztlich können Versetzungen auf der Skala von Mikrometer bis Millimeter wie Spaghetti beliebig komplexe Netzwerke bilden.

### Piezoelektrika

Das zweite große Anwendungsgebiet von Elektrokeramiken sind Piezo- und Ferroelektrika, wie eingangs erwähnt. Der direkte piezoelektrische Effekt beschreibt die Änderung der elektrischen Polarisation durch das Aufbringen einer mechanischen Last, während der indirekte Effekt bei Anlegen einer elektrischen Spannung eine Längenänderung  $\Delta l$  zur Folge hat (Abbildung 4a). Wegen ihrer hohen Präzision mit einer Empfindlichkeit von Pikocoulomb pro Newton oder Pikometer pro Volt werden Piezoelektrika gerne als Aktuatoren und Sensoren eingesetzt. Sie sind Dielektrika, die kristallographisch eine nicht zentrosymmetrische Punktgruppe zur Voraussetzung haben. Oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$ , in der paraelektrischen Phase (Abbildung 4b), ist ihre Kristallstruktur kubisch. Unterhalb  $T_C$ , in der ferroelektrischen Phase, sorgt eine Verzerrung der würfelförmigen Einheitszelle für eine spontane Polarisation  $P_s$  (Abbildung 4b), Ladungsverschiebung des B-Ions).

Eine Untergruppe der Piezoelektrika sind die Ferroelektrika. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie über mehrere äquivalente spontane Polarisationsrichtungen (rote, gestrichelte Linien in Abbildung 4b) verfügen, zwischen denen sie mit Hilfe eines angelegten elektrischen Feldes

wechseln können. Die Anzahl und Orientierung der Möglichkeiten hängt von der jeweiligen ferroelektrischen Phase ab. Abbildung 4b zeigt als Beispiel eine tetragonale Struktur mit sechs  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, die zur Verfügung stehen.

Regionen mit verschiedenen solcher Polarisationsrichtungen werden ferroelektrische Domänen genannt und sind durch eine Domänenwand getrennt. Hierbei gibt es eine Unterscheidung zwischen rein ferroelektrischen  $180^\circ$ -Domänenwänden und Nicht- $180^\circ$ -Domänenwänden, die durch einen zusätzlichen Dehnungsbeitrag zusätzlich neben den ferroelektrischen für ferroelastische Eigenschaften sorgen. Das Schalten aller Domänen in eine Richtung heißt „Polen“ und ermöglicht das Erreichen der maximalen Polarisierung. Diese kann zum Beispiel in Form einer Polarisations-Hysteresemessung ermittelt werden.

Die Beweglichkeit der Domänenwand und das Schaltverhalten der Domänen, also die Änderung der Richtung, beeinflussen maßgeblich die elektromechanischen Eigenschaften. Diese lassen sich durch Defektengineering beeinflussen. Solche Effekte gehören wie die Phasenumwandlung zum *extrinsischen* Beitrag, während die Gitterdehnung als *intrinsische* Komponente des Piezoeffekts definiert ist.

### Keramiken mit ferroelektrischen Eigenschaften

Ein wissenschaftlicher Fokus unseres Forschungsgebiets liegt auf der Suche nach einem umweltverträglichen Material, welches das eingangs erwähnte Bleizirkonattitanat (PZT) universell ersetzen soll. Die Ideen hierzu setzen bei der großen Stärke von piezo- und ferroelektrischen Elektrokeramiken an, die darin besteht, dass die von einer Anwendung geforderten elektromechanischen Eigenschaften gezielt einstellbar sind. Dies geschieht durch das schon angedeutete Einbringen von Defekten, die eine Kontrolle über die Domänenwandbewegung als zentraler Effekt und extrinsischer Beitrag erlauben. Klassische Ansätze zur Beeinflussung der Domänenwandmobilität und -struktur sind das „Spannungengineering“, sowie das Ausnutzen von Phasengrenzen, Texturierung und Punktdefektdotierung.

In Volumenmaterialien stellen besonders die Temperatur- und Zyklierstabilität, wie auch das Erreichen hoher elektromechanischer Koeffizienten, eine Herausforderung dar. Die Zyklierstabilität beschreibt, wie stabil sich das Material gegenüber dem Durchlaufen von piezoelektrischen Zyklen verhält. Damit es nicht in der gewünschten piezo- oder ferroelektrischen Eigenschaft „ermüdet“, muss man die Domänenwände daran hindern, sich unter der Belastung zu bewegen. Der Schlüssel dazu ist das Fixieren oder „Pinning“ durch gezielt eingebrachte Defekte – nicht unähnlich dem Pinning von magnetischen Flußschläuchen (Flux Pinning) in Typ-II-Supraleitern.

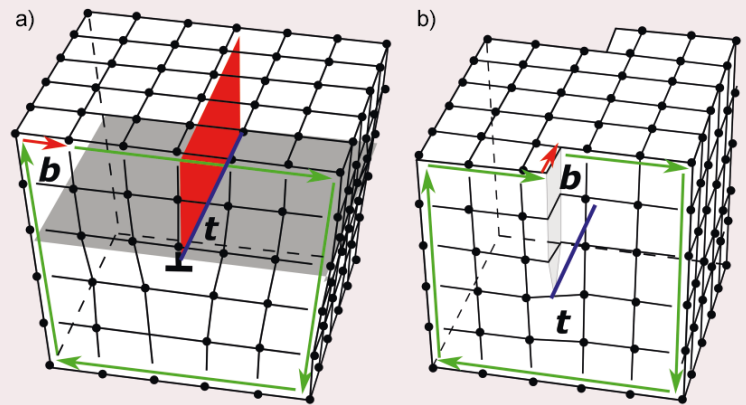
Typische Beispiele, wo die Zyklierstabilität neben der Temperaturstabilität besonders kritisch ist, sind Hochleistungsanwendungen wie Ultraschallmotoren, Ultraschall im medizinischen Bereich und zur Reinigung, Spannungstransformation und zum Schweißen. Sie werden bei hohen Fel-

### VERSETZUNGEN

Viele Materialien wie Metalle, Halbleiter und Keramiken sind kristallin. In diesen Kristallen kann es eindimensionale Kristallbaufehler geben, die hier in Abbildung a) als blaue Versetzungslinie als Ende der roten Halbebene dargestellt sind. Eine Versetzung wird oft durch ein T-förmiges Symbol (Abbildung a) Mitte) dargestellt und maßgeblich durch ihren Burgers-Vektor (roter Pfeil) charakterisiert. Um diesen zu bestimmen, wird ein Burgers-Umlauf (grün) durchgeführt. Die

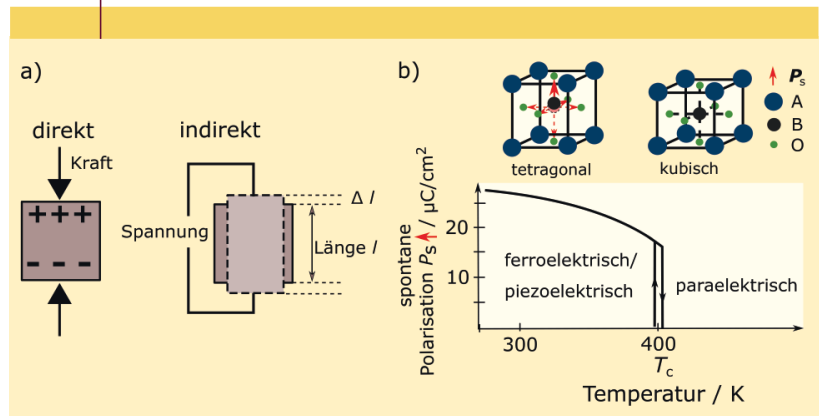
Versetzung mit der blauen Versetzungslinie (charakterisiert durch den Linienvektor  $\mathbf{t}$ ) kann sich auf der grau dargestellten Gleitebene bewegen und dadurch den gesamten Kristall verformen.

Abbildung a stellt eine Stufenversetzung dar, in der die Versetzungslinie im  $90^\circ$ -Winkel zum Burgers-Vektor liegt. Im Gegensatz dazu liegt der Linienvektor bei der Schraubenversetzung in Abbildung b parallel zum Burgers-Vektor.



a) Stufen- und b) Schraubenversetzung.

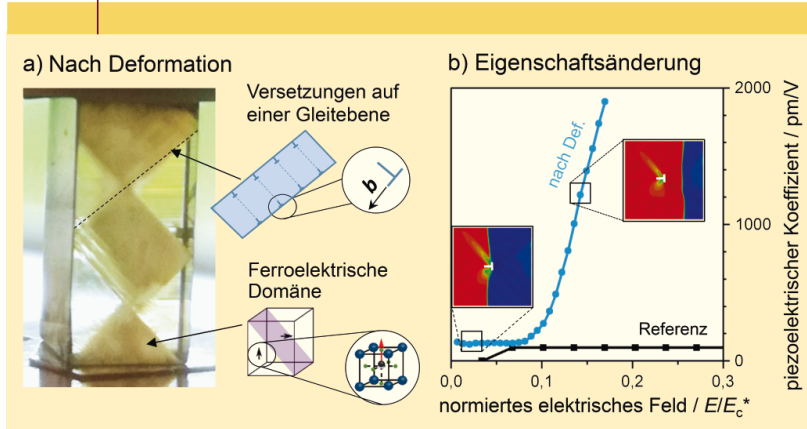
### ABB. 4 | PIEZOELEKTRISCHER EFFEKT



a) Der direkte und indirekte piezoelektrische Effekt verdeutlichen die Wechselwirkung zwischen Kraft und elektrischer Spannung. b) Paraelektrisch-ferroelektrischer Phasenübergang von  $\text{BaTiO}_3$ , mit den sechs äquivalenten spontanen Polarisationsrichtungen in der tetragonalen Phase. Die oben eingezeichneten A- und B-Ionen sind allgemeine Symbole für verschiedene Elemente, aus denen Piezoelektrika bestehen können.

dern in der Nähe der Eigenfrequenz des Materials betreiben, was wegen der elektrischen Verluste zum Aufheizen der Materialien führt. Mit steigender Temperatur allerdings verliert die Punktdefektdotierung, die bei den etablierten

ABB. 5 | MECHANISCHES EINPRÄGEN VON VERSETZUNGEN



**a) Das mechanische Einprägen von Versetzungen auf kristallographisch definierten Gleitebenen bewirkt eine Änderung der Domänenstruktur im BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall (4×4×8 mm<sup>3</sup>). b) Ein starker Anstieg des piezoelektrischen Koeffizienten verdeutlicht die hohe elektromechanische Reaktion des deformierten Einkristalls noch unterhalb des Koerzitivfelds. Die zwei Phasenfeldsimulationen (farbige Einschübe) zeigen eine Domänenwand, die an einer Versetzung gepinnt ist (links unten) und mit zunehmendem elektrischen Feld die Pinningkraft überwinden kann (Mitte und rechts oben).**

Ansätzen die erwünschten Eigenschaften bringt, schnell ihre Wirksamkeit. Um dies zu verhindern, müssen entweder die elektrischen Verluste minimiert oder temperaturstabilere Wechselwirkungsmechanismen zwischen Defekt und Domänenwand gefunden und etabliert werden.

Hier kommen die Versetzungen – unser Forschungsthema – als vielversprechende und temperaturstabile Defekte ins Spiel. Es wurde bereits in Dünnschichtstudien gezeigt, dass Versetzungen als Nukleations- und Haftungscentren für Domänenwände wirken können. Jedoch fehlte es bisher an der Übertragung dieses sehr lokalen Konzepts auf Volumenmaterialien.

Im Folgenden beschreiben wir an einkristallinem BaTiO<sub>3</sub> als Beispiel den Einfluss von gerichteten Versetzungsstrukturen auf dessen funktionelle Eigenschaften [11]. Dazu haben wir diese ferroelektrischen Einkristalle bei über 1050 °C, weit über ihrer Curie-Temperatur  $T_C$ , unter konstanter Last in Kompression verformt. Dieses Verfahren nennen wir mechanisches Einprägen. So konnten wir das Hochtemperatur-Gleitsystem im Kristall aktivieren und Versetzungen in das Material einbringen. Nach dem Abkühlen unter  $T_C$  ist eine Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen entlang der Gleitebenen zu erkennen (Abbildung 5a).

Mit mikroskopischen Methoden und magnetischer Kernspinresonanz konnten wir zeigen, dass die eingebrachte Versetzungsstruktur eine Bevorzugung bestimmter Domänenwände mit sich bringt. Das deutet auf eine lokale Wechselwirkung zwischen den Versetzungen und den Domänenwänden hin, sowie eine aktive mechanische Wechselwirkung. Um dies genauer zu untersuchen, haben wir das Nukleations- und Pinningverhalten mit Phasenfeldsimulationen nachmodelliert und mit Transmissions-Elektronenmikroskopie verifiziert. Phasenfeldsimulation ist ein numeri-

scher Ansatz, um die ferroelektrische Domänenstruktur und das dynamische Verhalten der Domänenwand mit Hilfe von Ordnungsparametern (zum Beispiel Dehnung und Polarisation) basierend auf der Landau-Theorie zu simulieren. Zusammen mit weiteren elektromechanischen Messungen wie dem piezoelektrischen Koeffizienten (Abbildung 5b) konnten wir nachweisen, dass die Versetzungen nicht nur als Nukleations- und Pinningzentren wirken, sondern auch noch eine vorteilhafte makroskopische Rückstellkraft verursachen.

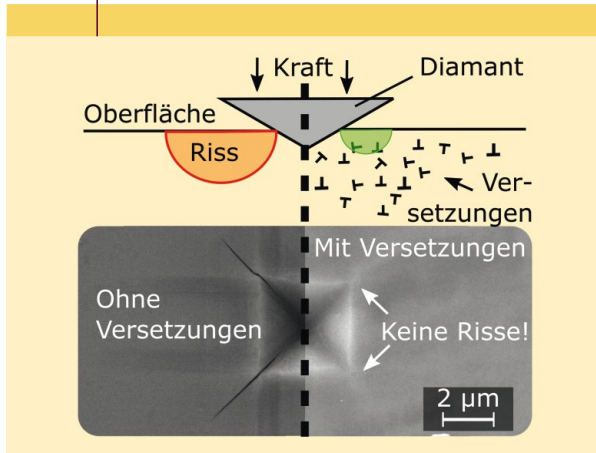
Diese Rückstellkraft lässt sich wie folgt erklären: Beim Anlegen eines elektrischen Feldes sind zu Beginn noch alle Domänenwände an Versetzungen gepinnt. Mit Zunahme des elektrischen Feldes lösen sich die ersten Domänenwände von Gleitebenen mit geringer Versetzungsdichte, denn die Pinningkraft ist proportional zur Anzahl der Versetzungen. Wenn diese Domänen nun ihre elektrische Polarisation umschalten, können lokal Dehnungsinkompatibilitäten aufgrund der im vorigen Abschnitt erwähnten ferroelastischen Komponente entstehen – und zwar zwischen den geschalteten Domänen und den noch gepinnten Domänen. Das bewirkt die Rückstellkraft. Diese Wechselwirkung zwischen Pinningkraft und Rückstellkraft bewirkt einen starken Anstieg im piezoelektrischen Koeffizienten noch vor dem Erreichen des eigentlichen Koerzitivfeldes, mit dem das Umschalten der ferroelektrischen Domänen startet. Dieser Anstieg ist natürlich für die technische Anwendung erwünscht. Zudem zeigen bisherige Untersuchungen, dass das Verhalten eine geringe Veränderung der elektromechanischen Eigenschaften und somit eine gute Zyklischer- und Temperaturstabilität aufweist.

Dieser innovative Ansatz des mechanischen Einprägens erlaubt die Entwicklung neuer Strategien, um langfristig eine breite Materialbasis für den Ersatz von PZT zu schaffen.

### Ausblick

Den Einsatz von Versetzungsstrukturen in keramischen Materialien haben wir am Beispiel zweier Ladungsphänomene anschaulich beschrieben: den elektrischen sowie den piezo- und ferroelektrischen Phänomenen. Im internationalen Blickfeld sind allerdings bereits weitere potenzielle Anwendungen von Versetzungsstrukturen. Dazu gehört die Streuung von Phononen an Versetzungen zur Erhöhung des Gütefaktors von Thermoelktrika, auch die erhöhte Oberflächenreaktivität an Versetzungen an der Materialoberfläche ist für Anwendungen, etwa für den Sauerstoffaustausch oder die Katalyse, interessant.

Eine mögliche Materialrevolution ist zudem in Abbildung 6 angedeutet. Sie setzt darauf, dass die Rissbildung etwa in SrTiO<sub>3</sub> durch den Einbau einer hohen Versetzungsdichte unterdrückt werden kann, wobei zusätzlich die Bruchzähigkeit erhöht wird. Das zeigen Experimente, in denen ein pyramidenförmiger, sogenannter Vickers-Diamant in einen SrTiO<sub>3</sub>-Einkristall gedrückt wird. Allerdings muss auch betont werden, dass diese Anwendung nur auf bestimmte Kristallsymmetrien beschränkt sein könnte. Eine denkbare technische Umsetzung liegt noch in der Zukunft.

**ABB. 6 | VERSETZUNGEN VERHINDERN RISSE**


**Unterdrückung von Rissen durch Versetzungen. Gewöhnlich entstehen in Keramiken bei einem Eindruck mit einem pyramidenförmigen Vickers-Diamanten Risse an den Ecken. Diese können jedoch durch eine hohe Versetzungsdichte unterdrückt werden, ähnlich wie bei Metallen.**

Das von uns hier vorgestellte Forschungsgebiet ist nicht leicht zugänglich, da es über Expertise in Werkstoffmechanik hinaus ein breites, interdisziplinäres Profil an Kenntnissen erfordert. Diese Kombination ist weltweit kaum zu finden. In unserer Forschung konzentrieren wir uns aktuell auf die Entwicklung eines breiten Spektrums an Optionen, Versetzungsstrukturen in Keramiken herzustellen. Derzeit arbeiten wir an drei Methoden für Einkristalle und an zwei Methoden für polykristalline Keramiken.

### Zusammenfassung

Versetzungen sind nicht nur für die plastische Verformung in Metallen zuständig. Sie können auch für das Einstellen hervorragender, temperaturstabiler Eigenschaftsprofile in Keramiken eingesetzt werden. Dies gilt besonders für Elektrokeramiken, deren elektrische sowie piezo- und ferroelektrische Eigenschaften technisch bedeutend sind. Das Verständnis des Einflusses von Versetzungen auf den elektrischen Ladungstransport wie auch auf das ferroelektrische Verhalten entwickelt sich rasant. Im wissenschaftlichen Fokus steht die Suche nach einem Ersatzmaterial für den Klassenprimus Bleizirkonattitanat (PZT), das ohne Blei auskommt und nachhaltig ist. Andere mögliche Anwendungen des Einprägens von Versetzungen werden derzeit für die Zukunft diskutiert.

### Stichwörter

Elektrokeramik, Piezoelektrikum, Ferroelektrikum, Versetzung, Ladungszone, Anisotropie, elektrischer Leiter, Domänenwand, Dotierung, Bleizirkonattitanat, PZT.

### Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die flexible Förderung im Rahmen des Koselleck-Programms unter No. 414179371.

### Literatur

- [1] M. Gagliardi, Bull. Am. Ceram. Soc. **2017**, 96, 27–37.
- [2] S. Trolier-McKinstry, C. Randall, J. Am. Ceram. Soc. **2017**, 100, 3346.
- [3] Q. K. Muhammad et al., Nano Energy **2021**, 85, 105944.
- [4] J. J. Gilman, W.G. Johnston, Solid State Phys. **1962**, 13, 147.
- [5] R. W. Whitworth, Adv. Phys. **1975**, 24, 203.
- [6] F. Appel, U. Messerschmidt, M. Kuna, Phys. Status Solidi A **1979**, 55, 529.
- [7] P. Gumbsch et al., Phys. Rev. Lett. **2001**, 87, 085505.
- [8] M. Höfling et al., J. Eur. Ceram. Soc. **2021**, 41, 4098.
- [9] M.-H Kim et al., J. Chem. Eng. **2001**, 18, 873.
- [10] L. Porz, et al., ACS nano **2021**, 15, 9355.
- [11] M. Höfling et al., Science **2021**, 372, 961.

### Die Autoren



Marion Höfling promovierte an der TU Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften. Zurzeit forscht sie als Postdoktorandin an der Technischen Universität von Dänemark (DTU) im Bereich Nanomaterials and Devices.



Lukas Porz studierte an der TU Darmstadt Materialwissenschaft und absolvierte Auslandsaufenthalte an der Tsinghua University in Peking (China) und am Massachusetts Institute of Technology (MIT). Nach seiner Promotion wechselte er an die NTNU in Norwegen.



Jürgen Rödel war nach Studium in Erlangen und Leeds und Promotion an der UC Berkeley als Postdoktorand am US-amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) und der TU-Hamburg-Harburg. Seit 1994 leitet er als Professor das Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe an der TU Darmstadt.

### Anschriften

Dr. Marion Höfling, Department of Physics, Nanomaterials and Devices, Technical University of Denmark, 2800 Kgs Lyngby, Denmark, marionh@dtu.dk

Dr. Lukas Porz, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Norway, porz@ceramics.tu-darmstadt.de

Prof. Dr. Jürgen Rödel, FB Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, 64287 Darmstadt, roedel@ceramics.tu-darmstadt.de