

PMN-PT-basierte Einkristalle und 0-3 PVDF-TrFE-PNN-PZT
Komposite: Eigenschaftsoptimierung für pyroelektrische
Infrarotdetektoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät

der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel

Matthias Dietze

Kiel, 2020

1. Gutachter: Prof. Dr. Franz Faupel

2. Gutachter: Prof. Dr. Mohammed Es-Souni

3. Gutachter: Prof. Dr. Jeffrey McCord

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juni 2020

Abstract

The fields of applications of infrared detectors are manifold. They are used in systems for surveillance and security tasks, such as motion or fire detectors or in imaging systems. They are the heart of a wide range of spectrometric applications for environmental and process monitoring.

Infrared detectors based on the pyroelectric effect show a number of advantages over photoelectric or thermoresistive detectors. Especially the large spectral bandwidth and the low energy consumption are big advantages.

In this thesis two different approaches for pyroelectric detector materials were investigated.

Commercially available PMN-PT based single crystals were investigated for highly sensitive detectors. Starting from pure PMN-PT crystals, single crystals of different compositions were characterised with respect to their properties. Expanding the studies to doped ternary systems, namely manganese-doped PIN-PMN-PT single crystals, it was possible to identify crystals that exhibit favourable properties for infrared detectors due to lower dielectric loss and higher phase transition temperature compared to pure PMN-PT crystals. Optimised pre-treatment steps and poling conditions of the single crystals were developed. As a result, degradation phenomena caused by strong mechanical stress during polishing of the single crystals could be eliminated. By optimizing the poling conditions, the single crystals can be poled into a single-domain state, which further reduces the dielectric loss.

It could be shown that optimised crystals have quality factors which are one order of magnitude higher than lithium tantalate and comparable to triglycine sulfate (TGS). Using these optimised crystals, pyroelectric infrared detectors with a specific detectivity $D^* \approx 1 * 10^9 \frac{\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ are possible. So far such high detectivities in commercial detectors were only possible with TGS based detector elements.

A second approach were the preparation and characterisation of ceramic-polymer composites. The composites are based on the copolymer PVDF-TrFE and commercially available relaxor ceramic powders. They were produced using low-cost manufacturing processes such as spin coating, tape casting and screen printing. It could be shown that the composites can be produced with these manufacturing processes as large area films with reproducible quality.

Optimizing the composition and poling conditions of the composites, it was possible to prepare materials with a good pyroelectric activity and extremely low piezoelectric activity at the same time. Detectors made from these materials showed a specific detectivity of up to $D^* \approx 1 * 10^8 \frac{\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$.

When using a different poling procedure, the composites can be prepared with an increased piezoelectric activity. This makes them suitable for inexpensive ultrasonic sensors or for energy generation for autonomous sensor systems and IoT (Internet of Things) systems.

Kurzdarstellung

Die Anwendungsgebiete von Infrarotdetektoren sind vielfältig. So sind sie in Systemen für Überwachungs- und Sicherungsaufgaben, wie z.B. Bewegungs- und Brandmeldern oder auch in abbildenden Systemen in Verwendung. Sie sind das Herzstück für eine große Bandbreite spektrometrischer Anwendungen zur Umwelt- und Prozessüberwachung.

Infrarotdetektoren basierend auf dem pyroelektrischen Effekt weisen gegenüber photoelektrischen oder thermoresistiven Systemen eine Reihe von Vorteilen auf. Dies sind insbesondere die große spektrale Bandbreite und der geringe Energieverbrauch der Detektoren.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Ansätze für pyroelektrische Detektormaterialien verfolgt.

Die Entwicklung hochempfindlicher Detektoren stand im Fokus der Untersuchungen an kommerziell erhältlichen PMN-PT-basierten Einkristallen. Ausgehend von reinen PMN-PT-Kristallen wurden Einkristalle unterschiedlicher Zusammensetzungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Mit Mn-dotierten PIN-PMN-PT-Einkristallen konnten schließlich Kristalle identifiziert werden, welche durch die im Vergleich zu reinen PMN-PT Kristallen niedrigeren dielektrischen Verluste und höheren Phasenübergangstemperaturen günstige Eigenschaften für Infrarotdetektoren aufweisen. Es wurden optimierte Vorbehandlungsschritte und Polungsbedingungen der Einkristalle entwickelt. Dadurch konnten Degradationserscheinungen, entstanden durch die starke mechanische Belastung während des Abdünnens der Einkristalle, beseitigt werden. Durch optimierte Polungsbedingungen lassen sich die Einkristalle in einen eindomänen Zustand versetzen, durch welchen der dielektrische Verlust noch einmal deutlich verringert werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die optimierten Kristalle Qualitätsfaktoren aufweisen, die um eine Größenordnung höher als LT sind und vergleichbar zu TGS. Dadurch sind pyroelektrische Infrarotdetektoren mit einer spezifischen Detektivität $D^* \approx 1 * 10^9 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ möglich. Bisher waren solche hohen Detektivitäten in kommerziellen Detektoren nur mit TGS-basierten Detektorelementen möglich.

Die Herstellung und Optimierung von Keramik-Polymer-Verbunden war der zweite Schwerpunkt der Arbeit. Die Komposite basieren auf dem Copolymer PVDF-TrFE und kommerziell erhältlichen Relaxor-Keramik-Pulvern. Sie wurden mittels preisgünstiger Fertigungsverfahren wie Spin-Coating, Folienziehverfahren und Siebdruck hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Komposite mit den Fertigungsverfahren großflächig und mit reproduzierbarer Qualität hergestellt werden können.

Durch Anpassung von Zusammensetzung und Polungsbedingungen konnten Komposite hergestellt werden, die eine gute pyroelektrische Aktivität mit gleichzeitig extrem niedriger piezoelektrischer Aktivität aufweisen. Aus den Kompositen aufgebaute Detektoren erreichen spezifische Detektivitäten bis $D^* \approx 1 * 10^8 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$.

Die Komposite können durch Anpassung des Polungsprozesses auch so hergestellt werden, dass die piezoelektrische Aktivität verstärkt wird. Damit eignen sie sich z.B. als preiswerte Ultraschallsensoren oder auch zur Energieerzeugung für autonome Sensorsysteme und IoT (Internet of Things)-Systeme.

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank geht an Prof. Dr. Mohammed Es-Souni für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen. Insbesondere möchte ich mich für seine stete Unterstützung, die Möglichkeit, auch immer eigene Ideen einbringen zu können und sein Drängen, die Dissertation endlich zu vollenden, bedanken. Die Arbeit an den unterschiedlichsten Projekten in seinem Institut hat mir die Möglichkeit gegeben, mich in vielen Feldern wissenschaftlich weiterzuentwickeln.

Mein bester Dank gilt Prof. Dr. Franz Faupel für die Übernahme der Begutachtung der Arbeit. Ebenfalls dankbar bin ich der Firma Infratec GmbH und ganz besonders Dr. Norbert Neumann für sein stetiges Interesse an unseren gemeinsamen Projekten und das sehr angenehme Klima der Zusammenarbeit. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Silke Hoppe und Dr. Alena Kaiser für die Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern des Instituts möchte ich für die immer angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Eine solche Arbeit entsteht wohl nie allein und die zahlreichen Unterhaltungen und Hinweise waren (meist) hilfreich.

Besonders erwähnen möchte ich Herrn Claus-Henning Solterbeck und Herrn Andreas Dreher. Vielen Dank Claus-Henning, für die unzähligen Diskussionen und angenehmen Gespräche, ob nun fachlich oder nicht. Ohne dein physikalisches Verständnis und deine Programmierkünste wären viele Experimente nicht so möglich gewesen. Danke an Andreas für seine Unterstützung bei all den vielen kleinen und auch größeren Konstruktionen und die schnellen Workarounds bei den experimentellen Aufbauten sowie die netten Gespräche.

Frau Anna Koßmann und Herrn Artjom Roth danke ich für die hilfreichen Anmerkungen zu dieser Arbeit. Danke auch an Artjom für die angenehme und entspannte Atmosphäre im Büro.

Meinen Eltern danke ich für die Gewissheit, jederzeit Ihre volle Unterstützung zu besitzen.

Ein unendlich großer Dank geht an Diana Gaulke. Danke für deine Liebe, deine Geduld, dein Verständnis und die vielen schönen Stunden zusammen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
2 Pyroelektrizität und Ferroelektrizität	7
2.1 Pyroelektrizität – Theorie und Anwendung	7
2.1.1 Pyroelektrischer Effekt	7
2.1.2 Pyroelektrische Infrarotsensoren	12
2.1.3 Gütefaktoren von Infrarotsensoren und Pyroelektrischen Materialien	16
2.2 Ferroelektrizität	18
2.3 LiTaO ₃ und TGS – Standardmaterialien für pyroelektrische Detektoren	21
2.4 Literaturverzeichnis	24
3 Hochempfindliche Detektoren auf Basis von PMNT-Einkristallen	26
3.1 Das System PMN-PT	26
3.2 Optimierte PMN-PT-basierte Einkristalle für pyroelektrische Anwendungen	28
3.3 Vorbehandlung der Einkristalle	31
3.4 Veröffentlichungen	32
3.4.1 Dielectric, ultraviolet/visible, and Raman spectroscopic investigations of the phase transition sequence in 0.71Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -0.29PbTiO ₃ crystals	32
3.4.2 Single domain vs. polydomain [111] 0.72Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -0.28PbTiO ₃ single crystal. Polarization switching, dielectric and pyroelectric properties	44
3.5 Literaturverzeichnis	48
4 Polymer-Keramik-Verbundwerkstoffe als alternative Low-Cost pyroelektrische Detektoren	50
4.1 PVDF und Copolymere	50
4.2 Relaxor-Keramiken	53
4.3 Herstellung der Komposite	53
4.4 Anwendungen der Komposite	56
4.5 Veröffentlichungen	58
4.5.1 Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications	58
4.5.2 Structural and functional properties of screen-printed PZT–PVDF–TrFE composites	66
4.5.3 Dielectric and pyroelectric properties of thick and thin film relaxor-ceramic/PVDF-TrFE composites	73
4.5.4 Large Area Thick Films of PVDF-TrFE and Relaxor-Ceramics for Piezo- and Pyroelectric Applications	90
4.6 Literaturverzeichnis	101
5 Charakterisierungsmethoden	103
5.1 Mikroskopie	103
5.1.1 Polarisationsmikroskopie	103

Inhaltsverzeichnis

5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie	104
5.2 Strukturaufklärung	106
5.2.1 Röntgenbeugung	106
5.2.2 Ramanspektroskopie	107
5.3 Elektrische Charakterisierung.....	108
5.3.1 Impedanzspektroskopie	108
5.3.2 Ferroelektrische Eigenschaften	108
5.3.3 Messung des pyroelektrischen Koeffizienten	109
5.3.4 Messung der piezoelektrischen Aktivität	109
5.4 Literaturverzeichnis	111
6. Zusammenfassung und Ausblick	112
Liste weiterer Publikationen mit eigener Beteiligung:	114
Peer-Review Artikel	114
Konferenzbeiträge	116
Eidesstattliche Erklärung	117

1 Einleitung

Die Eigenschaft bestimmter Mineralien, bei Temperaturänderung anziehende Kräfte auf Materialien in der Umgebung auszuüben, wurde schon vor über 2000 Jahren beschrieben. In den folgenden Jahrhunderten fanden sich immer wieder Beschreibungen dieser Art in der Literatur. Welche Mineralien damals untersucht wurden, ist nicht zweifelsfrei festzustellen, höchstwahrscheinlich aber handelte es sich in den meisten Fällen um Turmalin. Anfänglich für eine Kuriosität gehalten, begannen mit Beginn des 19. Jahrhunderts intensive Untersuchungen zu dem Effekt. Zu dieser Zeit wurde auch der Begriff der Pyroelektrizität von David Brewster geprägt. In den 1940er Jahren wurde schließlich erstmals die Anwendung des pyroelektrischen Effektes in Infrarotdetektoren realisiert [S.B. Lang, Pyroelectricity: A 2300-year history, *Ferroelectrics* 7, 231 (1974)]. Diese ist auch bis zum heutigen Tage das wichtigste Anwendungsgebiet des pyroelektrischen Effektes geblieben.

Infrarotdetektoren werden in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Einfache Detektoren dienen als Bewegungsmelder zur Objektüberwachung oder auch zur Schaltung von elektrischen Anlagen. Die Anwendung als Feuerdetektoren, insbesondere bei Förder- und Verarbeitungsanlagen der petrochemischen und chemischen Industrie, erhöht die Sicherheit von Industrieanlagen enorm. Als Detektoren in der Infrarotspektroskopie kommen sie in einer Vielzahl unterschiedlichster Geräte zur Anwendung. Die Bandbreite reicht von einfachen spektroskopischen Messungen, z.B. in Atemalkoholgeräten oder auch Systemen zur Schadstoffüberwachung, über den Einsatz im medizinischen Bereich zur Überwachung von Narkosegasen bis hin zu hochkomplexen analytischen Spektrometern im Forschungsbereich. Werden die Detektoren als Array eingesetzt, ist die Fertigung abbildender Systeme ebenfalls möglich.

Der Vorteil pyroelektrischer Detektoren gegenüber photoelektrischen oder thermoresistiven Detektoren ist besonders in dem, materialabhängig, großen einsetzbaren Temperaturbereich zu sehen. Weiterhin benötigen solche Detektoren weder aufwändige Kühlung zur Reduktion des Rauschens noch eine Temperierung auf eine Arbeitstemperatur. Da der pyroelektrische Effekt auf einer Änderung der Polarisierung angesichts einer Temperaturänderung beruht, ist der Wellenlängenbereich der detektierbaren elektromagnetischen Strahlung prinzipiell nicht begrenzt. Durch Wahl entsprechender Absorberschichten sind pyroelektrische Materialien auch außerhalb des infraroten Wellenlängenbereiches funktionsfähig.

Heutige pyroelektrische Detektoren basieren hauptsächlich auf zwei Materialien, Lithiumtantalat und Triglycinsulfat. Während Lithiumtantalat Vorteile in der Anwendung aufgrund seiner hohen Curietemperatur aufweist, sind Detektoren basierend auf Triglycinsulfat und seinen Derivaten die derzeit empfindlichsten kommerziell erhältlichen

1 Einleitung

Detektoren. Nachteilig für Triglycinsulfat-basierende Detektorelemente sind ihre geringe Temperaturstabilität und die Feuchteempfindlichkeit.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Materialien für die Nutzung in Infrarotdetektoren zu entwickeln und diese zu untersuchen. Gemeinsam mit dem Industriepartner Infratec GmbH (Dresden, Deutschland) sind zwei unterschiedliche Materialgruppen untersucht worden. Dabei sollte aus wirtschaftlichen Gründen der Aufbau der schon existierenden, auf Lithiumtantalat basierenden, Detektoren möglichst beibehalten werden. Die Materialentwicklung, Charakterisierung und Optimierung sind Bestandteil dieser Arbeit. Der Aufbau der Detektoren, deren Optimierung und Charakterisierung wurden von Infratec durchgeführt. Mit den beiden untersuchten Materialklassen wurden jeweils Detektoren für unterschiedliche Anwendungsgebiete angestrebt.

Mit Materialien basierend auf Blei-Magnesium-Niobat – Blei-Titanat (PMN-PT) sollten Detektoren mit einer spezifischen Detektivität von bis zu $1 * 10^9 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ gefertigt werden. Damit wären diese Detektoren vergleichbar mit Detektoren basierend auf Triglycinsulfat, ohne die spezifischen Nachteile dieser Materialien aufzuweisen. Einsatzgebiete dieser Detektoren fänden sich aufgrund der hohen Empfindlichkeit in Feuermeldern in Industrieanlagen und Detektoren für die chemische Analyse, insbesondere in der Gasanalytik.

Die Entwicklung preiswerter Detektoren sollte durch Komposite aus ferroelektrischen Keramiken in einer Matrix aus Polyvinylidenfluorid-Trifluorethylen realisiert werden. Dazu sollten die Materialien mittels möglichst kostengünstiger Fertigungsprozesse wie Folienziehen, Spin-Coating oder Siebdruck großflächig hergestellt werden. Weiterhin besteht für diese Komposite die Möglichkeit, durch geeignete Polungsverfahren die piezoelektrische Aktivität für pyro- aber auch piezoelektrische Anwendungen zu optimieren.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

- In Kapitel 2 werden die Grundlagen des pyroelektrischen Effektes sowie seiner Nutzung in Infrarotdetektoren erläutert. Aufgrund der ferroelektrischen Eigenschaften der verwendeten Detektormaterialien wird ebenfalls auf diese eingegangen.
- Kapitel 3 präsentiert den Stand der Wissenschaft für PMN-PT-basierte Einkristalle. Die Ergebnisse der Charakterisierung und Optimierung dieser Materialien werden diskutiert. Anhand von zwei Veröffentlichungen werden die Phasenumwandlungen der Einkristalle und der Einfluss der Polungsstrategie auf den ferroelektrischen Domänenzustand diskutiert.
- Kapitel 4 behandelt die Keramik-Polymer-Komposite. Die verwendeten Grundwerkstoffe der Komposte werden vorgestellt. Es wird auf die

Herstellungsmethoden und die Polung der Komposite eingegangen. In vier Veröffentlichungen werden Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen der Komposite diskutiert.

- In Kapitel 5 werden die wichtigsten Charakterisierungsmethoden kurz vorgestellt.
- Die Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick auf mögliche zukünftige Entwicklungen gibt Kapitel 6.

2 Pyroelektrizität und Ferroelektrizität

2.1 Pyroelektrizität – Theorie und Anwendung

Schon im Altertum wurde der pyroelektrische Effekt an dem Mineral Turmalin in der Literatur beschrieben [Lang1974-2], obwohl seine physikalischen Ursachen nicht bekannt waren. Die Anziehung von Staub oder auch Papier durch Temperaturänderung des Minerals kann in vielen frühen Werken gefunden werden. Verbindet man zwei Seiten eines pyroelektrisch aktiven Materials elektrisch, so kann bei einer Temperaturänderung eine elektrische Spannung oder auch ein Strom gemessen werden. Die Umkehrung dieses Phänomens, das Anlegen einer Spannung führt bei diesen Materialien zu einer Temperaturänderung, wird elektrokalorischer Effekt genannt [Scott2011]. Dieser wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet, jedoch sind insbesondere die PMN-PT-basierenden Einkristalle vielversprechende Werkstoffe für eine praktische Nutzung dieses Effektes [Luo2012].

Der pyroelektrische Effekt findet heutzutage hauptsächlich Anwendung in Infrarotdetektoren [Lang2005]. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zielen ebenfalls auf diese Anwendung ab. Die Infrarotdetektoren besitzen ein vielfältiges Anwendungsfeld. Es werden sowohl einfache Bewegungssensoren gefertigt als auch Hochleistungsetektoren in der Astronomie. Weitere häufige Anwendungen sind der Einsatz in Flammendetektoren und in der IR-Analytik, z.B. in der Analyse von Narkosegasen in der Medizintechnik. Der Anwendungsbereich der Detektoren kann sich zukünftig auch noch auf den Terrahertz-Bereich erweitern [Wang2014].

In den vergangenen Jahren ist die Nutzung des pyroelektrischen Effektes zur Energieerzeugung immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt [Cuadras2010]. Die effektiv realisierbaren Energiemengen sind zwar sehr klein, können jedoch unter Umständen zur Versorgung von autonomen Sensoren ausreichend sein [Zhang2019].

2.1.1 Pyroelektrischer Effekt

Ursache des pyroelektrischen Effektes ist die Änderung der spontanen Polarisation eines kristallinen Materials bei einer Temperaturänderung. Er tritt sowohl in Einkristallen als auch polykristallinen Werkstoffen auf. Voraussetzung für das Auftreten des pyroelektrischen Effektes ist die Existenz einer spontanen Polarisation. Abbildung 1 stellt schematisch den pyroelektrischen Effekt dar.

2.1 Pyroelektrizität – Theorie und Anwendung

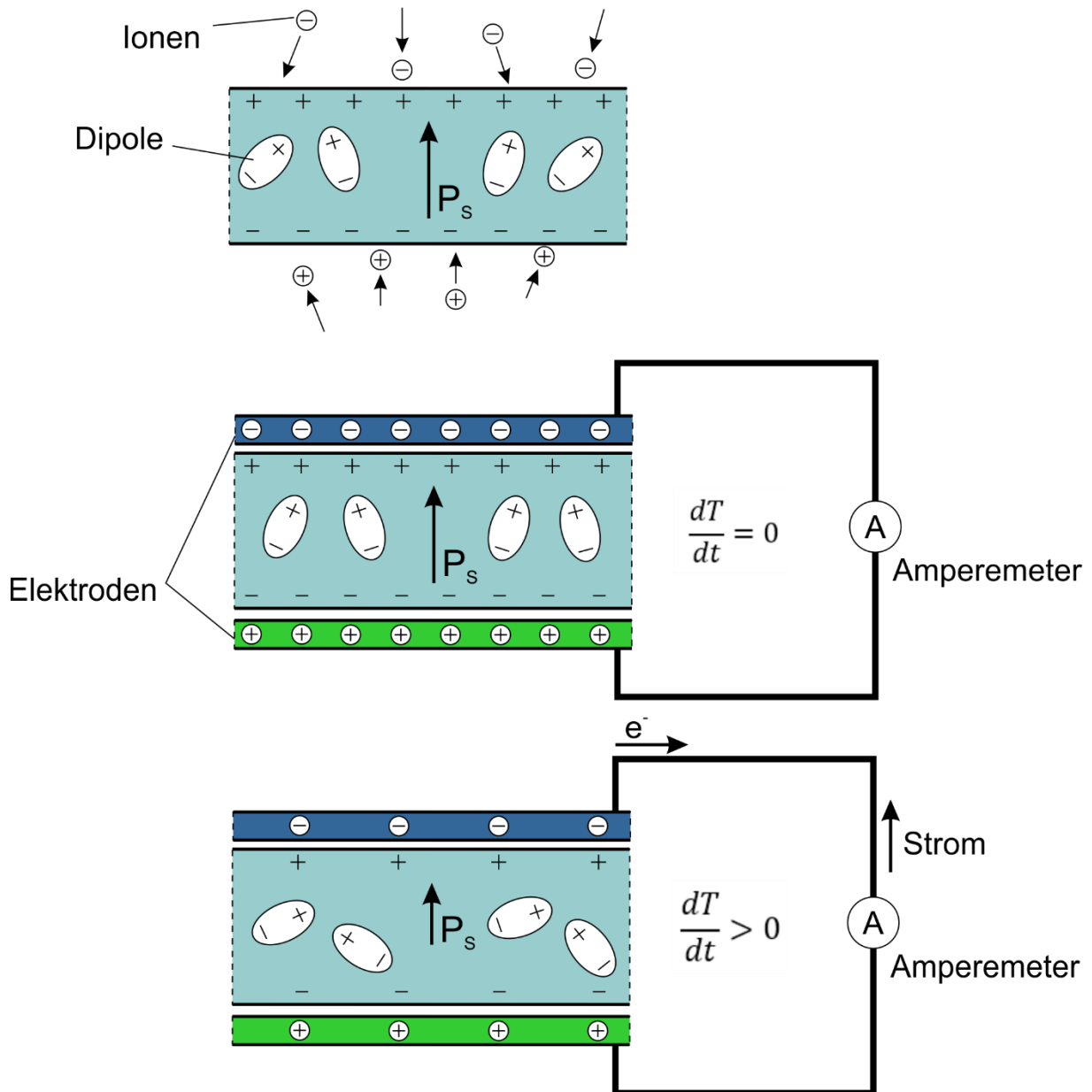


Abbildung 1: Schematische Darstellung des pyroelektrischen Effektes. In dieser vereinfachten Darstellung wird vorausgesetzt, dass kein externes elektrisches Feld oder mechanische Spannungen auf das Material wirken. Die spontane Polarisation des Materials führt zur Adsorption von entgegengesetzten elektrischen Ladungen an den Oberflächen. Bei Temperaturkonstanz stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Eine Änderung der Temperatur führt zur Änderung der spontanen Polarisation, woraus im Fall einer elektrischen Verbindung der Oberflächen ein Stromfluss resultiert. Für weitere Erläuterungen siehe den Text. Abbildung nach [Lang2005].

Für die folgenden Erläuterungen wird vorausgesetzt, dass weder externe elektrische Felder noch mechanische Belastungen auf das Material einwirken. Ein kristallines Material, welches eine spontane Polarisation P_s aufweist, kompensiert das durch die Polarisation auftretende elektrische Feld durch entgegengesetzte Ladungen an der Oberfläche, welche aus der Umgebung des Materials stammen. Tritt keine Temperaturänderung auf, liegt ein Gleichgewichtszustand vor, die an der Oberfläche adsorbierten Ladungen bleiben konstant. Es können makroskopisch keine elektrische Spannung und kein Stromfluss gemessen werden. Die bei einer Temperaturänderung auftretende Änderung der spontanen Polarisation führt zu

einer Änderung des inneren elektrischen Feldes. Im Fall eines geschlossenen Stromkreises fließen die Ladungen ab und es kann der pyroelektrische Strom gemessen werden. Ist kein elektrischer Kontakt zwischen den Oberflächen gegeben, resultiert ein externes elektrisches Feld, welches gemessen werden kann. Das so entstehende elektrische Feld ist auch die Ursache für die schon frühzeitig erkannte Anziehungskraft pyroelektrischer Materialien auf leichte Objekte [Lang2005, Lang1974-1].

Die für das Auftreten des pyroelektrischen Effektes notwendige spontane Polarisation schränkt die Anzahl an Materialien ein, welche den Effekt zeigen. Es müssen zwei kristallographische Bedingungen erfüllt sein, damit ein invarianter polarer Vektor der Polarisation in einem Kristall existiert [Lang1974-1]:

- die Kristallstruktur darf kein Symmetriezentrum aufweisen und
- die Kristallstruktur hat entweder keine rotationssymmetrische Achse oder eine rotationssymmetrische Achse, die nicht gleichzeitig eine Inversionsachse ist.

Von den 32 Punktgruppen trifft dies auf 10 zu. Alle pyroelektrischen Materialien sind gleichzeitig piezoelektrisch, umgekehrt trifft dies jedoch nicht zu. Die größten pyroelektrischen Effekte werden bei ferroelektrischen Materialien beobachtet, insbesondere nahe der Curie-Temperatur. In diesem Fall ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation sehr ausgeprägt.

Es sollte beachtet werden, dass der pyroelektrische Effekt nur bei einer Temperaturänderung auftritt. Eine direkte Messung der absoluten Temperatur ist nicht unmittelbar möglich.

Für eine mathematische Beschreibung des pyroelektrischen Effekts können die thermodynamischen Wechselwirkungen zwischen den stoffmengenunabhängigen intensiven Zustandsgrößen Temperatur (T), elastische Spannung (σ), elektrisches Feld (E) einerseits und den stoffmengenabhängigen extensiven Größen Entropie (S), elastische Dehnung (u), dielektrische Verschiebung (D) andererseits betrachtet werden. Abbildung 2 illustriert die Wechselwirkungen. Die Größen sind im Allgemeinen Tensoren unterschiedlichen Ranges. In den nachfolgenden Gleichungen wird die Einstein'sche Summenkonvention für sich wiederholende Indizes verwendet.

2.1 Pyroelektrizität – Theorie und Anwendung

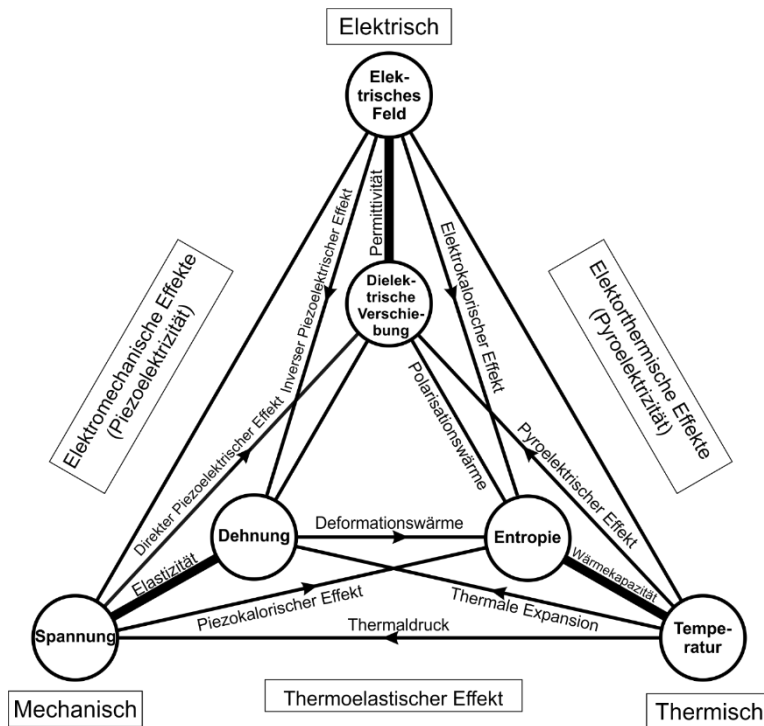


Abbildung 2: Intensive und extensive Variablen, welche das thermische, mechanische und elektrische Verhalten eines Kristalls beschreiben, die magnetischen Eigenschaften wurden vernachlässigt. An den Verbindungslinien sind die jeweiligen Wechselwirkungen zwischen den Größen eingetragen. Abbildung nach [Lang1974-1].

Die Abhängigkeit der extensiven Variablen D (dielektrische Verschiebung) von den intensiven Variablen E (elektrisches Feld), σ (elastische Spannung) und T (Temperatur) kann als totales Differential formuliert werden:

$$dD_i = \left[\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}} \right]_{E,T} d\sigma_{jk} + \left[\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right]_{\sigma,T} dE_j + \left[\frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\sigma,E} dT \quad (1)$$

Die partiellen Ableitungen der dielektrischen Verschiebung nach den intensiven Variablen können durch Tensoren, welche die Materialparameter der jeweiligen Wechselwirkung darstellen, ersetzt werden [Lang1974-1]:

$$dD_i = d_{ij}^T d\sigma_{jk} + \varepsilon_{ij}^{\sigma,T} dE_j + p_i^\sigma dT \quad (2)$$

mit d – piezoelektrische Spannungskoeffizienten, ε – dielektrische Permittivität und p – pyroelektrische Koeffizienten.

Analog kann für die elastische Dehnung u und die Entropie S vorgegangen werden, dies führt zu den Gleichungen 3 und 4:

$$du_{ij} = c_{ijkl}^{E,T} d\sigma_{kl} + d_{ijk}^T dE_k + \alpha_{ij}^E dT \quad (3)$$

mit c – Steifigkeitstensor und α – thermische Ausdehnungskoeffizienten und

$$dS = \alpha_{ij}^E d\sigma_{ij} + p_i^\sigma dE_i + C^{\sigma,E} \frac{dT}{T} \quad (4)$$

mit C – Wärmekapazität [Lang1974, Schaumburg1994].

Betrachtet man nun den Fall einer rein pyroelektrischen Wechselwirkung unter den Bedingungen konstanten elektrischen Feldes und konstanter mechanischer Spannung, so vereinfacht sich Gleichung 2 zu:

$$dD_i = p_i^\sigma dT \quad . \quad (5)$$

Gleichung 3 beschreibt den totalen pyroelektrischen Koeffizienten, wie er auch meist in Messungen bestimmt wird. Er stellt im Allgemeinen einen Tensor 1. Ordnung dar.

Die Bedingungen konstanter mechanischer Spannung und konstanten elektrischen Feldes in Gleichung 5 bedeuten, dass der pyroelektrische Werkstoff bei Temperaturänderung zwei unterschiedliche physikalische Effekte erfährt. Zum einmal führt die Temperaturänderung zu einer Änderung der dielektrischen Verschiebung. Ursache dieser ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung, wie oben beschrieben. Dieser Effekt definiert den primären pyroelektrischen Koeffizienten:

$$p_{pri} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_{\sigma, E} \quad . \quad (6)$$

Da alle pyroelektrischen Materialien gleichzeitig piezoelektrisch sind, führt zum anderen die Temperaturänderung über die thermische Ausdehnung und den damit verbundenen piezoelektrischen Effekt ebenfalls zu einer Änderung der dielektrischen Verschiebung. Dieser Effekt definiert den sekundären pyroelektrischen Koeffizienten:

$$p_{sec} = \left(\frac{\partial D}{\partial u} \right)_{T, E} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\sigma, E} \quad . \quad (7)$$

In Abbildung 3 sind beide Effekte im Wechselwirkungsdiagramm eingezeichnet. Es treten bei pyroelektrischen Werkstoffen immer beide Effekte auf, wobei sich die Effekte gegenseitig verstärken aber auch abschwächen können.

Primärer und sekundärer pyroelektrischer Koeffizient sind in der Messung nicht direkt zu unterscheiden. Bei Kenntnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, piezoelektrischen Koeffizienten und des Steifigkeitstensors des Materials lässt sich der sekundäre pyroelektrische Koeffizient theoretisch bestimmen. Praktisch ist dies aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der notwendigen Materialparameter häufig mit großen Fehlern behaftet.

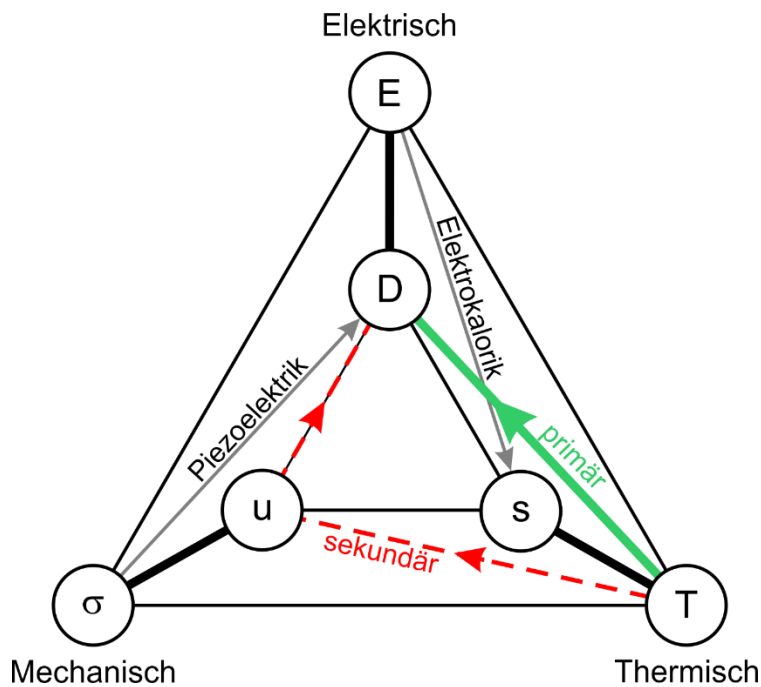


Abbildung 3: Eingezeichnet sind die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen zwischen den Größen, grün der primäre pyroelektrische Effekt, rot der sekundäre pyroelektrische Effekt, sowie grau der direkte piezoelektrische Effekt und der elektrokalorische Effekt. E – Elektrisches Feld, D – Dielektrische Verschiebung, σ – elastische Spannung, u – elastische Dehnung, T – Temperatur, S – Entropie. Nach [Lang2005].

Bei piezoelektrischen, aber nicht pyroelektrischen Werkstoffen tritt der sekundäre pyroelektrische Effekt aus Symmetriegründen nicht auf. In diesen Kristallsystemen heben sich die piezoelektrischen Effekte in den unterschiedlichen Raumrichtungen auf. Bei ungleichmäßiger Erwärmung piezoelektrischer Werkstoffe hingegen kann ein tertiärer pyroelektrischer Effekt gemessen werden, da sich in diesem Fall die durch die Verzerrungen im Kristall entstehenden Ladungen nicht kompensieren.

In der Praxis wird der pyroelektrische Koeffizient meist als Skalar betrachtet, bzw. genauer formuliert entspricht der skalare Pyrokoeffizient p der Größe des pyroelektrischen Vektors in einer Raumrichtung. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dementsprechend verfahren.

2.1.2 Pyroelektrische Infrarotsensoren

Wichtigstes Anwendungsgebiet des pyroelektrischen Effektes sind Infrarotdetektoren. Neben den pyroelektrischen Detektoren existieren auch Detektoren basierend auf dem photoelektrischen Effekt und Bolometer, die auf der Änderung des Widerstands mit steigender Temperatur basieren. Diese beiden Typen sollen hier jedoch nicht weiter besprochen werden.

Vorteile pyroelektrischer Infrarotdetektoren sind der breite detektierbare Frequenzbereich elektromagnetischer Strahlung, der niedrige Energieverbrauch und die relativ hohe Empfindlichkeit auch ohne aufwendige Kühlung der Detektorelemente [Lang2005]. Nachteile sind die materialabhängigen Einschränkungen hinsichtlich Einsatztemperaturen und Luftfeuchtigkeit (siehe auch Kapitel 2.3).

Typische Anwendungen pyroelektrischer Infrarotdetektoren sind Bewegungsmelder, Flamm-detektoren, Detektoren für die Infrarotspektroskopie und Laserdetektoren [Porter1981]. Die Anwendung in bildgebenden Systemen ist ebenfalls möglich [Neumann1995]. In diesem Bereich haben sich jedoch die mittels Halbleitertechnologie zu fertigenden Mikrobolometer durchgesetzt.

Der grundlegende Aufbau eines pyroelektrischen Detektors ist in Abbildung 4 dargestellt.

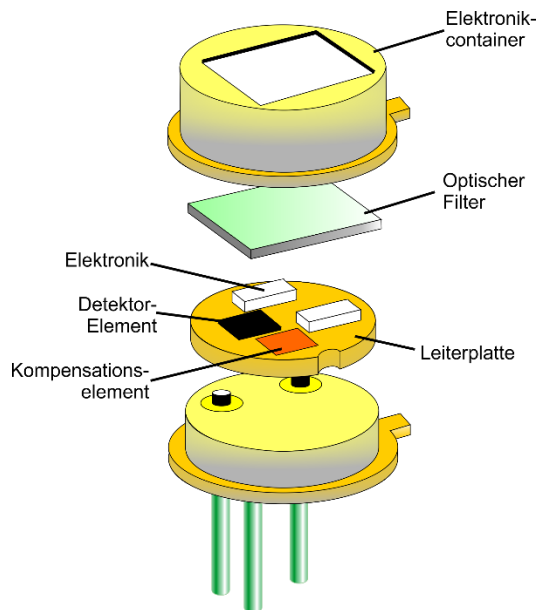


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines pyroelektrischen Detektors in Ein-Kanal-Ausführung mit Kompensationselement. Abbildung nach [Lang2005].

Das pyroelektrische Detektorelement wird so auf ein Trägersystem aufgebracht, dass einerseits möglichst wenig mechanische Schwingungen auf das Element übertragen werden und andererseits die thermische Leitfähigkeit zur Aufhängung dahingehend optimiert wird, dass eine genügend hohe Empfindlichkeit des Systems erreicht wird. Die Infrarotstrahlung fällt durch ein Fenster sowie einen optischen Filter zur Begrenzung der detektierbaren Wellenlänge auf das Detektorelement. Die durch den pyroelektrischen Effekt entstehende Änderung der dielektrischen Verschiebung kann folglich mittels einer geeigneten elektronischen Schaltung entweder als Spannung oder als Strom abgegriffen werden. Dazu ist direkt auf der Trägerplatte eine Verstärkerschaltung aufgebracht, realisiert durch einen Feldeffekttransistor oder Operationsverstärker. Aufgrund der Piezoaktivität der pyroelektrischen Werkstoffe, die bei Vibrationen oder auch Druckänderung ebenfalls elektrische Signale erzeugt, wird neben der schwingungsoptimierten Aufhängung des Detektorelements häufig ein zweites Detektorelement integriert, welches nicht der elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt ist. Durch dieses Kompensationselement können die piezoelektrischen Störsignale, auch als Mikrophonie bezeichnet, effektiv verringert

2.1 Pyroelektrizität – Theorie und Anwendung

werden. Ein Metallgehäuse dient der Abschirmung vor störenden Umwelteinflüssen. Da der pyroelektrische Effekt nur bei Temperaturänderung auftritt, muss durch ein Blendensystem das Detektorelement periodisch abgedeckt werden. Dies wird häufig durch eine rotierende Scheibe realisiert [Whatmore1986].

Der Frequenzbereich, in welchem pyroelektrische Detektoren arbeiten können, ist nicht prinzipiell auf den infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums beschränkt. Durch angepasste Absorptionsschichten lassen sich auch andere Wellenlängenbereiche detektieren. Für die Messung im infraroten Bereich sind kohlenstoffbasierende Absorberschichten üblich.

Es ist ebenfalls möglich, Mehrkanaldetektoren zu fertigen. In diesem Fall befinden sich mehrere Detektor- und Kompensationselemente mit entsprechenden Verstärkern auf der Trägerplatte. Durch Wahl der Filter lassen sich somit mehrere Wellenlängen, bzw. Wellenlängenbereiche, gleichzeitig messen. Neuere Entwicklungen integrieren mikromechanisch einstellbare Filter direkt in das Sensorgehäuse und erlauben dadurch die selektive Messung größerer Wellenlängenbereiche, wie z.B. in der Gasanalytik notwendig [Neumann2008].

In Abbildung 5 ist die Prinzipskizze eines pyroelektrischen Detektors dargestellt. Einfallende elektromagnetische Strahlung führt durch Absorption zur Erwärmung und folglich zur Entstehung eines Pyrostromes i_p :

$$i_p = p A \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

mit p – Pyrokoeffizient senkrecht zur Elektrodenfläche A und parallel zur Polarisation P .

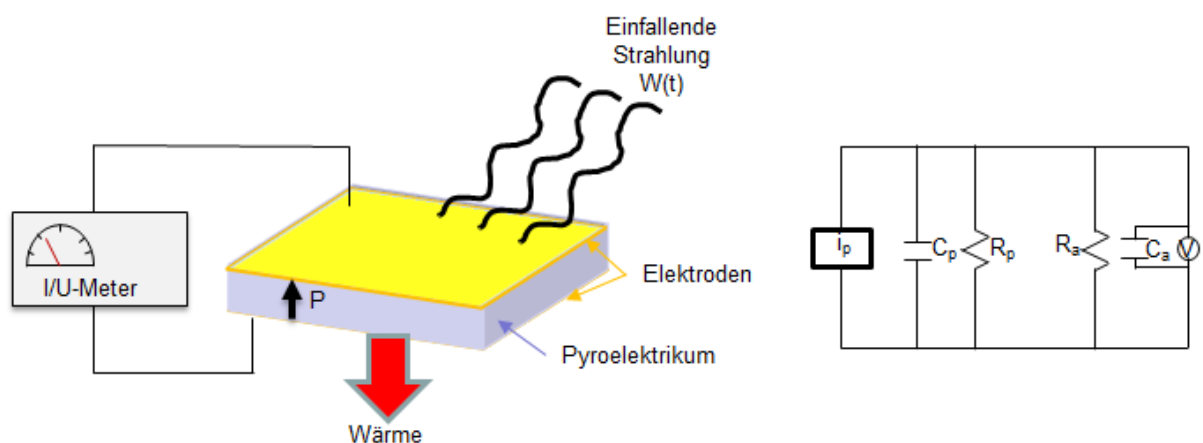


Abbildung 5: Prinzipskizze eines pyroelektrischen Detektors (links) und zugehöriges Ersatzschaltbild (rechts). Nach [Lang1974-1].

Das elektrische Ersatzschaltbild eines solchen Detektors ist ebenfalls in Abbildung 5 gezeigt. Es besteht aus einer Stromquelle i_p , der Kapazität des Pyroelements C_p und einem parallelen endlichen Widerstand R_p , welcher die Restleitfähigkeit des pyroelektrischen Elements berücksichtigt. Das Element ist verbunden mit einem Strommessgerät, vereinfacht dargestellt

durch einen Widerstand R_a , einer Kapazität C_a und einem Voltmeter [Lang1974-1]. In dieser Darstellung nicht berücksichtigt sind eventuelle dielektrische Verluste des pyroelektrischen Elements [Schaumburg1994]. Der Gesamtwiderstand dieses Stromkreises R_D ergibt sich zu:

$$R_D^{-1} = R_p^{-1} + R_a^{-1} \quad (9)$$

und die Gesamtkapazität C_D zu:

$$C_D = C_p + C_a. \quad (10)$$

Für einen Detektor werden die thermische (τ_T) und elektrische (τ_E) Zeitkonstante wie folgt definiert:

$$\tau_T = H_p / G_T' \quad (11)$$

mit H_p – Wärmekapazität des Detektors und G_T – Wärmeleitung in die Umgebung, und

$$\tau_E = R_D C_D. \quad (12)$$

Die Zeitkonstanten liegen bei typischen Detektoraufbauten zwischen 0,1 s und 10 s. Trifft eine sinusförmige elektromagnetische Strahlung $W(t)$

$$W(t) = W_0 e^{i\omega t} \quad (13)$$

auf das Detektorelement mit der Fläche A und der Emissivität η , ist die Temperaturänderung zur Umgebungstemperatur T durch Gleichung 14 beschrieben:

$$\eta W(t) = H_p \frac{dT}{dt} + G_T T. \quad (14)$$

Die Empfindlichkeit R eines Detektors ist definiert als das Verhältnis Eingangssignal zu Ausgangssignal, in diesem Fall Intensität der einfallenden Strahlung zu elektrischem Ausgangssignal. Setzt man die Lösung von Gleichung 14 nach T in Gleichung 8 ein und ermittelt damit die Stromempfindlichkeit R_i des Detektors, erhält man:

$$R_i = \frac{i\omega}{W_\omega} = \frac{\eta p \omega^A / G_T}{(1 + \omega^2 \tau_T^2)^{1/2}}. \quad (15)$$

Aus dem pyroelektrischen Strom lassen sich mit Hilfe der komplexen Impedanz des Stromkreises Z

$$Z = R_D (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{-1/2} \quad (16)$$

über

$$U = I / Z \quad (17)$$

die Spannung U am Verstärker und damit auch die Spannungsempfindlichkeit R_V berechnen:

2.1 Pyroelektrizität – Theorie und Anwendung

$$R_V = \frac{U_\omega}{W_\omega} = \frac{\eta p \omega A^{RD}/G_T}{(1+\omega^2\tau_T^2)^{1/2} (1+\omega^2\tau_E^2)^{1/2}}. \quad (18)$$

Aus den Gleichungen 15 und 18 können nun Rückschlüsse auf das Detektorverhalten bei unterschiedlichen Frequenzen gezogen werden. Die Stromempfindlichkeit eines Detektors ist bei Frequenzen deutlich oberhalb von τ_T^{-1} frequenzunabhängig und deutlich unterhalb proportional zur Frequenz. Die Spannungsempfindlichkeit besitzt ein Maximum zwischen τ_T^{-1} und τ_E^{-1} und ist proportional zur Frequenz unterhalb τ_T^{-1} und umgekehrt proportional zur Frequenz oberhalb τ_E^{-1} [Lang1974-1, Whatmore1986].

Unter Rauschen versteht man die Überlagerung des Messsignals durch ein statistisches, breitbandiges Signal. In pyroelektrischen Detektoren existieren vier Hauptquellen des Rauschens [Whatmore1986]. Diese sind:

- thermisches Rauschen, verursacht durch den Temperatenausgleich des Detektorelements mit der Umgebung,
- Johnson-Rauschen durch die Leitfähigkeit des Pyroelements und des Verstärkers,
- Stromrauschen des Verstärkers und
- Spannungsrauschen des Verstärkers.

All diese Rauschquellen sind unabhängig voneinander, so dass sich das Gesamtrauschen eines Detektors ΔU_N als einfache Summe darstellen lässt:

$$\Delta U_N^2 = \Delta U_T^2 + \Delta U_J^2 + \Delta U_i^2 + \Delta U_a^2. \quad (19)$$

In typischen pyroelektrischen Detektoren dominieren das thermische Rauschen und insbesondere das Johnson-Rauschen durch die Leitfähigkeit des Pyroelements.

2.1.3 Gütefaktoren von Infrarotsensoren und Pyroelektrischen Materialien

Für den Vergleich verschiedener Detektoren sind Kennziffern hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit notwendig. Diese lassen sich daraus ableiten, dass ein Messsignal größer als das Rauschen des Gesamtsystems sein muss, um detektiert zu werden.

Die rauschäquivalente Strahlungsleistung NEP ist definiert durch:

$$NEP = \frac{\Delta U_N}{R_V} \quad (20)$$

und lässt sich als minimale detektierbare Strahlungsleistung interpretieren. Da die NEP für bessere Detektoren kleiner wird, nutzt man in der Praxis meist die reziproke Größe Detektivität. Es hat sich gezeigt, dass die dominierenden thermischen und Johnson-Rauschanteile proportional zur Wurzel der Detektorfläche sind. Aus diesem Grund wurde die spezifische Detektivität D^* eingeführt, die auch heutzutage meist zum Vergleich herangezogen wird [Whatmore1986]

$$D^* = \frac{\sqrt{A} R_V}{\Delta U_N} \quad (21)$$

D^* wird meist in $\frac{\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ angegeben. Werden alle Rauschquellen außer dem thermischen Rauschen ausgeschlossen, so ergibt sich mit Hilfe der statistischen Physik [Whatmore1986] eine maximal mögliche Detektivität bei 25°C von $D^*_{max,25^\circ C} = 1,8 * 10^{10} \frac{\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$.

Formeln 20 und 21 beschreiben Gütefaktoren für den Vergleich von Detektoren. In diesen wird immer das Gesamtsystem betrachtet. Für die Materialauswahl und -entwicklung ist es jedoch zweckmäßig, Gütefaktoren zu definieren, welche nur Materialeigenschaften berücksichtigen.

Aus Gleichung 18 lässt sich ableiten, dass für hohe Frequenzen ω die Spannungsempfindlichkeit des Detektors

$$R_V = \frac{\eta p}{c' d (C_p + C_a) \omega}, \quad (22)$$

mit c' – spezifischen Wärmekapazität und d - Dicke des Pyroelements ist.

Wenn die Kapazität des Pyroelements C_p viel größer als die Kapazität des Verstärkers C_a ist, vereinfacht sich Gleichung 22 zu

$$R_V = \frac{\eta p}{c' \varepsilon_0 \varepsilon_r A \omega}, \quad (23)$$

mit ε_0 – elektrische Feldkonstante und ε_r – Dielektrizitätskonstante des Materials. Daraus kann eine Kennziffer abgeleitet werden [Whatmore1986], welche nur Materialeigenschaften enthält, den Spannungsqualitätsfaktor (Voltage Figure of Merit) F_V :

$$F_V = \frac{p}{c' \varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (24)$$

Ein weiterer Qualitätsfaktor kann abgeleitet werden, wenn, wie oben erläutert, das Johnson-Rauschen die dominante Rauschquelle darstellt. In diesem Fall und unter der Bedingung hoher Frequenzen lässt sich die spezifische Detektivität wie folgt berechnen [Whatmore1986]:

$$D^* = \frac{\eta d}{(4kT)^{1/2}} \frac{1}{\omega^{1/2}} \frac{p}{c' (\varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta)^{1/2}}, \quad (25)$$

mit k – Boltzmann-Konstante und $\tan \delta$ – dielektrischer Verlust des Werkstoffs.

Dies definiert den Detektivitätsqualitätsfaktor (Detectivity Figure of Merit) F_D :

$$F_D = \frac{p}{c' \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta}} \quad (26)$$

Beide Qualitätsfaktoren eignen sich gut für den Vergleich unterschiedlicher Materialien hinsichtlich ihrer Performance in Infrarotdetektoren. Insbesondere F_D kommt häufig zur Anwendung, da hier auch dielektrische Verluste berücksichtigt werden.

2.2 Ferroelektrizität

Aus den Betrachtungen in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 ist abzuleiten, dass für einen bestimmten Anwendungsfall sowohl thermische als auch elektrische Zeitkonstanten des Detektors zu optimieren sind. Für das Detektorelement kann insbesondere formuliert werden, dass die elektrischen Verluste möglichst gering sein sollten. Dies bedeutet praktisch einen möglichst geringen dielektrischen Verlust $\tan\delta$ und geringe elektrische Leitfähigkeit. Gleichzeitig muss die Wärmekapazität klein sein, um überhaupt nennenswerte Temperaturänderungen durch die Strahlung zu erreichen. Praktisch lässt sich dies durch eine geringe Dicke des Pyroelements erreichen. Dabei muss allerdings der Einfluss der Wärmekapazität auf die thermische Zeitkonstante berücksichtigt werden, um eine hohe Empfindlichkeit im gewünschten Frequenzbereich zu erhalten. Ebenfalls muss berücksichtigt werden, dass die elektrische Kapazität des Detektorelements durch eine Verringerung der Dicke steigt, und diese an die verwendeten elektronischen Bauelemente angepasst werden muss. In typischen Detektoren sind die keramischen Detektorelemente zwischen 20 μm und 50 μm dick.

2.2 Ferroelektrizität

Wie aus dem vorigen Kapitel ersichtlich, sind pyroelektrische Materialien Werkstoffe mit einer spontanen Polarisation, die auftritt, ohne dass äußere Felder anliegen. Die spontane Polarisation dieser Materialien kann durch äußere Felder geändert werden. Im Allgemeinen Fall wird die spontane Polarisation nach Entfernen des äußeren Feldes wieder in ihren Ausgangszustand zurückkehren. Bei einem Teil der pyroelektrischen Werkstoffe kann die Polarisation jedoch durch Anlegen eines genügend großen elektrischen Feldes zwischen mindestens 2 stabilen Zuständen geschaltet werden. Es existieren somit mindestens zwei stabile unterschiedliche Polarisationszustände in solchen Kristallen [Whatmore2017]. Solche Materialien werden Ferroelektrika genannt.

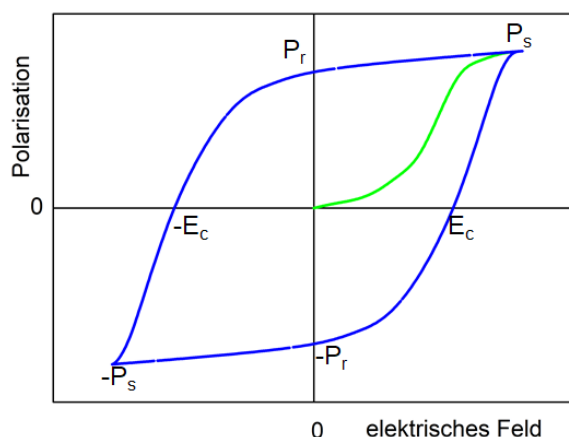


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Hysterese der Polarisation eines ferroelektrischen Werkstoffes in blau. Grün stellt die Neukurve bei erstmaliger Polarisation eines Werkstoffes dar. Eingezeichnet sind Koerzitivfeldstärke E_c , Sättigungspolarisation P_s und remanente Polarisation P_r .

Ferroelektrika zeigen bei Anlegen eines elektrischen Feldes eine Hysterese der Polarisation, siehe Abbildung 6. Charakteristische Kenngrößen einer ferroelektrischen Hysterese sind die

Koerzitivfeldstärke E_c , die remanente Polarisation P_r und die Sättigungspolarisation P_s . Bei erstmaligem Anlegen eines elektrischen Feldes an den Werkstoff steigt die Polarisation nichtlinear auf P_s an, bei Erreichen einer bestimmten Feldstärke ist ein weiterer Anstieg der Polarisation nur noch durch die Permittivität des Werkstoffs gegeben. Wird das elektrische Feld nun auf 0 verringert, so bleibt eine remanente Polarisation erhalten. Wird ein negatives elektrisches Feld angelegt, so verringert sich die Polarisation bei einer Feldstärke $-E_c$ auf 0 und nimmt für größere negative Felder Werte bis $-P_s$ ein. Bei positiver Vergrößerung des Feldes steigt die Polarisation auf $-P_r$ an und erreicht bei E_c wieder 0. Diese Hysterese ist, wenn Alterungserscheinungen vernachlässigt werden, beliebig oft wiederholbar.

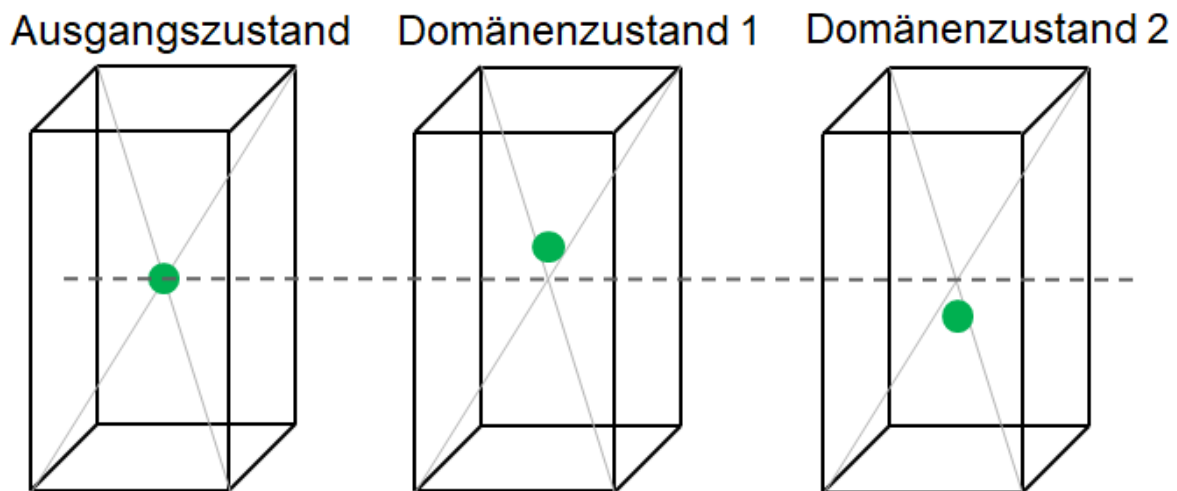


Abbildung 7: Vereinfachte Darstellung der Entstehung von unterschiedlichen Domänen in einem Kristall. Im Ausgangszustand liegt im Beispiel eine tetragonale Zelle mit innenzentriertem Ion vor. Fällt die Temperatur unter die Curietemperatur kann das mittlere Ion eine von zwei Positionen ober- bzw. unterhalb der Symmetrieebene einnehmen. Es entstehen unterschiedlich polarisierte Bereiche im Kristall. Nach [Tagentsev2010]

Mikroskopische Ursache für die Schaltbarkeit der Polarisation ist die Tatsache, dass Ionen in ferroelektrischen Kristallstrukturen zwei oder mehr unterschiedliche, nicht zentralsymmetrische Positionen in der Einheitszelle einnehmen können. Abbildung 7 zeigt schematisch eine tetragonale Elementarzelle mit zwei nicht zentralsymmetrischen Positionen eines innenzentrierten Ions. Das Ion kann jeweils eine Position unterhalb und oberhalb der Symmetrieebene einnehmen. Dies resultiert in einer Polarisation P bzw. $-P$. Nimmt man nun an, dass in mehreren nebeneinander liegenden Elementarzellen die Ionen eine gleiche Verschiebung durchführen, so entstehen größere Bereiche mit gleicher Polarisationsrichtung, die ferroelektrischen Domänen. Der Polarisationsvektor kann in diesem einfachen Fall nur zwei entgegengesetzte Richtungen einnehmen, man spricht in diesem Fall von 180° Domänen. Sind mehrere Richtungen der Verschiebung des Ions möglich, wie z.B. in rhomboedrischen Kristallstrukturen, so kann der Polarisationsvektor entsprechend viele Richtungen einnehmen [Tagentsev2010].

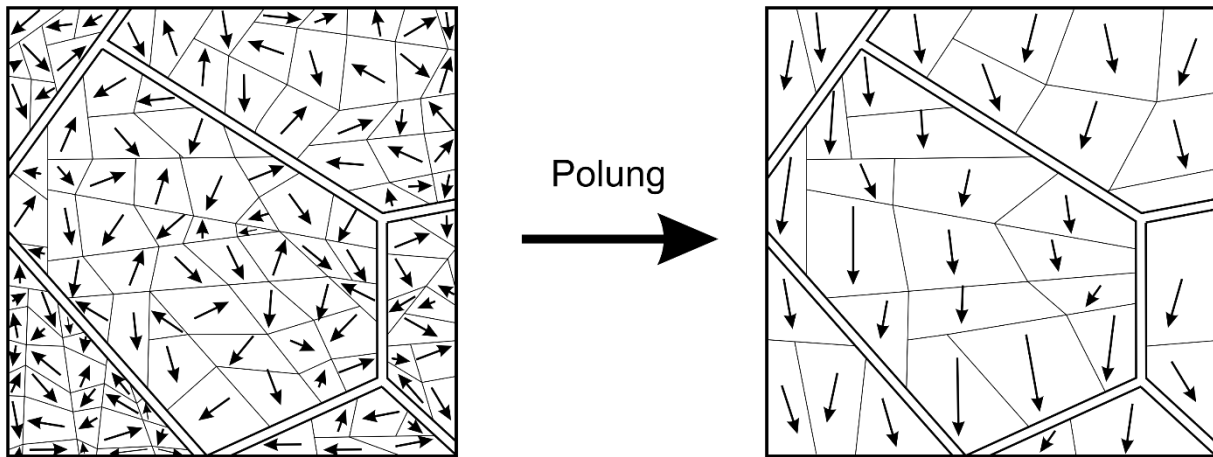


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Polungseffektes. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes orientieren sich die ferroelektrischen Domänen in Richtung des Feldes. Daraus resultiert eine makroskopische Polarisation des Materials.

In einem keramischen Vielkristall sind die Kristallite typischerweise statistisch orientiert. Die ebenfalls statistische Orientierung der Polarisationsvektoren in den ferroelektrischen Domänen führt makroskopisch zu einer Polarisation von 0. Die Kristalle zeigen in diesem Fall makroskopisch auch keinen pyro- oder piezoelektrischen Effekt. Wird nun von außen ein elektrisches Feld angelegt, so orientieren sich die Polarisationsvektoren in Richtung des äußeren elektrischen Feldes (Abbildung 8). Dieser Prozess wird Polung genannt und ist von entscheidender Bedeutung für die praktische Anwendung ferroelektrischer Materialien. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass die ferroelektrischen Domänen im Allgemeinen nicht identisch mit den Körnern in Vielkristallen sind.

Der größte Teil der ferroelektrischen Materialien weist eine Hochtemperaturphase mit hoher Symmetrie auf, die paraelektrisch ist. Bei der Curietemperatur T_c findet eine Phasenumwandlung in ein Kristallsystem niedriger Symmetrie statt, in welchem die Ionen nicht zentralsymmetrische Positionen einnehmen können. Diese Phasenumwandlung kann entweder 1. oder 2. Ordnung sein, in beiden Fällen reduziert sich die remanente Polarisation jedoch mit steigender Temperatur bis T_c [Whatmore2017].

Ferroelektrische Werkstoffe haben eine überragende Bedeutung als Funktionswerkstoffe. Nahe der Curietemperatur steigt die Dielektrizitätskonstante sehr stark an. Dies wird in Kondensatoren ausgenutzt, die erste kommerzielle Anwendung der Ferroelektrika seit den 1940'er Jahren. Durch die Existenz der stabilen unterschiedlichen Polarisationszustände wurde schon früh auf die Möglichkeit, diese Materialien als elektronische Speicherelemente zu nutzen, hingewiesen. Da die Ferroelektrika ebenfalls deutlich höhere Pyro- und Piezokoeffizienten aufweisen als nicht ferroelektrische Werkstoffe, werden sie in diesen Bereichen bevorzugt eingesetzt [Haertling1999].

In der Gruppe der ferroelektrischen Werkstoffe existieren eine Reihe an Materialien, welche einige Besonderheiten gegenüber „normalen“ Ferroelektrika aufweisen. Diese Werkstoffe werden Relaxoren genannt. Relaxor-Materialien unterscheiden sich in drei Punkten wesentlich von reinen Ferroelektrika [Cross1987]:

- Bei einer bestimmten Temperatur werden sehr hohe Werte der Dielektrizitätskonstante erreicht. Dies ähnelt dem Verhalten bei der Curietemperatur der Ferroelektrika, allerdings ist die Temperatur des Maximums stark abhängig von der Frequenz.
- Im Gegensatz zu reinen Ferroelektrika zeigt die Hysteresekurve einen kontinuierlichen Übergang von der typischen ferroelektrischen Hysterese zu nichtlinearem Verhalten. Es tritt kein plötzlicher Verlust der spontanen Polarisierung bei der Curietemperatur auf.
- In Röntgenstrukturuntersuchungen und optischen Messungen ist kein deutlicher Phasenübergang messbar.

Die Gründe für dieses Verhalten sind noch nicht abschließend geklärt. Es ist jedoch nachgewiesen, dass Relaxoren keine vollständig statistische Verteilung unterschiedlicher Ionen im Kristallgitter besitzen, sondern sich Regionen unterschiedlicher Zusammensetzung im Größenbereich von wenigen Nanometern bilden. Weiterhin bilden sich durch koordinierte geringe Verschiebungen der Atome von ihren Gitterplätzen polare Nanoregionen aus [Bokov2006].

Die in pyroelektrischen Infrarotdetektoren aktuell verwendeten Standardmaterialien und auch die in dieser Arbeit untersuchten neuen Materialien sind ferroelektrisch, die keramischen Werkstoffe gehören auch zur Gruppe der Relaxoren.

2.3 LiTaO_3 und TGS – Standardmaterialien für pyroelektrische Detektoren

Eine große Anzahl an pyroelektrischen Werkstoffen ist für die Anwendung in kommerziellen Detektoren untersucht worden. Dazu gehören polymere Werkstoffe, hauptsächlich Polyvinylidenfluorid (PVDF) und seine Copolymere [Neumann1995], aber ebenso ferroelektrische, meist perowskitische Werkstoffe, wie Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) oder BaTiO_3 [Whatmore2004].

Als Standardmaterialien für pyroelektrische Infrarotdetektoren haben sich jedoch LiTaO_3 und Materialien aus der Familie der Triglycinsulfate (TGS) bewährt. Tabelle 1 fasst die Eigenschaften beider Materialien zusammen.

2.3 LiTaO₃ und TGS – Standardmaterialien für pyroelektrische Detektoren

Tabelle 1: Eigenschaften der beiden typischen Materialien für pyroelektrische Detektoren. Die Werte wurden aus [Whatmore1986] entnommen, mit * gekennzeichnete Werte stammen aus eigenen Messungen.

	LiTaO ₃	TGS
Dielektrizitätskonstante ϵ_r bei 1kHz	44* (bei 25°C)	55 (bei 35°C)
Dielektrischer Verlust $\tan\delta$ bei 1kHz	0,0005* (bei 25°C)	0,02 (bei 35°C)
Pyrokoeffizient p [$\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$]	176* (bei 25°C)	550 (bei 35°C)
Spezifische Wärmekapazität c' [$10^6 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$]	3,2	2,6
F_v [m^2/C]	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$
F_D [$\text{Pa}^{-1/2}$]	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$

Lithiumtantalat besitzt eine Struktur aus Sauerstoffoktaedern, deren Zentren abwechselnd mit Lithium- und Tantalionen besetzt sind [Schaumburg1994]. Oberhalb seiner Curietemperatur liegt die Raumgruppe $R\bar{3}m$ vor. Durch Verschiebung der Li- und Ta-Ionen aus der zentralsymmetrischen Position entsteht die Raumgruppe $R\bar{3}m$, das Material wird ferroelektrisch [Whatmore1986]. Der Pyrokoeffizient ist bei diesem Material zwar nicht so hoch wie bei anderen ferroelektrischen Materialien, seine niedrige Dielektrizitätskonstante und vor allem der niedrige dielektrische Verlust führen jedoch zu hohen Detektivitätsqualitätsfaktoren F_D . Besonders vorteilhaft ist die sehr hohe Curietemperatur von 665°C, die einen breiten Einsatzbereich erlaubt, mit nur geringer Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften im für die meisten Detektoren interessanten Temperaturbereich zwischen -40°C und +80°C. Für eine kommerzielle Fertigung vorteilhaft ist die gute Verfügbarkeit des Materials als Einkristall hoher Qualität. Das Material kann in Form abgedünnter (30 μm) und vorgepolter Wafer bezogen werden, so dass für einen Detektoraufbau nur noch Elektroden und Absorptionsschichten aufgebracht werden müssen. Standarddetektoren der Firma Infratec (LME-316) mit einer Detektorfläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ weisen eine spezifische Detektivität von $D^* = 4 \cdot 10^8 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ auf [InfratecLME316]. Die Optimierung des Aufbaus des Detektors lässt jedoch auch höhere spezifische Detektivitäten zu [Norkus2004].

Triglycinsulfat ist ein farbloser, wasserlöslicher Kristall mit der Strukturformel $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{S}$. Das Kristallwachstum erfolgt aus einer wässrigen Lösung. Die polaren Glycingruppen führen zu einer spontanen Polarisierung. Diese kann durch Rotation der Glycingruppen, ausgelöst durch ein äußeres elektrisches Feld, umgedreht werden. Es handelt sich also um einen ferroelektrischen Werkstoff. Als problematisch für die Anwendung von TGS sind die sehr niedrige Curietemperatur von 49°C und die hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zu betrachten. Es wurden eine Reihe von Modifizierungen an diesem Material durchgeführt, vorrangig um die Curietemperatur zu steigern und die Stabilität der Polarisierung

zu erhöhen. Von Bedeutung ist insbesondere das deuterierte TGS (DTGS), bei welchem die Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt werden. Dies führt zu einer Steigerung der Curietemperatur auf 60°C. Weitere Verbesserung kann durch Austausch eines Teils der Glycingruppen mit L-Alanin oder D-Alanin (ATGS) erreicht werden, da sich durch entstehende interne elektrische Felder die Polarisierung auch oberhalb der Curietemperatur nicht aufhebt. Die TGS-basierenden Materialien zeigen die höchsten bekannten F_V -Werte und sind damit für den Einsatz in hochempfindlichen Detektoren geeignet [Porter1981, Whatmore1986].

TGS-basierende Detektorelemente werden heutzutage hauptsächlich im Bereich der Infrarotspektroskopie als Detektormaterialien eingesetzt. Für den Großteil aller anderen Anwendungen ist LiTaO_3 als Detektormaterial üblich.

2.4 Literaturverzeichnis

2.4 Literaturverzeichnis

[Bokov2006] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *J Mater Sci* 41 (2006) 31–52. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>.

[Cross1987] L.E. Cross, Relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics* 76 (1987) 241–267. <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>.

[Haertling1999] G.H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 797–818. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>.

[InfratecLME316] Infratec GmbH, Datenblatt LME316: Rev. 03. https://www.infratec.de/downloads/en/sensor-division/detector_data_sheet/infratec-datasheet-lme-316-.pdf (accessed 19 February 2020).

[Lang1974-1] S.B. Lang, Sourcebook of pyroelectricity, Gordon and Breach, London, 1974.

[Lang1974-2] S.B. Lang, Pyroelectricity: A 2300-year history, *Ferroelectrics* 7 (1974) 231–234. <https://doi.org/10.1080/00150197408238004>.

[Lang2005] S.B. Lang, Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool, *Physics Today* 58 (2005) 31–36. <https://doi.org/10.1063/1.2062916>.

[Luo2012] L. Luo, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, H. Luo, Orientation and phase transition dependence of the electrocaloric effect in $0.71\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.29\text{PbTiO}_3$ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 62907. <https://doi.org/10.1063/1.4745185>.

[Neumann1995] N. Neumann, R. Köhler, G. Hofmann, Infrared sensor based on the monolithic structure Si-P(VDF/TrFE), *Ferroelectrics* 171 (1995) 225–238. <https://doi.org/10.1080/00150199508018435>.

[Neumann2008] N. Neumann, Tunable infrared detector with integrated micromachined Fabry-Perot filter, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* 7 (2008) 21004. <https://doi.org/10.1117/1.2909206>.

[Norkus2004] V. Norkus, R. Koehler, G. Gerlach, Pyroelectric single-element detectors for special applications, in: *Infrared Technology and Applications XXX*, Orlando, FL, SPIE, 2004, p. 836.

[Porter1981] S.G. Porter, A brief guide to pyroelectric detectors, *Ferroelectrics* 33 (1981) 193–206. <https://doi.org/10.1080/00150198108008086>.

[Schaumburg1994] H. Schaumburg, *Keramik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1994.

[Scott2011] J.F. Scott, Electrocaloric Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 229–240. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100341>.

[Tagantsev2010] A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*, Springer New York, New York, NY, 2010.

[Whang2014] J. Wang, J. Gou, W. Li, Preparation of room temperature terahertz detector with lithium tantalate crystal and thin film, *AIP Advances* 4 (2014) 27106. <https://doi.org/10.1063/1.4865097>.

[Whatmore1986] R.W. Whatmore, Pyroelectric devices and materials, *Rep. Prog. Phys.* 49 (1986) 1335. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/49/12/002>.

[Whatmore2004] R.W. Whatmore, Pyroelectric Arrays: Ceramics and Thin Films, *J Electroceram* 13 (2004) 139–147. <https://doi.org/10.1007/s10832-004-5090-2>.

[Whatmore2017] R. Whatmore, Ferroelectric Materials, in: S. Kasap, P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2nd ed., Springer International Publishing, Cham, 2017

[Zhang2019] K. Zhang, Y. Wang, Z.L. Wang, Y. Yang, Standard and figure-of-merit for quantifying the performance of pyroelectric nanogenerators, *Nano Energy* 55 (2019) 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.020>.

3.1 Das System PMN-PT

3 Hochempfindliche Detektoren auf Basis von PMNT-Einkristallen

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Herstellung pyroelektrischer Sensoren mit einer spezifischen Detektivität von $D^* \approx 1 * 10^9 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$. Gleichzeitig sollte der Aufbau der Standarddetektoren der Infratec GmbH weitestgehend beibehalten werden, mit möglichst minimalen Änderungen in der Fertigungstechnik. Mit einer solchen spezifischen Detektivität wären die Detektoren vergleichbar zu Detektoren mit TGS als Detektormaterial, gleichwohl ohne die in Kapitel 2.3 erwähnten materialspezifischen Einschränkungen.

Zur Lösung dieser Aufgabenstellung wurden kommerziell erhältliche PMN-PT-basierte Einkristalle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung hinsichtlich ihrer pyro- und dielektrischen Eigenschaften untersucht, um Materialien geeigneter chemischer Zusammensetzung und Kristallorientierung zu identifizieren.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Polungsbedingungen zu untersuchen. Ziel war die Einstellung eines eindomänen Zustands der Kristalle.

Im Verlauf dieses Projektteils zeigte sich, dass PMN-PT-basierte Einkristalle durch das Abdünnen auf Dicken unter 50 μm deutliche Degradationserscheinungen aufweisen. Diese waren mittels einer geeigneten Nachbehandlung zu beseitigen.

3.1 Das System PMN-PT

Keramiken der Mischkristallreihe $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) gehören zur Gruppe der Perowskite. Diese kristallisieren oberhalb der Curietemperatur in einer idealen kubischen Perowskitstruktur der allgemeinen Form ABO_3 . Abbildung 9 stellt diese Struktur dar: die A-Kationen besetzen in der kubischen Elementarzelle die Würfecken, die B-Kationen die Würfelmittelpunkte und die Sauerstoffatome die Flächenmitten.

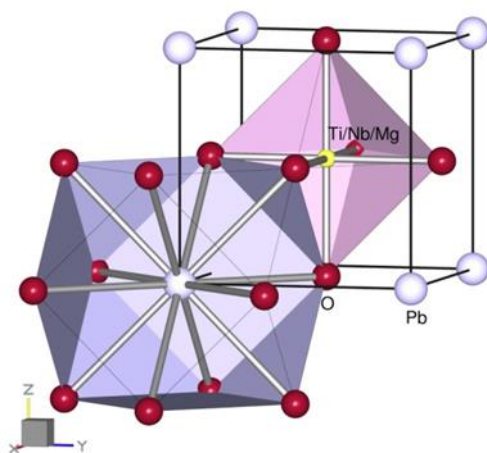


Abbildung 9: Ideale kubische Perowskitstruktur von PMN-PT. Reprinted from [Luo2013], with the permission of AIP Publishing.

Oberhalb der Curietemperatur sind die Materialien paraelektrisch. Unterhalb der Curietemperatur zeigen die Materialien ferroelektrisches Verhalten, verursacht durch die Verschiebung der B-Atome, resultierend in einer schaltbaren spontanen Polarisation.

Reines PMN gehört zu einer Gruppe von Werkstoffen, die sich in ihrem Verhalten deutlich von idealen Ferroelektrika unterscheiden. Nahe des ferro-paraelektrischen Phasenübergangs zeigen ideale Ferroelektrika einen scharfen Übergang, gekennzeichnet z.B. durch einen deutlichen Peak im Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante ohne eine Frequenzabhängigkeit. PMN weist hingegen eine deutliche Frequenzabhängigkeit dieses Peaks auf. Materialien mit dieser Eigenschaft werden Relaxor genannt. Relaxor-Werkstoffe zeichnen sich durch extrem hohe Dielektrizitätskonstanten sowie Piezoeffizienten in der Nähe der Übergangstemperatur aus. PMN-PT Werkstoffe zeigen bei niedrigen PT-Gehalten ebenfalls Relaxor-Verhalten, dieses wandelt sich zu einem rein ferroelektrischen Verhalten bei PT-Gehalten ab ca. 30% [Zekria2005].

Typischerweise werden die Materialien in polykristalliner Form als gesinterte monolithische Keramiken oder auch als Dünnschichten gefertigt. Einkristalle aus PMN-PT können jedoch deutlich bessere Funktionseigenschaften aufweisen, wenn die Kristallorientierung und Polungsbedingungen für die Anwendung optimiert werden [Zhang2012].

Die Kristallstruktur PMN-PT-basierender Einkristalle unterhalb der Curietemperatur ist Gegenstand intensiver Untersuchungen [Ye2001, Xu2001]. Der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallorientierung, Vorbehandlung und Polungsbedingungen ist äußerst komplex. Abbildung 7 zeigt ein einfaches Phasendiagramm für PMN-PT.

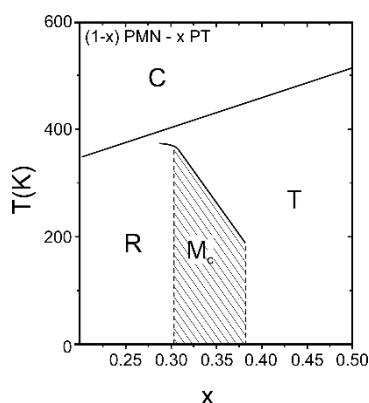


Abbildung 10: Einfaches Phasendiagramm für PMN-PT. Oberhalb der Curietemperatur liegt eine kubische (C) Kristallstruktur vor. Unterhalb existieren eine rhomboedrische (R), tetragonale (T) und monokline (M_c) Phase. Der Bereich zwischen 30% und 38% PT stellt eine morphotrope Phasengrenze analog zum System PZT dar. Nach [Noheda2002].

Im System PMN-PT existieren unterhalb der Curietemperatur neben einer rhomboedrischen (oder auch orthorhombischen) Kristallstruktur eine tetragonale Struktur sowie mehrere unterschiedliche monokline Strukturen. Daneben wurde auch die Existenz einer triklinen

3.2 Optimierte PMN-PT-basierte Einkristalle für pyroelektrische Anwendungen

Übergangstruktur vorhergesagt, siehe Kapitel 3.4.1. Die Schwierigkeit in der Strukturaufklärung besteht einerseits in der Ähnlichkeit der Phasen zueinander, was eine Strukturaufklärung mittels normaler Röntgenbeugung erschwert, und andererseits in den schon erwähnten komplexen Zusammenhängen zwischen Vorbehandlung, Polungsbedingungen und Kristallart.

PMN-PT Einkristalle können auf unterschiedliche Weise gezüchtet werden. Einen Überblick über die Methoden und die historische Entwicklung geben [Zhang2012, Sun2014 und Xu2014]. In der industriellen Fertigung hat sich ein modifiziertes Bridgman-Verfahren durchgesetzt. Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsoxide in einen verschlossenen Platintiegel gefüllt. Dieser wird in einem Ofen auf Temperaturen über der Schmelztemperatur der Oxide erhitzt. Nach einer Zeit von mehreren Stunden wird der Platintiegel sehr langsam nach unten aus dem Ofen herausgezogen, der Einkristall wächst ausgehend von einem eingebrachten Einkristall am Übergang Schmelze – Feststoff. Die Methode erlaubt die Fertigung von Einkristallen mit Durchmessern und Längen von über 100 mm. Es können auf diese Weise Kristalle in kubischer [111], [001] und [011] Richtung gezüchtet werden. Als problematisch bei der Züchtung erweisen sich hauptsächlich zwei Punkte [Sun2014]:

- Die chemische Zusammensetzung der Kristalle entlang der Wachstumsrichtung ist nicht homogen.
- Es kann zur Bildung einer Pyrochlorphase kommen.

Das erste Problem ist noch nicht gelöst. Die Bildung der Pyrochlorphase kann durch Nutzung von angepassten Ausgangsstoffen und einer sehr genauen Temperaturführung größtenteils verhindert werden.

PMN-PT Einkristalle werden aufgrund des hohen Preises hauptsächlich in piezoelektrischen Hochleistungsanwendungen eingesetzt. Hauptgebiete sind die medizinische Ultraschalltechnik und SONAR-Anwendungen. Für pyroelektrische Anwendungen eignen sich [111]-orientierte Kristalle mit Zusammensetzungen knapp unterhalb der morphotropen Phasengrenze am besten.

3.2 Optimierte PMN-PT-basierte Einkristalle für pyroelektrische Anwendungen

Reine PMN-PT Einkristalle weisen zwei Hauptprobleme im Hinblick auf den Einsatz als pyroelektrische Detektorelemente auf. Einerseits ist der dielektrische Verlust der PMN-PT-Einkristalle im Vergleich zu LiTaO_3 hoch. Ein zweites Problem stellt die niedrige Curietemperatur der Kristalle dar. So liegt diese für PMN-28PT bei ca. 95°C . In der für die Detektoren üblicherweise verwendeten Aufbau- und Verbindungstechnik kommen jedoch Temperaturen deutlich über 100°C zur Anwendung, z.B. bei der Aushärtung der Absorberschicht und Kleber. In Zusammenhang mit der niedrigen Curietemperatur ist auch

die deutlich stärker ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der PMNT-Kristalle problematisch. Beide Probleme können durch Anpassung der chemischen Zusammensetzung gelöst werden.

Die Dotierung der Einkristalle mit ca. 0,5 – 1 % Mangan führt zu einer deutlichen Verringerung des dielektrischen Verlustes. Ursache sind die entstehenden Sauerstoffleerstellen, welche die Beweglichkeit der ferroelektrischen Domänenwände stark einschränken und somit deren Beitrag zum dielektrischen Verlust deutlich reduzieren [Tang2006].

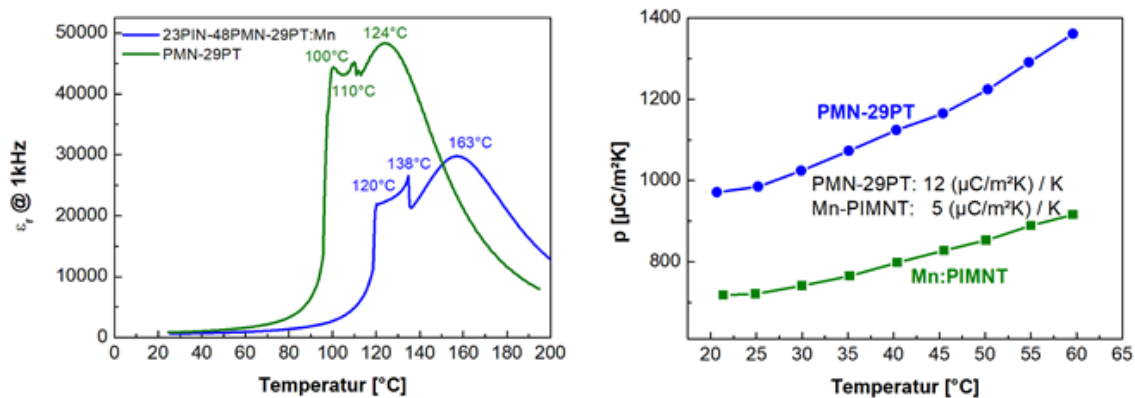


Abbildung 11: Links: Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante für PMN-29PT und PIN-PMN-PT bzw. PIMT), die Peaks zeigen Phasenumwandlungen an; rechts: Die Temperaturabhängigkeit des Pyrokoeffizienten für PIN-PMN-PT zeigt eine deutlich kleinere Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu PMN-29PT. (eigene Messungen)

Eine Erhöhung der Curietemperatur ist möglich, wenn [001]-orientierte tetragonale Kristalle aus dem System PMN-PT verwendet werden. Eigene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass dies mit einer Verschlechterung der Detektivitätsfaktoren aufgrund niedrigerer Pyrokoeffizienten und höherer Dielektrizitätskoeffizienten einhergeht. Eine Alternative bieten Kristalle aus dem System Blei-Indium-Niobat - Blei-Magnesium-Niobat – Blei-Titanat (PIN-PMN-PT oder PIMNT) [Wang2012]. Diese zeigen deutlich höhere Phasenübergangstemperaturen und damit einhergehend auch eine niedrigere Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften. Zwischen PIN-37PT und PMN-32PT verläuft analog zu anderen perowskitischen Strukturen eine morphotrope Phasengrenze [Wang2012]. Die genaue Breite dieses Bereiches ist noch nicht abschließend geklärt. Die Curietemperatur der Materialien steigt allgemein mit steigendem PT- und PIN-Gehalt an.

3.2 Optimierte PMN-PT-basierte Einkristalle für pyroelektrische Anwendungen

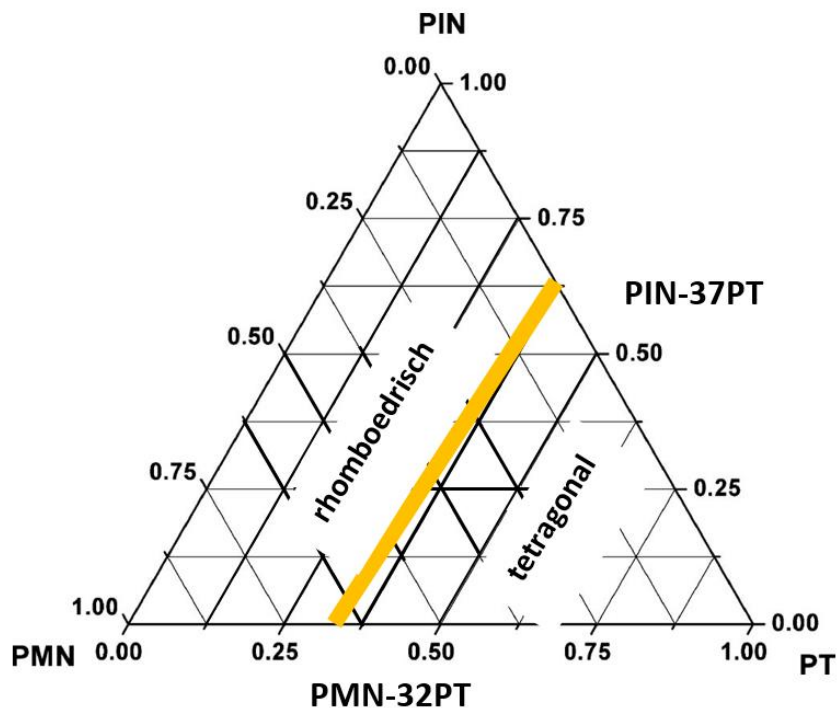


Abbildung 12: Phasendiagramm PIN-PMN-PT nach [Wang2012]. Die morphotrope Phasengrenze, deren Verlauf noch nicht genau bestimmt wurde, ist gekennzeichnet durch die dicke, gelbe Linie.

In Tabelle 2 sind die Eigenschaften von PMN-28PT, Mn-dotiertem PIN-PMN-PT und LiTaO_3 gegenübergestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften von reinem PMN-PT und einer optimierten Mn-dotierten Zusammensetzung aus dem System PIN-PMN-PT im Vergleich zu LiTaO_3 . (eigene Untersuchungen)

	PMN-28PT [111]	PIN26-PMN42-PT32:Mn [111]	LiTaO_3
Dielektrizitätskonstante ϵ_r bei 1kHz und 25°C	550	520	44
Dielektrischer Verlust $\tan\delta$ bei 1kHz und 25°C	0,0027	0,001	0,0005
Pyrokoeffizient p [$\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$] bei 25°C	1080	700	176
Spezifische Wärmekapazität c' [$10^6 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$]	2,5	2,5	3,2
F_v [m^2/C]	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$
F_D [$\text{Pa}^{-1/2}$]	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Die Detektivitätsfaktoren der PMN-PT-basierenden Einkristalle sind ca. 1 Größenordnung höher als die von Lithiumtantalat. Vergleicht man die Systeme PMN-PT und Mn-dotierte PIN-PMN-PT so sind diese ähnlich. Zwar weisen PIN-PMN-PT-Kristalle deutlich niedrigere Pyrokoeffizienten auf, diese werden jedoch durch die niedrigere Dielektrizitätskonstante und den niedrigeren dielektrischen Verlust kompensiert. Vorteilhaft für PIN-PMN-PT sind die höheren Curietemperaturen.

3.3 Vorbehandlung der Einkristalle

Die für die Fertigung hochempfindlicher Detektoren notwendigen geringen Dicken von ca. 30 μm der pyroelektrischen Detektorelemente bedingen ein Abdünnen der Einkristalle. Dieses geht mit Entpolungserscheinungen und einer Degradation der ferroelektrischen Eigenschaften einher.

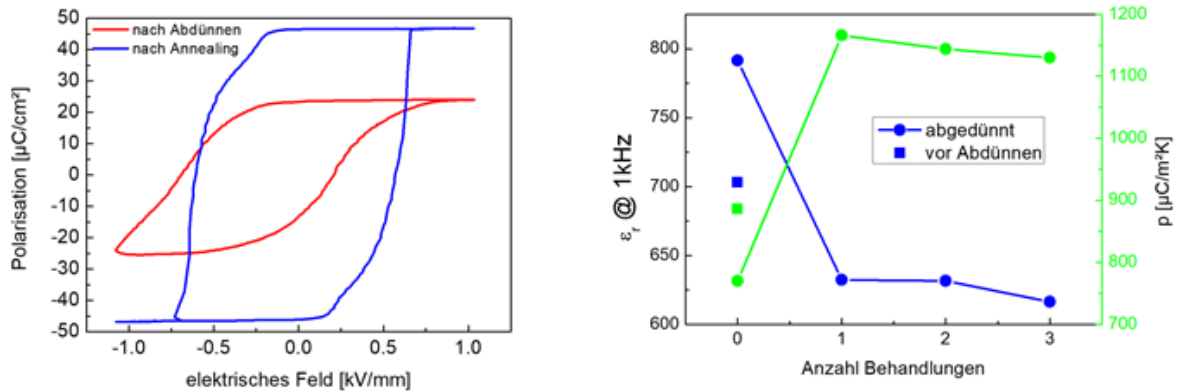


Abbildung 13: Links: P-E-Kurven von abgedünnten Proben ohne Wärmebehandlung und mit Wärmebehandlung; Rechts: Dielektrizitätskonstante und Pyrokoeffizient von abgedünnten Proben nach unterschiedlich häufiger Wärmebehandlung und Polung, zum Vergleich sind die Werte des Ausgangskristalls eingetragen. (Eigene Untersuchungen)

Abbildung 13 zeigt ferroelektrische Hysteresen einer abgedünnten und einer nachbehandelten Probe. Die nachbehandelte Probe zeigt eine gut ausgeprägte Hysterese mit deutlich erhöhter Sättigungspolarisation. Durch wiederholtes Wärmebehandeln und Polen können die Dielektrizitätskonstante verringert und der Pyrokoeffizient gesteigert werden.

3.4 Veröffentlichungen

3.4 Veröffentlichungen

3.4.1 Dielectric, ultraviolet/visible, and Raman spectroscopic investigations of the phase transition sequence in $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.29PbTiO_3 crystals

H. Katzke,¹ M. Dietze,¹ A. Lahmar,¹ M. Es-Souni,¹ N. Neumann,² und S.-G. Lee³

¹Institute of Material and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Gernzstr. 3, DE-24149 Kiel, Germany

²InfraTec GmbH, Gostritzer Str. 61-63, DE-01217 Dresden, Germany

³IBULE Photonics, 7-39, Songdo dong, Yeonsu-gu, Incheon, 406-840, Republic of Korea

Reprinted article with permission from H. Katzke, M. Dietze, A. Lahmar, M. Es-Souni, N. Neumann, S.-G. Lee, Dielectric, ultraviolet/visible, and Raman spectroscopic investigations of the phase transition sequence in $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.29PbTiO_3 crystals, Phys. Rev. B 83, 174115 (2011). Copyright 2011 by the American Physical Society.

DOI: [10.1103/PhysRevB.83.174115](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174115)

In dieser Veröffentlichung wurden die Phasenumwandlungen von [111]-orientierten PMN-29PT Einkristallen im ungepolten und gepolten Zustand untersucht. Dafür wurden temperaturabhängige Messungen der Impedanz, der optischen Eigenschaften sowie Ramanspektroskopie durchgeführt. Ergänzt werden diese Experimente durch Röntgenstrukturuntersuchungen und eine gruppentheoretische Betrachtung der Phasenumwandlungen. Die Untersuchungen zeigen, dass die Phasenumwandlungen sich im gepolten und ungepolten Zustand unterscheiden und wesentlich komplexer sind als bis dahin in der Literatur angenommen.

Der Autor der Dissertation führte die temperaturabhängigen Impedanzmessungen, die Röntgenbeugung und einen Teil der Ramanuntersuchungen durch. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte ebenfalls durch den Autor. Dr. Katzke führte die weiteren Ramanuntersuchungen und die optische Spektroskopie durch und entwarf das gruppentheoretische Modell der Phasenumwandlungen. Dr. Lahmar brachte Ergebnisse von Voruntersuchungen ein. Dr. Lee stellte die untersuchten Kristalle zur Verfügung. Der Autor der Dissertation entwarf in Zusammenarbeit mit Dr. Katzke das Manuskript. Dr. Neumann validierte die Ergebnisse und Prof. Es-Souni redigierte den Text des Manuskripts.

Dielectric, ultraviolet/visible, and Raman spectroscopic investigations of the phase transition sequence in $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.29\text{PbTiO}_3$ crystals

H. Katzke,¹ M. Dietze,¹ A. Lahmar,¹ M. Es-Souni,^{1,*} N. Neumann,² and S.-G. Lee³

¹*Institute of Material and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Gernzstr. 3, DE-24149 Kiel, Germany*

²*InfraTec GmbH, Gostritzer Str. 61-63, DE-01217 Dresden, Germany*

³*IBULE Photonics, 7-39, Songdo dong, Yeonsu-gu, Incheon, 406-840, Republic of Korea*

(Received 25 October 2010; revised manuscript received 2 May 2011; published 31 May 2011)

The structural changes of $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.29\text{PbTiO}_3$ (PMN-29PT) are studied by dielectric and optical absorption and hard-mode Raman spectroscopy as a function of temperature. In addition to the known phase transitions of this material at 100, 110 and 124 °C two new transitions at 42 and 60 °C are observed in unpoled [111]-oriented PMN-29PT single crystals. The phase transitions are associated with changes of the dielectric and optical properties arising from small changes of the inherent local symmetry. The experimental results are analyzed theoretically and a model for the temperature-dependent rotation of the spontaneous polarization is proposed. The formation of two new low-temperature phases, at least on a local scale, reflect an underlying polarization rotation path being much more complex than currently believed.

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.174115

PACS number(s): 77.84.Ek

I. INTRODUCTION

In the last decade single crystals of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) have emerged as highly promising multifunctional materials with excellent electromechanical and electrooptical properties, particularly for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB).¹⁻⁴ The applications range from wave guides to ultrasonic transducers for high-performance ultrasonic imaging in diagnostics.⁴⁻⁶ In the [111] orientation PMN-PT single crystals possess excellent pyroelectric properties making them interesting candidates for pyroelectric detectors with sensitivities that could match those of deuterated tryglycine sulphate single crystals (DTGS), which are the materials with the best known sensitivity yet combining high robustness and chemical stability.⁷ These excellent properties probably originate from structural features inherent to the MPB first discovered in the $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZT) system.⁸⁻¹⁰ In particular, the discovery of two intermediate monoclinic ferroelectric phases being thought to mediate the structural transition from rhombohedral to tetragonal has offered a suitable framework for correlating crystal chemistry and physical properties observed in the MPB region.¹¹⁻¹⁶ Vanderbilt and Cohen have shown in their pioneering theoretical work¹⁷ that three types of monoclinic structures, namely M_A ($P_x = P_y \neq P_z$, $P_z > P_x$) and M_B ($P_x = P_y \neq P_z$, $P_z < P_x$) with Cm symmetry and M_C with Pm symmetry, are stable in the MPB composition range, stimulating extensive experimental work to prove their existence using different techniques.¹¹⁻¹⁵ Ye *et al.* have investigated the effect of poling and report that the monoclinic M_A -type phase appears at room temperature in poled PMN-35PT crystals under an electric field of 43 kV/cm while in crystals poled under electric fields below 5 kV/cm the rhombohedral phase predominated.¹⁸ Yang *et al.* reported an electric-field-induced $M_C \rightarrow M_A$ phase transition in a PMN-33PT single crystal investigated by polarized micro-Raman spectroscopy.¹⁹ Temperature-dependent studies by Bao *et al.* claimed the coexistence of monoclinic M_A -

and M_C -type phases in a PMN-32PT single crystal at room temperature. The transition sequence taking place during heating is reported to be $M_A \rightarrow M_C \rightarrow C$.²⁰

In the present work we present a systematic study of the phase transitions in an [111]-oriented single crystal of $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.29\text{PbTiO}_3$ using x-ray diffraction, temperature-dependent dielectric properties, and ultraviolet/visible (UV/VIS) and Raman spectroscopy. We show that two low-temperature phases are stabilized in unpoled [111]-oriented PMN-29PT. The phase transitions are analyzed theoretically in the framework of the Landau theory of phase transitions. This approach reveals unifying schemes for the transition mechanisms allowing us to propose a self-consistent model for the underlying polarization rotation path.

II. EXPERIMENTAL

$0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.29\text{PbTiO}_3$ (PMN-0.29PT) single crystals are grown from the melt by a modified Bridgman technique.²¹ [111]-oriented crystals are cut into square pieces of $0.5 \times 0.5 \times 0.03$ cm³ and polished using a diamond suspension. The electrical poling is performed at 80 °C under an electric field of 10 kV/cm for 30 min followed by a slow cooling process to room temperature under an applied electric field. Depoling of the crystal is performed by heating it with 2K/min to 200 °C, holding it for 30 min at this temperature, following with a slow cooling process with less than 2K/min to ambient temperature. Dielectric measurements are performed at 1, 10, and 100 kHz with a computer-controlled Agilent 4192A impedance analyzer equipped with a hot stage ensuring a temperature control of ± 0.5 K. The ac-driving-signal amplitude was 100 mV.

X-ray diffraction studies are performed with a Bragg-Brentano diffractometer (by PanAnalytical X'Pert PRO MPD, Netherlands) operating in the $\Theta/2\Theta$ mode using monochromatic $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406$ Å). Optical properties are measured at different temperatures using a ultraviolet/visible/near infrared (UV/VIS/NIR) spectrophotometer (by Lambda35, Perkin Elmer) equipped with a homemade heating

stage ensuring a temperature control of ± 0.5 K. Temperature-dependent Raman spectra are recorded with a SENTERRA Raman microscope spectrometer (by Bruker, Germany) at 536 nm excitation wavelength and a laser power of 20 mW. The temperature is controlled to ± 0.5 K and the instrumental resolution is around 3 cm^{-1} . Raman band positions and intensities are evaluated by fitting the spectra using the software package OPUS 6.5 (by Bruker, Germany).

III. RESULTS

A. Dielectric properties

Figure 1 represents the dielectric constant and the dielectric loss of a PMN-29PT single crystal at 1, 10, and 100 kHz as a function of temperature. The poled crystal [see Fig. 1(a)] shows two sharp phase transitions at 100 and 110 °C, followed by a broad $\epsilon(T)$ peak centered at 124 °C with a maximum dielectric constant of 40 000. Such diffuse ferroelectric-paraelectric phase transition is typical for relaxor ferroelectrics and can be attributed to atomic disorder and compositional fluctuations in the crystal.²² The unpoled crystal [see Fig. 1(b)] exhibits

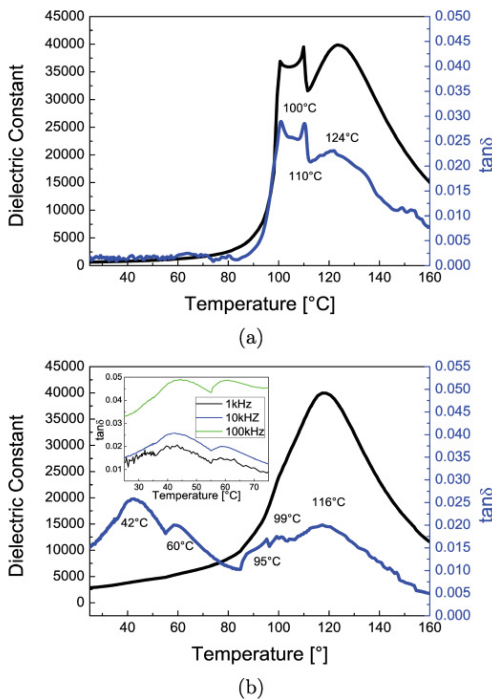


FIG. 1. (Color online) Temperature dependence of the dielectric constant ϵ and the dielectric loss $\tan \delta$ for a PMN-29PT single crystal measured at 10 kHz for (a) poled crystal and (b) unpoled crystal. The inset in panel (b) shows the dielectric loss in the low-temperature range for different frequencies: 1 (black), 10 (blue), and 100 kHz (green).

five dielectric anomalies, at 42, 60, 95, 99, and 116 °C in the dielectric loss, whereas the dielectric-constant measurement shows only one broad peak centered at 116 °C with a maximum of 40 000. It is well known that the dielectric behavior of a crystal is very sensitive to structural changes, therefore, the dielectric-loss peaks can be assigned to phase transitions in the material occurring as a function of temperature. The two sharp anomalies at 100 and 110 °C for the poled crystal and 95 and 99 °C for the unpoled crystal are assigned to the monoclinic \rightarrow monoclinic and monoclinic \rightarrow tetragonal phase transitions whereas the broad anomalies at 124 °C and 116 °C are related to the ferroelectric \rightarrow paraelectric phase transition in PMN-PT, respectively. For the unpoled sample two further low-temperature anomalies are observed at 42 and 60 °C. To our knowledge it is the first time that low-temperature anomalies are reported to occur in permittivity measurements of unpoled PMN-PT compounds. Frequency-dependent measurements show no shift in the peak temperatures for these anomalies, revealing that relaxation processes can be discarded as a possible explanation for their occurrence.

B. X-ray diffraction studies

The x-ray diffraction patterns of the poled and unpoled PMN-29PT single crystal are shown in Fig. 2(a). Due to the fact that the single crystal is oriented along the pseudocubic [111] direction, the information content of the powder x-ray diffraction studies is limited to the pseudocubic hhh reflections. Figure 2(a) shows the splitting of the pseudocubic 111 reflection and a significant intensity change after poling, indicating a field-induced structural phase transition. Figure 2(b) shows the calculated intensities for the rhombohedral $R3m$ phase, the monoclinic M_A and M_B phases with Cm symmetry, the monoclinic M_C phase with Pm symmetry, and the cubic $Pm\bar{3}m$ phase, assuming a single-crystal preferred orientation along the pseudocubic [111] direction for all phases. The experimental intensities for the poled crystal are in accordance with the calculated intensities for the monoclinic Cm phases, whereas a rhombohedral structure is found for the unpoled crystal in accordance with previous studies.²³

C. UV/VIS spectroscopy

The optical transmittance spectra of a poled [111]-oriented PMN-29PT single crystal in the visible and near UV regions are shown in Fig. 3 at different temperatures. The crystal is all transparent in the visible region and rolls off near 450 nm, and it becomes completely absorbing around 390 nm, indicating an optical absorption edge in near UV. With increasing temperature the maximum transmittance increases from 64.5% at 25 °C to 66.9% at 125 °C and the short-wavelength cutoff becomes sharper. The transmittance at 800 nm is shown as a function of temperature in Fig. 4(a). The transmittance is more or less constant with a slight increase from 61.0% at 25 °C to 62.6% at 125 °C. When the sample is cooled down to room temperature, the transmittance follows the heating curve down to 90–100 °C; below 90 °C the transmittance decreases significantly from 61.8% to 54.2% at 30 °C, indicating that the phase behaviors are different for heating and cooling conditions. The following reasons can

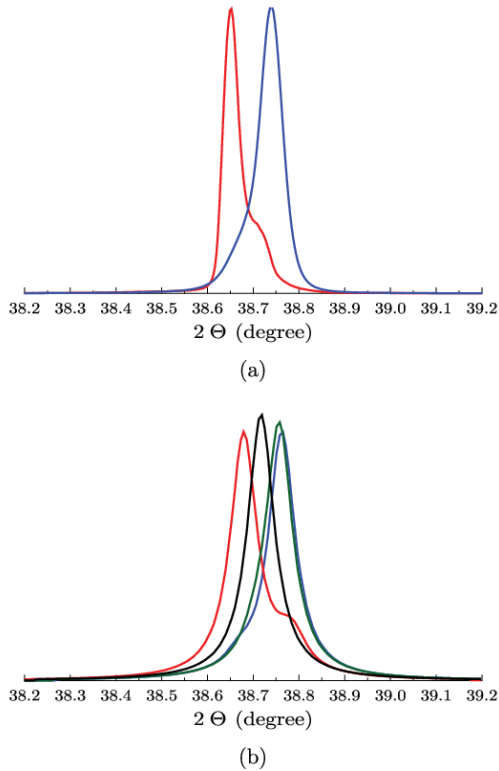


FIG. 2. (Color online) (a) X-ray diffraction patterns for a PMN-29PT single crystal before (blue curve) and after poling (red curve) at 10 kV/cm, showing the splitting of the pseudocubic 111 diffraction peak. (b) Calculated intensities for the cubic $Pm\bar{3}m$ phase (black curve), the rhombohedral $R\bar{3}m$ phase (blue curve), the monoclinic M_A and M_B phases with Cm symmetry (red curve), and the monoclinic M_C phase with Pm symmetry (green curve), assuming a single-crystal preferred orientation along the pseudocubic [111] direction for all phases. The preferred orientation is modelled by applying a Rietveld-Toraya plate model with plane indices $(111)_c$, $(021)_R$, $(\bar{2}01)_{M_A, M_B}$, and $(111)_{M_C}$ and using the program POWDERCELL.²⁴ The peak profile is modelled with a Lorentzian-peak shape function.

be assigned for such a behavior: (1) the phase paths which are followed during heating and cooling can be different, not all of the phase transitions are reversible. (2) The domain structure of the poled crystal with well-aligned stripe-like microdomains is quite different from that of the unpoled crystal, which after heating shows randomly oriented nanodomains. The change of the domain structure is irreversible, the smaller size of the domains and the higher amount of domain walls influence the optical properties negatively and reduce the overall transmittance in the UV/VIS/NIR spectral range. The optical absorbance, defined as $A = -\log_{10} T = \epsilon_\lambda c d$, with c being the concentration of the absorbing species

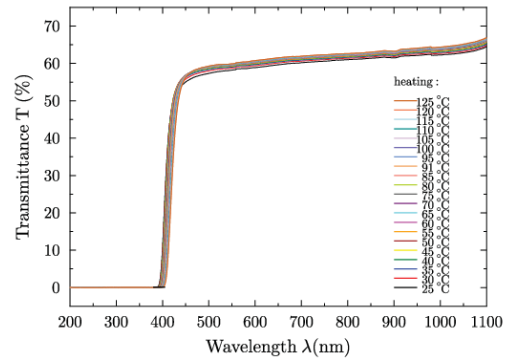


FIG. 3. (Color online) Optical transmittance spectra of a [111]-oriented poled PMN-29PT single crystal measured at different temperatures.

and d being the crystal thickness, is shown in Fig. 4(b). Variables c and d are constant as a function of temperature. Assuming a linear temperature dependence of the extinction coefficient, ϵ_λ , as validated for various types of materials in a large temperature range,²⁵⁻²⁷ deviations from a linear fit indicate structural changes in the material as, for example,

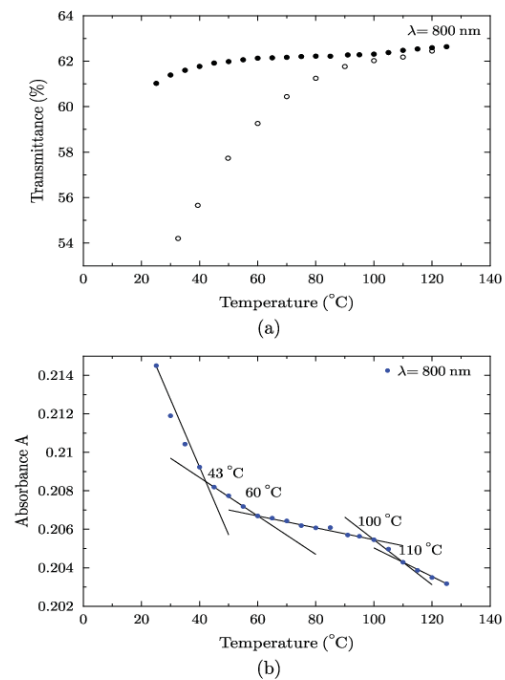


FIG. 4. (Color online) Transmittance (a) and absorbance (b) of a [111]-oriented poled PMN-29PT single crystal at 800 nm.

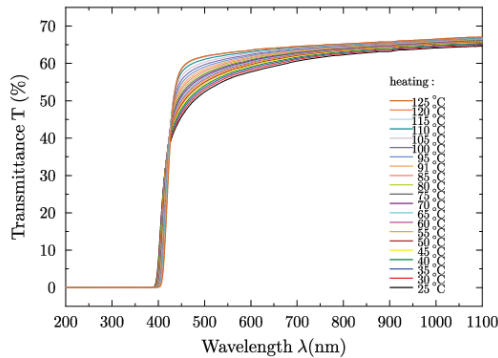


FIG. 5. (Color online) Optical transmittance spectra of a [111]-oriented unpoled PMN-29PT single crystal measured at different temperatures.

found for the ferroelectric \rightarrow paraelectric phase transition in lead-germanium-telluride thin films.²⁸ Four deviations from linearity at 43, 60, 100, and 110 °C are found at 800 nm. These breaks in slope indicate small changes of the optical properties and thus point to structural changes. The transition temperatures at 100 and 110 °C are in accordance with the peaks in the dielectric measurement shown in Fig. 1(a). The low-temperature anomalies at 43 and 60 °C might be suggested but are not clearly resolved by dielectric measurements.

The optical transmittance spectra of the unpoled state are shown in Fig. 5 at different temperatures. Again, the crystal is all transparent in the visible region and it rolls off near 450 nm before becoming completely absorbing around 390 nm. With increasing temperature the maximum transmittance increases from 64.7% at 25 °C to 67.1% at 125 °C and the short-wavelength cutoff becomes significantly sharper. The transmittance at 800 nm is shown as a function of temperature in Fig. 6(a). The change of the optical properties as a function of temperature is less pronounced for the unpoled crystal, showing similar curves for the heating and cooling run. At 800 nm the transmittance of the unpoled crystal is by 1.3% higher than that of the poled crystal, and it increases by 3% from 62.3% at 25 °C to 65.2% at 125 °C. The optical absorbance at 800 nm is shown in Fig. 6(b). Four deviations from a linear dependence are found at 43, 62, 95, and 115 °C. The transition temperatures are in accordance with the peaks of the dielectric measurement shown in Fig. 1(b).

D. Raman scattering

Figure 7 represents the Raman spectra of the poled and unpoled PMN-29PT single crystal at room temperature. Broad peaks around 101, 120, 220, 272, 430, 511, 570, 753, and 802 cm^{-1} are observed for both unpoled and poled crystals. The single bands at 101 and 120 cm^{-1} are assigned to Pb-O and B-O motions while the broad 272 cm^{-1} band is assigned to the bending mode of O-B-O bonds. The weak peak near 430 cm^{-1} is attributed to Mg-O-Mg vibrations. The doublets observed in the high-frequency regions around 540 and 780 cm^{-1} are characteristic of perovskites with different B

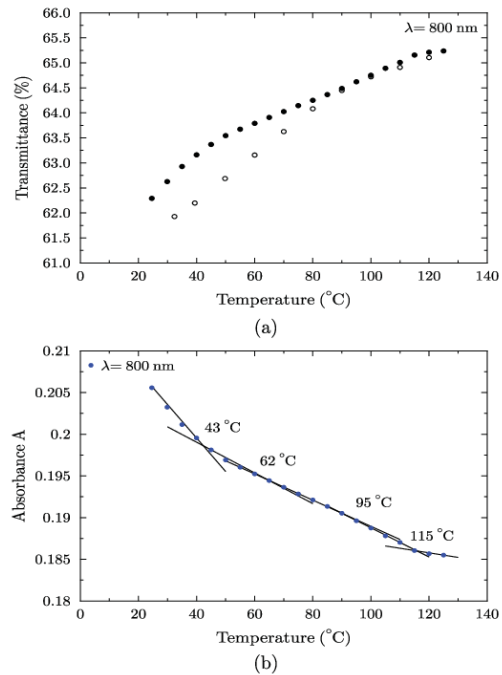


FIG. 6. (Color online) Transmittance for heating and cooling (a) and absorbance with increasing temperature (b) of a [111]-oriented unpoled PMN-29PT single crystal at 800 nm.

cations and are related to the B'-O-B'' bending and stretching modes, respectively. By considering the mass effect, the higher and lower frequencies are related to the Ti-O and Mg/Nb-O bonds, respectively.²⁹⁻³¹ After poling, the intensities of the shoulder peak at 511 cm^{-1} and the doublet peak at 780 cm^{-1} significantly increase, which was reported by Yang et al. to be a signature of the existence of the M_A -type monoclinic structure.¹⁹

Figure 8 shows Raman spectra of a poled [111]-oriented PMN-29PT single crystal as a function of temperature. Despite the fact that the paraelastic phase above the ferroelectric-paraelectric phase transition is assumed to adopt a centrosymmetric structure with $Pm\bar{3}m$ symmetry, a Raman spectrum exists at all temperatures far above the Curie temperature indicating that the local translational and (or) rotational symmetry is broken at all temperatures. Since the Raman spectra do not show drastic spectral changes, the evolution of the frequency and intensity for these Raman bands is analyzed as a function of temperature. According to the concept of hard-mode Raman spectroscopy,³²⁻³⁵ these bands should be sensitive to structural changes. The 400 to 700 cm^{-1} region is composed of three bands, two dominating splitted bands and one underlying single band. The frequency shifts and the intensities of the Raman bands around 430 and 753 cm^{-1} are shown in Figs. 9(a)–9(d). Hard-mode features are slightly

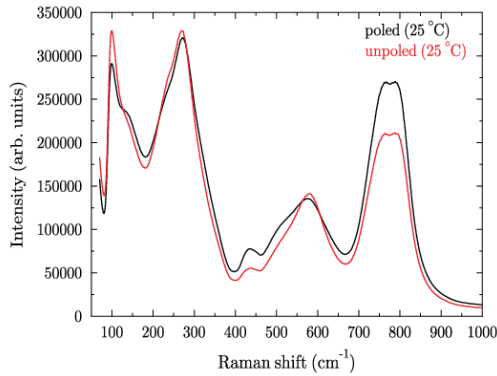


FIG. 7. (Color online) Raman spectra of a poled and unpoled PMN-29PT single crystal at room temperature.

seen and, generally, more or less pronounced depending on the particular phonon. The latter point can be easily verified in Fig. 9 showing that spectral changes are clearly visible for some plots while they are less pronounced in others. The Raman band at around 430 cm^{-1} is showing a clear low-frequency shift in the temperature range $25\text{ °C} \leq T \leq 97\text{ °C}$. Between 97 and 105 °C the frequency is constant, before the mode hardens up to 130 °C . For temperatures above 130 °C the frequency remains constant. The change in the frequency shift is accompanied by a change in intensity, shown in Fig. 9(b). Three deviations from a linear decrease are observed at 97 , 105 , and 130 °C corresponding well with the changes in slope of the frequency shift shown in Fig. 9(a). The frequency shift of the Raman band at around 753 cm^{-1} shows three less pronounced discontinuities at 97 , 105 , and 125 °C corresponding to intensity changes at 97 , 110 , and 120 °C .

The Raman spectra of the unpoled $[111]$ -oriented PMN-29PT single crystal are shown at different temperatures in Fig. 10 and the frequency shifts and intensities of the Raman

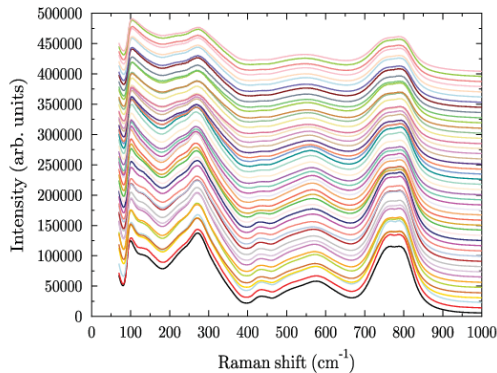


FIG. 8. (Color online) Hard-mode Raman spectra of a poled PMN-29PT single crystal measured at different temperatures from 25 to 260 °C in steps of 5 °C .

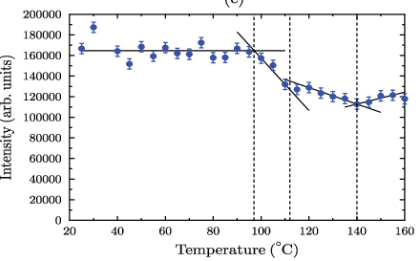
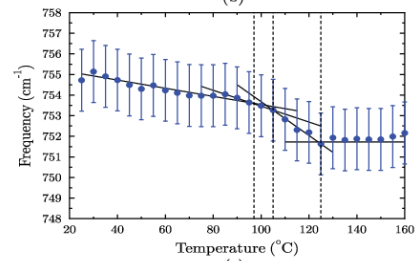
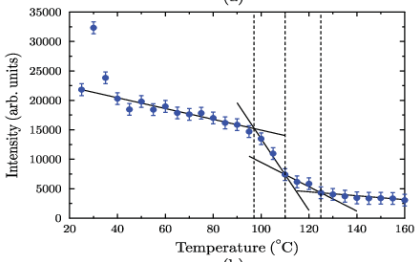
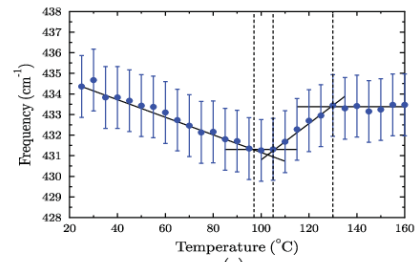


FIG. 9. (Color online) (a)–(d) Frequency shift and integrated intensities vs temperature of the modes near 430 and 753 cm^{-1} for a poled PMN-29PT single crystal.

bands at 430 and 753 cm^{-1} are shown in Figs. 11(a)–11(d). Pronounced spectral changes become only visible in the intensities of the Raman modes at 430 and 753 cm^{-1} , whereas the frequency shift is constant within the instrumental resolution of 3 cm^{-1} . The temperature dependence of the intensities shows changes in the slope at 58 – 60 , 85 – 87 , 97 – 99 , and 110 – 115 °C .

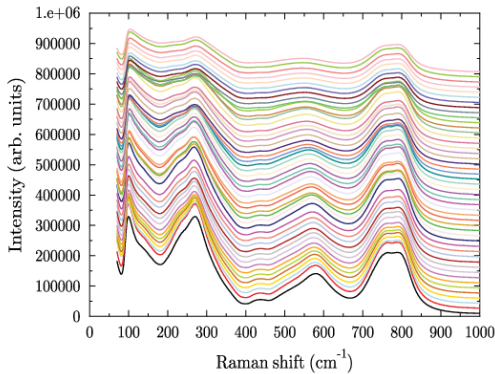


FIG. 10. (Color online) Hard-mode Raman spectra of an unpoled PMN-29PT single crystal measured at different temperatures from 25 to 260 °C in steps of 5 °C.

Figure 12 compares the Raman spectra of the poled and unpoled crystal at 50, 70, 90, and 110 °C. While the Raman spectra are essentially different for temperatures below 110 °C, they are identical for all temperatures above 110 °C, indicating a similar structure above the ferroelectric-paraelectric phase transition temperature for the poled and unpoled crystal.

Raman scattering is a well-suited technique for the investigation of local lattice distortions on an atomic scale. Polyhedron distortions in oxides are known to result in a high-frequency shift.^{36–39} The slightly higher frequencies of the modes (by 1–2 cm⁻¹) around 430 and 753 cm⁻¹ of the poled crystal indicate a higher degree of polyhedral distortion in the structure of the poled sample. All bands show a low-frequency shift with increasing temperature. The only exception is the band at 430 cm⁻¹, which hardens between 105 and 130 °C. The softening of the modes with increasing temperature is in accordance with the assumption that the paraelectric high-temperature phase is of higher symmetry and less distorted, whereas the hardening of the 430 cm⁻¹ mode indicates the formation of an intermediate phase with a higher degree of polyhedral distortion.

IV. DISCUSSION

A. Phase transition sequence in PMN-29PT

Dielectric, optical UV/VIS, and Raman spectroscopic investigations suggest a complex phase-transition sequence in poled and unpoled PMN-29PT as a function of temperature with the formation of several intermediate phases before reaching the paraelectric cubic phase. Figure 13 shows the proposed phase-transition sequence for poled and unpoled PMN-29PT as a function of temperature. At ambient temperature poled PMN-29PT possesses a monoclinic M_A -type structure that transforms at 100 °C into a monoclinic M_C -type structure. The phase transition at 110 °C is assigned to the transformation of the monoclinic M_C phase into the tetragonal phase, which finally transforms at 124 °C into the cubic phase having an average macroscopic symmetry of $Pm\bar{3}m$.

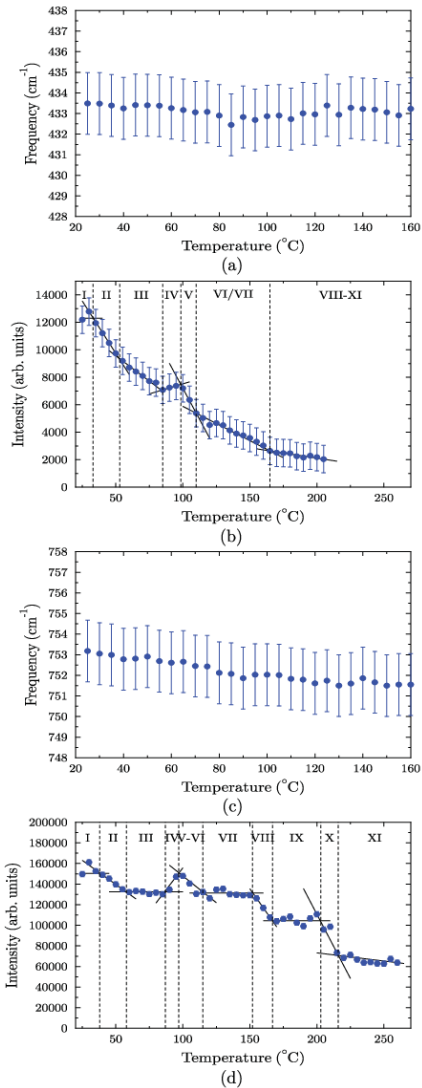


FIG. 11. (Color online) (a)–(d) Frequency shift and integrated intensities vs temperature of the modes near 430 and 753 cm⁻¹ for an unpoled PMN-29PT single crystal.

The unpoled crystal exhibits a rhombohedral structure at room temperature. Two low-temperature phase transitions at 42 and 60 °C are observed in unpoled PMN-29PT. These phase transitions are assigned to the rhombohedral $R \rightarrow M_B$ and $M_B \rightarrow O$ transitions. The orthorhombic O phase transforms at 95 °C into the monoclinic M_C phase that transforms at 99 °C into the tetragonal T and at 116 °C into the cubic C phase.

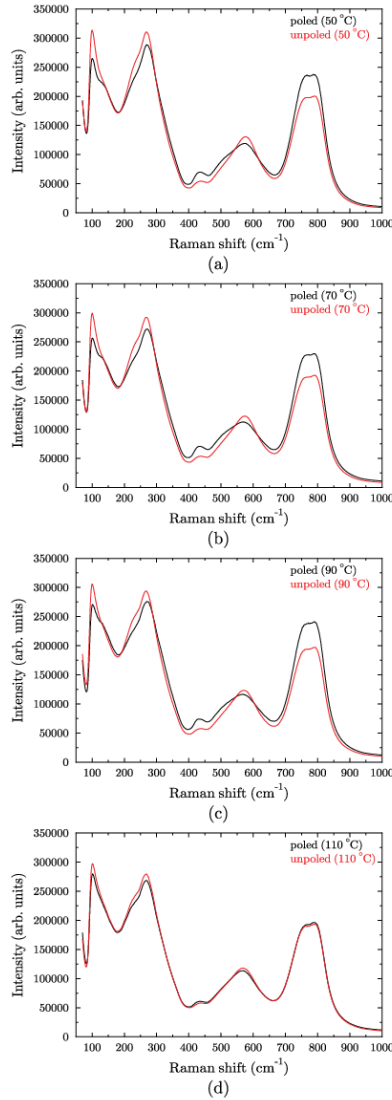


FIG. 12. (Color online) Raman spectra of a poled and unpoled PMN-29PT single crystal at (a) 50, (b) 70, (c) 90, and (d) 110 °C.

B. Group-theoretical analysis

A group-theoretical analysis is now performed in order to rationalize the experimental observations ensuing the phase transformations depicted above. The ideal structure of perovskite-type ABO_3 oxides is essentially simple possessing corner-linked BO_6 octahedra with the B cations at the center of the octahedra and the A cations in cuboctahedral voids between the octahedra. In PMN-PT the B site is occupied

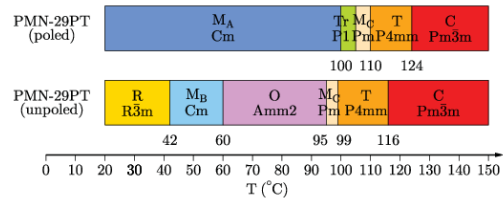


FIG. 13. (Color online) Proposed phase-transition sequence in poled and unpoled PMN-29PT as a function of temperature.

by either magnesium, niobium, or titanium. Fully disordered PMN-PT possesses cubic $Pm\bar{3}m$ symmetry no mode should be Raman active (see Table I). Ordering is known to be favored in the octahedral B site because there is a substantial charge difference between the three cation species Mg^{2+} , Nb^{5+} , and Ti^{4+} . Different ordering schemes are discussed in order to explain the appearance of the intense Raman spectrum in the paraelectric $Pm\bar{3}m$ cubic phase. Husson *et al.*,⁴¹ Bismayer *et al.*,⁴² and Kania *et al.*⁴³ explained the origin of the Raman spectrum of the cubic phase of complex perovskites by the existence of ordered $Fm\bar{3}m$ clusters with 1:1 order of Mg and Nb in the B sublattice. Svitelskiy *et al.*⁴⁴ suggest that the PMN-PT Raman spectrum can originate both from the $Fm\bar{3}m$ clusters and microscopic polar $R3m$ nanoregions, which are rich in Mg, Nb, or Ti, thermodynamically in nonequilibrium, thus breaking the translational symmetry. To the best of our knowledge, there has been so far no convincing experimental evidence for a long-range ordered phase, therefore for the group-theoretical analysis the average symmetry of the paraelectric phase is assumed to be $Pm\bar{3}m$, and the observed Raman activity is attributed to the existence of polar nanoregions.

The five atoms in both the rhombohedral $R3m$ and tetragonal $P4mm$ unit cells of the ferroelectric PMN-PT phases below the Curie temperature give rise to nine ($\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_1 + 5E$) and ten ($\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_1 + 1B_1 + 5E$) Raman-active phonon modes, respectively. For the low-symmetry orthorhombic, monoclinic, and triclinic structures with $Amm2$, Cm , Pm , and $P1$ symmetries, 15 Raman-active phonon modes are symmetry allowed. A detailed overview of the symmetry and activity

TABLE I. Group-theoretical analysis of the phonon modes in space group $Pm\bar{3}m$ (221). The symmetry-adapted modes for the Γ point were calculated using the Bilbao crystallographic server.⁴⁰

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	$m\bar{3}m$ factor group representation	
			T_{2u}	T_{1u}
Pb	1a	$m\bar{3}m$		1
Ti/Nb/Mg	1b	$m\bar{3}m$		1
O	3c	$4/m\bar{m}.m$	1	2
		Γ_{total}	1	4
		Γ_{IR}		4
		Γ_{Raman}		

TABLE II. Group-theoretical analysis of the phonon modes in space group $R3m$ (160). The symmetry-adapted modes for the Γ point were calculated using the Bilbao crystallographic server.⁴⁰

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	$3m$ factor group representation		
			A ₁	A ₂	E
Pb	1a	$3m$	1		1
Ti/Nb/Mg	1a	$3m$	1		1
O	3b	$\cdot m$	2	1	3
		Γ_{total}	4	1	5
		Γ_{IR}	4		5
		Γ_{Raman}	4		5

of the different modes in these structures are summarized in Tables II–VII.

Figure 14 gives the correlation between the phonon modes of the symmetry groups involved in the proposed transformation process. The number of Raman-active phonon modes is identical for the orthorhombic, monoclinic, and triclinic structures and reduces theoretically from 15 to 9, and 10, respectively, with increase of the symmetry to $R3m$ or $P4mm$ symmetries. The invariant number of Raman-active phonon modes for the low-symmetry structures is the reason why only small changes of the Raman spectra are observed as a function of temperature.

The thermodynamic paths relating the different structures, depicted in Fig. 13, are shown in Fig. 15. The simple cubic $Pm\bar{3}m$ phase can be taken as the parent structure from which all other structures can be deduced by critical instabilities. During the $Pm\bar{3}m \rightarrow R3m$ transformation the unit cell remains unchanged in size and hence the critical point of the Brillouin zone of the paraphase is the Γ point. According to Stokes and Hatch,⁴⁵ the active representation that accounts for the symmetry lowering $Pm\bar{3}m \rightarrow R3m$ is Γ_4^- . The spontaneous physical quantities transforming according to this irreducible representation are the elastic deformation with the proper components $e_{yz} = e_{zx} = e_{xy}$ and the spontaneous polarization parallel to z below T_c . In the same way, symmetry reductions to tetragonal $P4mm$, orthorhombic $Amm2$, monoclinic Cm , monoclinic Pm , and triclinic $P1$ symmetries can theoretically be constructed using the same active representation that transforms as Γ_4^- .⁴⁵

TABLE III. Group-theoretical analysis of the phonon modes in space group $P4mm$ (99). The symmetry-adapted modes for the Γ point were calculated using the Bilbao crystallographic server.⁴⁰

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	$4mm$ factor group representation			
			A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
Pb	1a	$4mm$	1			1
Ti/Nb/Mg	1b	$4mm$	1			1
O1	1b	$4mm$	1			1
O2	2c	$2mm$	1		1	2
		Γ_{total}	4		1	5
		Γ_{IR}	4			5
		Γ_{Raman}	4		1	5

TABLE IV. Group-theoretical analysis of the phonon modes in space group $Amm2$ (38). The symmetry-adapted modes for the Γ point were calculated using the Bilbao crystallographic server.⁴⁰

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	$mm2$ factor group representation			
			A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
Pb	2a	$mm2$	1		1	1
Ti/Nb/Mg	2b	$mm2$	1		1	1
O1	2a	$mm2$	1		1	1
O2	4e	m	2	1	1	2
		Γ_{total}	5	1	4	5
		Γ_{IR}	5		4	5
		Γ_{Raman}	5	1	4	5

The trigonal $R3m$ and tetragonal $P4mm$ phases are not group-subgroup related, however, they are connected with each other via their common subgroup Cm identified as the symmetry of the monoclinic M_A and M_B phase. The active representations accounting for the symmetry lowering $R3m \rightarrow Cm$ and $P4mm \rightarrow Cm$ transform as Γ_3 and Γ_5 , respectively. The $M_A \rightarrow M_C$ phase transition is reconstructive and the Cm and Pm space groups are not group-subgroup related. The transformation can proceed either via an orthorhombic O phase with $Amm2$ symmetry or via a triclinic phase with $P1$ symmetry. In the same way, a transformation from the orthorhombic O phase into the tetragonal T phase requires an intermediate phase with monoclinic symmetry being either of the M_A/M_B or M_C type.

C. Polarization rotation path

Figure 16 depicts the possible directions of the polarization vector and the corresponding symmetries of PMN-PT phases. The components of the spontaneous polarization are related for all phases to a pseudocubic unit cell. In the ferroelectric rhombohedral R phase the components of the spontaneous polarization are $P_x = P_y = P_z \neq 0$ corresponding to a polarization vector that is aligned along one of the cubic body diagonals (yellow line in Fig. 16). For $P_x = P_y \neq P_z \neq 0$ a monoclinic structure with Cm symmetry is formed, which is of the M_A type for $P_z > P_x$ and of the M_B type for $P_z < P_x$. The polarization vector lies in the plane that is indicated in blue

TABLE V. Group-theoretical analysis of the phonon modes in space group Cm (8). The symmetry-adapted modes for the Γ point were calculated using the Bilbao crystallographic server.⁴⁰

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	m factor group representation	
			A'	A''
Pb	2a	m	2	1
Ti/Nb/Mg	2a	m	2	1
O1	2a	m	2	1
O2	4b	1	3	3
		Γ_{total}	9	6
		Γ_{IR}	9	6
		Γ_{Raman}	9	6

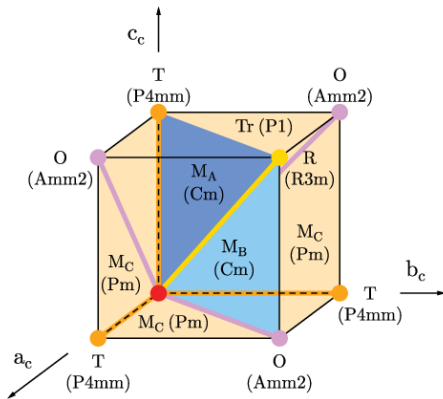


FIG. 16. (Color online) Illustration of the possible polarization rotation paths with the corresponding symmetries of the PMN-29PT phases.

Different polarization rotation paths are proposed in the literature depending on the direction of the electric field and the orientation of the crystal. An irreversible $R \rightarrow M_A \rightarrow M_C \rightarrow T$ phase sequence was observed for [001]-poled PMN-29.5PT by Guo *et al.*⁴⁶ An orthorhombic O phase was observed in PMN-PT crystals poled along [110] and [111] directions but not along the [001] direction. Systemic studies of Li *et al.*⁴⁷ revealed a strong dependence of the phase path on the direction and strength of the electric field. For [110]-oriented single crystals a $R \rightarrow T \rightarrow C$ sequence was observed under zero dc bias whereas for nonzero dc bias a phase sequence $R \rightarrow O \rightarrow T \rightarrow C$ was found. [001]- and [111]-oriented single crystals showed only the $R \rightarrow T$ and $T \rightarrow C$ transitions, whereas studies of Lin *et al.*⁴⁸ revealed a $R \rightarrow M_A \rightarrow M_C \rightarrow T \rightarrow C$ phase sequence with increasing temperature in poled [001]-oriented PMN-30PT, whereas unpoled [001]-oriented PMN-30PT exhibits only one $R \rightarrow C$ phase transition. Poled [011]-oriented PMN-30PT crystals followed another phase path of $R \rightarrow M_B/O \rightarrow T \rightarrow C$ whereas unpoled [011]-oriented crystals showed only the direct transformation of the rhombohedral into the cubic phase.

Considering the illustration of the directions of the polarization vectors in the different phases it is obvious that poling the crystal along [111], [011], and [001] should have an influence on the path that is followed by the polarization rotation. The energy differences between the single phases are very small, this means that the appearance and stability of the intermediate phases as well as the phase transition paths that are followed strongly depend on external parameters such as the chemical composition, the domain structure, the mobility of domain walls, and, last but not least, on the applied electric field, which favors the stability of phases having a polarization vector close to the direction of the electric field.

V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In the present paper we have studied the structural phase transitions of PMN-29PT single crystals using x-ray diffrac-

tion, optical UV/VIS, and Raman spectroscopy. The phonon characteristics in PMN-29PT have been analysed by using the concept of hard-mode Raman spectroscopy, allowing the elucidation of spectral changes related to phase transitions of PMN-29PT. Any change in the crystal structure or the physical properties give rise to a variation in the phonon behavior, and the analysis of the frequency, intensity, and linewidth evolution of the whole spectra as a function of temperature gives insight into the change of phases. The phonon characteristics in PMN-29PT show pronounced changes between 25 and 160 °C. For the poled PMN-29PT single-crystal, transitions at 97–100, 105–112, and 125–140 °C are found, indicating a phase transition path of $M_A \rightarrow Tr \rightarrow M_C \rightarrow T \rightarrow C$. The transitions between 97 and 140 °C are clearly demonstrated by dielectric measurements and Raman spectroscopy. The stability range of the bridging triclinic phase is probably very small; it will be a challenging task to prove its existence by a temperature-dependent structural analysis. For the unpoled crystal, transitions at 42–43, 60–62, 85–95, 99, and 110–116 °C are detected, representing a transition path from the rhombohedral to the cubic phase via intermediate monoclinic and orthorhombic phases: $R \rightarrow M_B \rightarrow O \rightarrow M_C \rightarrow T \rightarrow C$. All transitions are confirmed by at least two complementary methods.

The occurrence of additional low-temperature intermediate phases, as evidenced by dielectric, optical and Raman spectroscopy, is, in itself, not surprising. It has already been pointed out⁴⁹ that the structural changes from an $R3m$ to a $P4mm$ space group are very large ($R3m$ and $P4mm$ are not group-subgroup related) while an intermediate phase or phases could make such a change energetically more plausible. According to Bismayer,⁴² the different symmetry-breaking steps in a sequence of phase transitions should be also considered. The formation of one or two intermediate phases, at least on a local scale, may reflect such a stepwise transition from a low-symmetry monoclinic to a high-symmetry cubic phase.

In summary, a structural phase transition is induced by applying an external electric field, as evidenced by x-ray diffraction, UV/VIS, and Raman spectroscopy. The poled crystal possesses probably a monoclinic structure with Cm symmetry, whereas the unpoled crystal exhibits a rhombohedral structure at ambient temperature. The complementary use of temperature-dependent dielectric measurements, optical UV/VIS, and Raman spectroscopy on PMN-29PT allows us to propose the existence of further low-temperature intermediate phases, which might be seen as bridge phases buffering the important rhombohedral-tetragonal symmetry change taking place as a function of temperature. Finally, we have conducted a rigorous group-theoretical analysis in order to corroborate the experimental observations. Nevertheless, further diffraction and spectroscopic work is necessary in order to determine the structures and/or local symmetries of the intermediate orthorhombic and triclinic phases.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the German Federal Ministry of Economics and Technology under contract No. KF2448901JT9 is gratefully acknowledged.

- *mohammed.es-souni@fh-kiel.de
- ¹S.-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
 - ²Y. Lu, D. Y. Jeong, Z. Y. Cheng, Q. M. Zhang, H. S. Luo, Z. W. Yin, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3109 (2001).
 - ³J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1298 (1982).
 - ⁴L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
 - ⁵P. A. Whodkowski, K. Deng, and M. Kahn, *Sensors and Actuators A* **90**, 125 (2001).
 - ⁶S. Kawamura, J. H. Kaneko, H. Fujimoto, Y. Otake, F. Fujita, A. Homma, T. Sawamura, P. Mikula, and M. Furusaka, *Physics B: Condens. Matter* **385-386**, 1277 (2006).
 - ⁷R. B. Lal and A. K. Batra, *Ferroelectrics* **142**, 51 (1993).
 - ⁸H. Fu and R. E. Cohen, *Nature (London)* **403**, 281 (2000).
 - ⁹J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
 - ¹⁰X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2421 (1998).
 - ¹¹B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, L. E. Cross, and Z. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891 (2001).
 - ¹²J.-M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, and G. Calvarin, *Phys. Rev. B* **65**, 064106 (2002).
 - ¹³B. Noheda, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 27 (2002).
 - ¹⁴B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).
 - ¹⁵A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **66**, 094112 (2002).
 - ¹⁶A. K. Singh, D. Pandey, and O. Zaharko, *Phys. Rev. B* **68**, 172103 (2003).
 - ¹⁷D. Vanderbilt and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **63**, 094108 (2001).
 - ¹⁸Z. G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **64**, 184114 (2001).
 - ¹⁹Y. Yang, Y. L. Liu, S. Y. Ma, K. Zhu, L. Y. Zhang, J. Cheng, G. G. Siu, Z. K. Xu, and H. S. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 051911 (2009).
 - ²⁰P. Bao, F. Yan, X. Lu, J. Zhu, H. Shen, Y. Wang, and H. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092905 (2006).
 - ²¹H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wang, and Z. Yin, *J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
 - ²²M. E. Lines and A. M. Glass, *Principle and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).
 - ²³F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehland, P. M. Gering, G. Xu, and G. Shirane, *J. Appl. Phys.* **96**, 1620 (2004).
 - ²⁴W. Kraus and G. Nolze, POWDERCELL, Version 2.4 (2000).
 - ²⁵B. M. Abraham and A. Jeannotte, *Inorg. Chem.* **16**, 2270 (1977).
 - ²⁶O. Yavas, N. Do, A. C. Tam, P. T. Leung, W. P. Leung, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, J. Boneberg, and P. Leiderer, *Opt. Lett.* **18**, 540 (1993).
 - ²⁷C. Marin, A. G. Ostrogorsky, G. Foulon, D. Jundt, and S. Motakef, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1379 (2001).
 - ²⁸B. Li, J. Jiang, S. Zhang, and F. Zhang, *J. Appl. Phys.* **91**, 3556 (2002).
 - ²⁹E. C. Prado, R. W. Tao, A. R. Guo, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, *Ferroelectrics Lett.* **21**, 17 (1996).
 - ³⁰E. B. Ara'ujo, R. N. Reis, C. A. Guarany, C. T. Meneses, J. M. Sasaki, A. G. S. Filho, and J. M. Filho, *Mater. Chem. Phys.* **104**, 40 (2007).
 - ³¹J. A. Lima, W. Paraguassu, P. T. C. Freire, A. G. Souza Filho, C. W. A. Paschoal, J. Mendes Filho, A. L. Zanin, M. H. Lente, and D. Garcia, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1144 (2009).
 - ³²E. K. H. Salje and U. Bismayer, *Phase Transitions* **63**, 1 (1997).
 - ³³J. Petzelt and V. Dvorak, *J. Phys. C* **9**, 1587 (1976).
 - ³⁴J. Petzelt and V. Dvorak, *J. Phys. C* **9**, 1571 (1976).
 - ³⁵U. Bismayer, *Phase Transitions* **27**, 211 (1990).
 - ³⁶J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent, *J. Solid State Chem.* **137**, 127 (1998).
 - ³⁷J. Kreisel, H. Vincent, and G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 115 (1999).
 - ³⁸P. Tarte, *Spectrochim. Acta, Part A* **23**, 2127 (1967).
 - ³⁹P. Tarte, A. Rulmont, M. Li'geois-Duyckaerts, R. Cahay, and J. M. Winand, *Solid State Ionics* **42**, 177 (1990).
 - ⁴⁰E. Kroumova, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, and H. Wondratschek, *Phase Transitions* **76**, 155 (2003).
 - ⁴¹E. Husson, L. Abello, and A. Morell, *Mater. Res. Bull.* **25**, 539 (1990).
 - ⁴²U. Bismayer, V. Devarajan, and P. Groves, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 6977 (1989).
 - ⁴³A. Kania, K. Roleder, G. E. Kugel, and M. Hafid, *Ferroelectrics* **135**, 75 (1992).
 - ⁴⁴O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **68**, 104107 (2003).
 - ⁴⁵H. T. Stokes and D. M. Hatch, *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups* (World Scientific, Singapore, 1988).
 - ⁴⁶Y. Guo, H. Luo, D. Ling, H. Xu, T. He, and Z. Yin, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L77 (2003).
 - ⁴⁷Z. Li, Z. Xu, X. Yao, and Z.-Y. Cheng, *J. Appl. Phys.* **104**, 024112 (2008).
 - ⁴⁸D. Lin, Z. Li, S. Zhang, Z. Xu, and X. Yao, *J. Appl. Phys.* **108**, 034112 (2010).
 - ⁴⁹B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S.-E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).

3.4 Veröffentlichungen

3.4.2 Single domain vs. polydomain [111] $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 single crystal.

Polarization switching, dielectric and pyroelectric properties

Matthias Dietze,¹ Hannelore Katzke,¹ M. Es-Souni,¹ Norbert Neumann,² und Hao-Su Luo³

¹Institute for Materials and Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Grenzstrasse 3, DE-24149 Kiel, Germany

²InfraTec GmbH, Gostritzer Str. 61-63, DE-01217 Dresden, Germany

³Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 215 Chengbei Rd., Jiading, Shanghai 01800, China

Reprinted from M. Dietze, H. Katzke, M. Es-Souni, N. Neumann, H.-S. Luo, Single domain vs. polydomain [111] $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 single crystal. Polarization switching, dielectric and pyroelectric properties, Appl. Phys. Lett. 100, 242905 (2012), with the permission of AIP Publishing.

DOI: [10.1063/1.4729749](https://doi.org/10.1063/1.4729749)

Es wurde eine Polungsstrategie für [111]-orientierte PMN-28PT Einkristalle entwickelt, welche die Herstellung eindomäniger Kristalle ermöglicht. Der Nachweis des eindomänigen Zustandes wurde durch Polarisationsmikroskopie und ferroelektrische Hysteresen geführt. Die dielektrischen und pyroelektrischen Kennwerte zeigen, dass der eindomänige Zustand bessere Eigenschaften für pyroelektrische Detektoren aufweist.

Der Autor der Dissertation entwickelte das Polungskonzept, führte alle experimentellen Arbeiten durch und wertete diese aus. Prof. Luo stellte die untersuchten Kristalle zur Verfügung. Dr. Katzke zeichnete Abb. 2 und unterstützte in kristallographischen Fragen. Der Autor entwarf das Manuskript. Dr. Neumann validierte die Ergebnisse und Prof. Es-Souni redigierte den Text des Manuskripts.

Single domain vs. polydomain [111] $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.28\text{PbTiO}_3$ single crystal. Polarization switching, dielectric and pyroelectric properties

Matthias Dietze,¹ Hannelore Katzke,¹ M. Es-Souni,^{1,a)} Norbert Neumann,² and Hao-Su Luo³

¹Institute for Materials and Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Grenzstrasse 3, DE-24149 Kiel, Germany

²InfraTec GmbH, Gostritzer Str. 61-63, DE-01217 Dresden, Germany

³Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 215 Chengbei Rd., Jiading, Shanghai 201800, China

(Received 16 April 2012; accepted 30 May 2012; published online 15 June 2012)

We introduce a poling treatment to induce a single domain structure in [111] single crystals of $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.28\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT). The properties obtained differ from those known for domain-engineered [111] PMN-PT single crystals. The dielectric, ferroelectric, and pyroelectric properties of this single domain structure are assessed in comparison to polydomain single crystals that were poled by conventional poling treatment. The attributes of the single domain state are a single switching event that reflects in a discontinuity of polarization at the coercive field, a substantially lower dielectric loss (than the multidomain state), and a higher detectivity for pyroelectric applications. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4729749>]

Single crystals of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT) relaxor-ferroelectric solid solutions are enjoying an ever increasing interest from scientists and engineers as they exhibit extraordinarily high piezoelectric, pyroelectric, and electrooptic properties that make them potential candidates for a number of innovative technologies in sensing, actuating, wave guiding, etc.¹⁻⁴

The functional properties of these single crystals are understandably dependant on composition, orientation, and domain structure.⁵ Of particular interest are compositions within the morphotropic phase boundary (MPB) that extends from approximately $x=0.3$ to 0.35 , where a rhombohedral (R) to monoclinic (M_C) phase transition occurs,⁶ although, as pointed out by Bao *et al.*, more than one phase can coexist in the MPB range.⁷ The piezoelectric properties of crystals with morphotropic compositions were shown to be extraordinarily high particularly when poling treatments that stabilize a specific domain structure (domain engineering) are used.^{8,9} Although PMN-PT single crystals are less known for their pyroelectric applications, some work has been done to evaluate their suitability. The influence of different poling procedures as well as composition and crystallographic orientation on pyroelectric properties was investigated, and [111]-oriented samples with compositions just below the MPB were found to exhibit extraordinary high values of the pyroelectric coefficient.^{10,11} However, main drawbacks of the PMN-PT single crystals compared to the standard pyroelectric material LiTaO_3 are their higher dielectric constant and higher loss. Doping with small amounts of manganese was shown to drastically decrease dielectric loss¹² and consequently increase the detectivity figure of merit. In recent work¹³ we have shown that [111]-oriented PMN-0.29PT may undergo complex low temperature intermediate phase transitions that depend on the poling state of the crystal. Analysis of the

polarization paths reveals that the occurrence of these intermediate phases to mediate the rhombohedral (R) \rightarrow tetragonal (T) phase is energetically more favorable as a direct R \rightarrow T transformation, which would require an abrupt rotation of the polarization vector by 54.7° .

In the present paper we apply two different poling treatment to a [111] oriented PMN-0.28PT single crystal and show how polarization switching and dielectric properties are affected by the induced domain structure. The first poling treatment produces a tweed-like domain structure while the second treatment leads to a single domain structure.

The single crystals are grown using a modified Bridgman method described elsewhere.¹⁴ $5 \times 5\text{mm}^2$, $300\ \mu\text{m}$ thick crystal wafers were cut from the same crystal area and oriented in [111] direction. Before electroding, a preliminary annealing treatment at 500°C for 60 min was conducted. Thin silver paste electrodes were then applied and allowed to cure at 200°C for 30 min. The first poling treatment (PTR1)

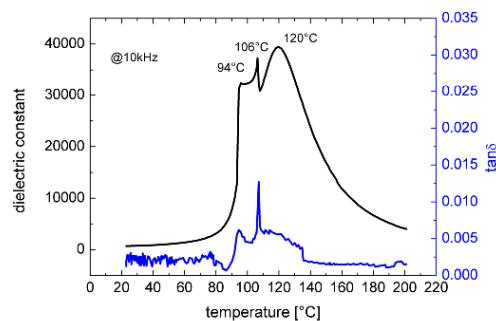


FIG. 1. Temperature dependence of the dielectric constant, ϵ' , and dielectric loss, $\tan\delta$. The peaks at 94, 106, and 124°C denote the transformation sequence $M_A \rightarrow M_C \rightarrow T \rightarrow C$ (Ref. 13), M_A : monoclinic type A, M_C : monoclinic type C, T: tetragonal, C: cubic.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: me@fh-kiel.de.

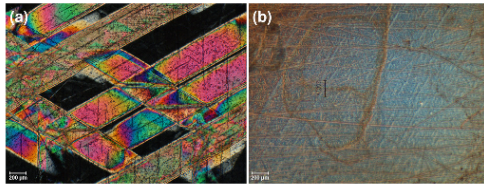


FIG. 2. Polarizing microscope micrographs of poled [111]-PMN-0.28PT single crystals; (a) domain structure produced using PTR1 shows differently oriented (111) domains (see Fig. 3); (b) micrograph of the single domain crystal obtained with PTR2 where enhanced contrast shows only polishing scratches.

consisted of heating the crystal to 80 °C and maintaining it there under an applied field of 1 kV/mm for 30 min and subsequent cooling under field to room temperature (RT). The second poling treatment (PTR2) was performed as follows: heating the sample to 170 °C (above T_C), applying a poling field of 1 kV/mm for 30 min, and slow cooling at 0.8 K/min to RT under field. The domain structure was characterized using a polarizing microscope. Ferroelectric and dielectric properties were measured using a ferroelectric tester and an impedance analyzer, respectively. The pyroelectric properties were determined using the set-up described in previous work.¹⁵

Figure 1 shows the dielectric properties of a poled sample (both poling treatments lead to equivalent behavior) as function of temperature, where three peaks in both ϵ' and $\tan \delta$ can be distinguished. This behavior is similar to that reported in our previous work on poled [111]-PMN-0.29PT single crystals, and the phase transformation sequence may be described in similar terms,¹³ i.e., M_A , monoclinic type A(Cm) \rightarrow T(P4mm) \rightarrow C(Pm3m) probably via two intermediate triclinic (P1) and M_C (Pm), monoclinic C-type, phases.

The effect of the poling treatments PTR1 and PTR2 on domain structure is shown in Fig. 2. While PTR1 leads to a tweed-like domain structure very well visible in the polarizing image Fig. 2(a), no polarization contrast is observed for the PTR2 samples; only polishing scratches can be distinguished in this case.

Figure 2(a) may be explained considering Figs. 3(a) and 3(b) that illustrate the orientation of the symmetry equivalent

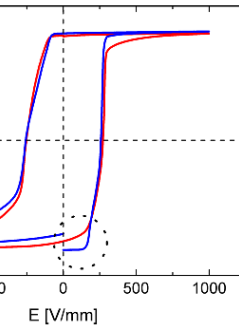
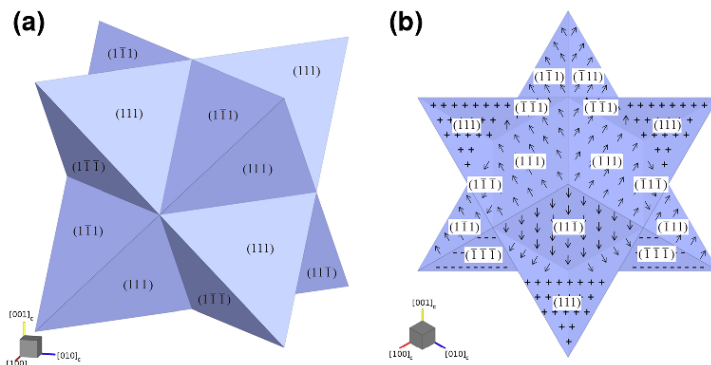


FIG. 4. Polarization vs. electric field of polydomain (PTR1) in comparison to single domain (PTR2) [111]-PMN-28PT single crystals. Notice the discontinuity in the P-E curve at the coercive field (90° turn) in comparison the polydomain state where a continuous increase in P near the coercive field can be seen.

{111}-Faces in a cubic crystal and the polarization directions of the individual {111}-domains in a [111]-oriented rhombohedral ferroelectric crystal. Figure 2(b) should reflect a single domain state where extinction occurs because the polarization and optic axis coincide.

A single domain crystal should show specific polarization switching and dielectric loss properties. Figure 4 compares the P-E curves of PTR1 and PTR2 samples; a single switching event is driven on reaching the coercive field leading to a square-like hysteresis loop whereas for PTR1 domains non aligned along the direction of the electric field have to first reorient in its direction before switching thus leading to a lag in polarization switching. We notice that remanent and saturation polarization values are the same for both states, and this is to be expected as we are dealing with a poled [111] crystal; what differs is essentially the onset of polarization switching. The polarization values obtained are very close to those reported by Zhang *et al.* for their “1R” domain engineered [111] PMN-0.30PT,⁹ although the switching behavior of their crystal is similar to that of our polydomain state.

Domain wall oscillations in subswitching regime substantially contribute to dielectric loss. This was extensively

FIG. 3. Sketches of the orientation of the symmetry equivalent {111}-Faces in a cubic crystal and the polarization directions of the individual {111}-domains in a [111]_c-oriented rhombohedral ferroelectric crystal. The coordinate system refers to the pseudocubic structure. Polarization direction is along cubic [111].

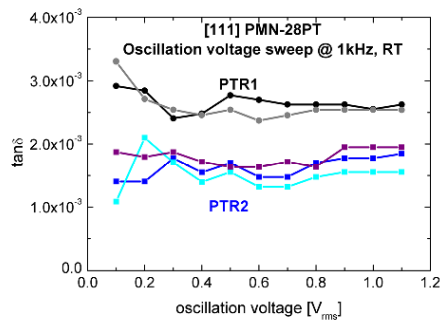


FIG. 5. $\tan\delta$ vs. oscillation voltage in the subswitching range. 3 single domain and 2 polydomain samples were tested. The lines are guide for the eye.

discussed, e.g., by Kittel¹⁶ for barium titanate, Damjanovic¹⁷ for piezoelectric ceramics, and Taylor and Damjanovic and Iakovlev *et al.* for thin films.^{18,19} Similarly to magnetic permeability in magnetic materials it was shown that dielectric permittivity, ϵ , at subswitching oscillating fields, $E_0(\omega t)$, could be described by a Raleigh law

$$\epsilon = \epsilon_{\text{int}} + \alpha E_0, \quad (1)$$

where ϵ_{int} is the intrinsic or lattice permittivity with contributions from reversible oscillations of domain walls and α is the Rayleigh coefficient which reflects the contribution of irreversible domain wall motion.²⁰ As pointed out by Damjanovic the loss originates from the pinning-unpinning motion of the domain walls under the action of the ac field.¹⁷ It is not our purpose to give a quantitative description of Eq. (1) in case of the present samples as the applied electric ac fields are too low to show nonlinear effects. Figure 5 impressively demonstrates that domain structure indeed has a substantial effect on dielectric permittivity, expressed here in terms of loss tangent, as we show how the poling treatments PTR1 and PTR2 and consequently domain structure affect the dielectric loss at increasing subswitching ac fields. The PTR2 sample (single domain) is characterized by smaller $\tan\delta$ values than the polydomain sample PTR1 over the whole range of field values. For higher frequencies the behavior remains the same at lower $\tan\delta$ values (see Fig. 1 of supplementary material²²) in agreement with Eq. (1) and previous work.^{18,19}

We have determined the pyroelectric coefficient, p , of both single and polydomain crystals, and understandably they differ only marginally. However the detectivity figure of merit

$$F_D = \frac{p}{c' \sqrt{\epsilon' \tan\delta}}, \quad (2)$$

TABLE I. Pyroelectric coefficient, p , and calculated detectivity figure of merit, F_D , using Eq. (2) for both polydomain (PTR1) and single domain (PTR2) single crystal samples.

Sample	p [$\mu\text{C}/\text{m}^2 \text{K}$]	c_v [$\text{MJ}/\text{m}^3 \text{K}$]	ϵ'_t	$\tan\delta$	F_D [$10^{-5} \text{Pa}^{-1/2}$]
PTR1	1040	2.44	625	0.0025	11.5
PTR2	1070	2.44	615	0.0015	15.3

where c' is the volume specific heat of the single crystals,²¹ is higher for the single domain crystal as shown in Table I.

In conclusion we have shown that [111]-oriented PMN-0.28PT single crystals may be domain engineered to produce polydomain and single domain structures via appropriate treatments. These domain structures show specific switching behaviors that reflect in a single switching event for the single domain structure. Moreover the single domain engineered crystals are characterized by a substantial decrease in dielectric loss in a broad range of ac subswitching fields, and this leads to an improved pyroelectric detectivity.

Financial support of this work is provided by DFG Grant No. ES119/11-1.

- ¹S.-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- ²S.-E. Park and W. Hackenberger, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 11 (2002).
- ³P. A. Wlodkowskia, K. Denga, and M. Kahn, *Sens. Actuators A* **90**, 125 (2001).
- ⁴X. Zhao, X. Wu, L. Liu, H. Luo, N. Neumann, and P. Yu, *Phys. Status Solidi A* **208**, 1061 (2011).
- ⁵S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- ⁶B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).
- ⁷P. Bao, F. Yan, X. Lu, J. Zhu, H. Shen, Y. Wang, and H. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092905 (2006).
- ⁸M. Davis, D. Damjanovic, D. Hayem, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **98**, 014102 (2005).
- ⁹S. Zhang, N. P. Sherlock, R. J. Meyer, and T. R. Shrout, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 162906 (2009).
- ¹⁰M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **96**, 2811 (2004).
- ¹¹G. Sebald, L. Seveyrat, D. Guyomar, L. Lebrun, B. Guiffard, and S. Pruvost, *J. Appl. Phys.* **100**, 124112 (2006).
- ¹²Y. Tang, L. Luo, Y. Jia, H. Luo, X. Zhao, H. Xu, D. Lin, J. Sun, X. Meng, J. Zhu, and M. Es-Souni, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162906 (2006).
- ¹³H. Katzke, M. Dietze, A. Lahmar, M. Es-Souni, N. Neumann, and S.-G. Lee, *Phys. Rev. B* **83**, 174115 (2011).
- ¹⁴H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wang, and Z. Yin, *J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
- ¹⁵M. Dietze, J. Krause, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, *J. Appl. Phys.* **101**, 054113 (2007).
- ¹⁶C. Kittel, *Phys. Rev.* **83**, 458 (1951).
- ¹⁷D. Damjanovic and M. Demartin, *J. Phys. D* **29**, 2057 (1996).
- ¹⁸D. V. Taylor and D. Damjanovic, *J. Appl. Phys.* **82**, 1973 (1997).
- ¹⁹S. Iakovlev, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1854 (2002).
- ²⁰N. Bassiri-Gharb, I. Fujii, E. Hong, S. Trolier-McKinstry, D. V. Taylor, and D. Damjanovic, *J. Electroceram.* **19**, 47 (2007).
- ²¹Y. Tang, X. Zhao, X. Feng, W. Jin, and H. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082901 (2005).
- ²²See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4729749> for Fig. 1S shows $\tan\delta$ vs. oscillation voltage in the subswitching range at 100 kHz.

3.5 Literaturverzeichnis

3.5 Literaturverzeichnis

[Luo2013] L. Luo, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, H. Luo, M. Es-Souni, Tuning the functional properties of PMN-PT single crystals via doping and thermoelectrical treatments, *Journal of Applied Physics* 114 (2013) 224112. <https://doi.org/10.1063/1.4847975>.

[Noheda2002] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye, Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 1804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104>.

[Sun2014] E. Sun, W. Cao, Relaxor-based ferroelectric single crystals: growth, domain engineering, characterization and applications, *Prog. Mater. Sci.* 65 (2014) 124–210. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.006>.

[Tang2006] Y. Tang, L. Luo, Y. Jia, H. Luo, X. Zhao, H. Xu, Di Lin, J. Sun, X. Meng, J. Zhu, M. Es-Souni, Mn-doped $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.29\text{PbTiO}_3$ pyroelectric crystals for uncooled infrared focal plane arrays applications, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 162906. <https://doi.org/10.1063/1.2363149>.

[Wang2012] D. Wang, M. Cao, S. Zhang, Phase diagram and properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ polycrystalline ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.025>.

[Whatmore2017] R. Whatmore, *Ferroelectric Materials*, in: S. Kasap, P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2nd ed., Springer International Publishing, Cham, 2017

[Xu2001] G. Xu, H. Luo, H. Xu, Z. Yin, Third ferroelectric phase in PMNT single crystals near the morphotropic phase boundary composition, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 1878. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.020102>.

[Xu2014] G. Xu, D. Yang, J. Liu, Y. Liu, X. Chen, The growth status of relaxor-based ferroelectric crystals and their development trends, *J. Adv. Dielect.* 04 (2014) 1450002. <https://doi.org/10.1142/S2010135X14500027>.

[Ye2001] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane, Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ system, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 241. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184114>.

[Zekria2005] D. Zekria, V.A. Shuvaeva, A.M. Glazer, Birefringence imaging measurements on the phase diagram of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$, *Ferroelectrics* 17 (2005) 1593–1600. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/10/014>.

[Zhang2012] S. Zhang, F. Li, High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: Status and perspective, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 31301. <https://doi.org/10.1063/1.3679521>.

4.1 PVDF und Copolymere

4 Polymer-Keramik-Verbundwerkstoffe als alternative Low-Cost pyroelektrische Detektoren

In diesem Teil der Arbeit sollten pyroelektrische Werkstoffe entwickelt werden, welche in Low-Cost-Detektoren eingesetzt werden können. Dieses Ziel sollte erreicht werden, indem das pyroelektrische Material als Keramik-Polymer Komposit ausgeführt wird. Die polymere Matrix mit statistisch verteilten keramischen Pulverpartikeln bietet die Möglichkeit einer kostengünstigen großflächigen Herstellung. Weiterhin ist es bei geeigneter Wahl von Zusammensetzung und Polungsbedingungen möglich, den piezoelektrischen Effekt in diesen Kompositen zu kompensieren oder zu verstärken [Ploss2001]. Damit kann für die Detektoren auf ein zusätzliches Kompensationselement verzichtet werden. Für piezoelektrische Anwendungen können die Herstellungsbedingungen so variiert werden, dass sich deutlich höhere piezoelektrische Koeffizienten als bei dem reinen Polymer ergeben.

4.1 PVDF und Copolymere

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein teilkristallines Polymer, welches in vielen Bereichen Anwendung findet. Aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften und chemischen Beständigkeit wird es zur Herstellung von Bauteilen in Leitungssystemen und in Membranen eingesetzt. Seine Besonderheit gegenüber anderen Polymeren besteht jedoch in den für Polymere relativ hohen piezo- und pyroelektrischen Konstanten. Nach der Entdeckung der Piezoaktivität [Kawai1969] und später Pyroaktivität [Bergmann1971] des Materials wurden intensive Untersuchungen bezüglich der Herkunft dieser Eigenschaften durchgeführt. Diese führten zur Entdeckung der ferroelektrischen Eigenschaften des PVDF [Furukawa1981]. Obwohl die piezo- und pyroelektrischen Konstanten des PVDF deutlich geringer als die vieler keramischer Werkstoffe sind, besitzt es diesen gegenüber einige Vorteile. Diese Vorteile sind insbesondere in den niedrigeren Verarbeitungstemperaturen und der Möglichkeit der preiswerten Herstellung großflächiger Folien zu sehen.

PVDF besteht aus einem relativ einfachen Monomer der Summenformel $[C_2H_2F_2]_n$, dargestellt in Abbildung 14 links.

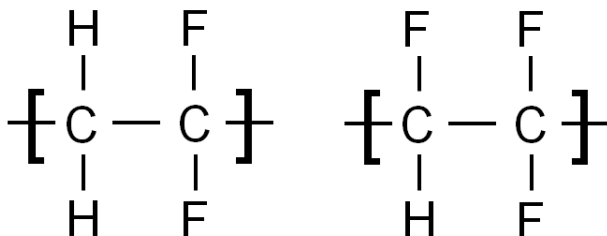


Abbildung 14: Monomereinheit des PVDF (links) und des TrFE (rechts)

Verursacht durch die starke Differenz der Elektronegativitäten besitzt das Monomer ein deutliches Dipolmoment von $8 \cdot 10^{30} \text{ C} \cdot \text{m}$ [Correia2005]. Das entstehende makroskopische Dipolmoment des Polymers ist jedoch stark von der Konformation der PVDF-Ketten und der Kristallinität abhängig. Typischerweise ist der Kristallinitätsgrad des Polymers ca. 50%, kann jedoch durch mechanische, elektrische oder thermische Behandlung noch erhöht werden [Benz2003].

PVDF besitzt vier kristallographisch unterschiedliche Phasen, die sich in der Konformität der Ketten und der Anordnung dieser zueinander unterscheiden [Bae2019]. Unter normalen Bedingungen kristallisiert PVDF aus der Schmelze oder der Lösung in der unpolaren α -Phase. Diese weist eine Trans-Gauche-Trans-Gauche-Konformität (TGTG') auf. Die antiparallele Anordnung der Ketten in der Einheitszelle bewirkt trotz auftretendem Dipolmoment in einer Kette makroskopisch dessen Aufhebung [Davis1978]. Die polare β -Phase liegt in einer all-Trans (TTT) Konformation vor. Die parallele Anordnung der Ketten in der Einheitszelle führt zu einem deutlichen Dipolmoment. Die β -Phase stellt die für Anwendungen wichtigste Phase dar. Weitere Phasen sind die ebenfalls polaren γ - und δ -Phasen. Die γ -Phase weist eine $T_3GT'_3$ Konformation auf, die δ -Phase entspricht der alpha-Phase mit nun paralleler Anordnung der Ketten in der Einheitszelle. Sowohl γ - als auch δ -Phase besitzen deutlich geringere Dipolmomente als die β -Phase und sind aus diesem Grund für die Anwendung nicht interessant.

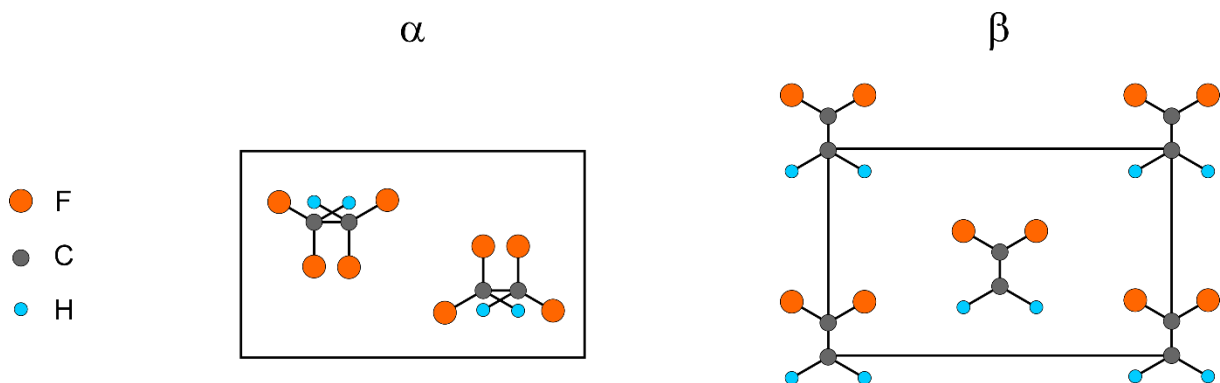


Abbildung 15: Die unterschiedlichen Konformationen und Strukturen der α - und β -Phase des PVDF. Nach [Harnischfeger1989]

Die β -Phase des PVDF kann auf unterschiedlichen Wegen erzeugt werden [Ruan2018]. Typisch sind das Polen unter extrem hohen elektrischen Feldern und das mechanische Strecken mit anschließendem Polen. Das Polen unter den notwendigen elektrischen Feldern von deutlich über 100 MV/m stellt insofern eine Herausforderung dar, als das Material dabei leicht durch Kurzschlüsse beschädigt werden kann. Das mechanische Strecken ist eine zuverlässige Methode die α - in β -Umwandlung zu erzielen. Im Fall der Composite sind die notwendigen Streckungsfaktoren von 3 bis 5-fach aufgrund der geringen Reißdehnung jedoch nicht zu realisieren.

4.1 PVDF und Copolymere

Tabelle 3: Eigenschaften des PVDF (β -Phase), und zweier unterschiedlicher PVDF-TrFE Copolymere. Die Daten der Copolymere wurden an eigenen Spin-Coat-Proben nach Koronapolung bei Raumtemperatur ermittelt. Die Streuung der Werte des β -PVDF ist durch unterschiedlich Herstellungen begründet.

	PVDF [nach Bae2019]	PVDF-TrFE 56:44	PVDF-TrFE 65:35
Dielektrizitätskonstante ϵ_r bei 1kHz	6 – 13	18	16
Dielektrischer Verlust $\tan\delta$ bei 1kHz	0,02	0,05	0,04
Pyrokoeffizient p bei 25°C [$\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$]	19 - 30	50	40
Spezifische Wärmekapazität c' [$10^6 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$]	2,2 (es wurde der gleiche Wert wie für PVDF-TrFE angenommen)	2,2	2,2
Curietemperatur T_c [°C]	Oberhalb Schmelztemperatur ($T_s = 175^\circ\text{C}$)	65	85

Die Copolymere von PVDF mit Trifluorethylen (TrFE) oder auch Hexafluorethylen (HFE) stellen eine Alternative dar. Das Copolymer des PVDF mit TrFE (PVDF-TrFE) kristallisiert schon unter Normalbedingungen in der polaren β -Phase [Furukawa1980].

Im Gegensatz zu reinem PVDF zeigen die Copolymere einen Phasenübergang ferro-paraelektrisch, welcher deutlich von dem TrFE-Anteil abhängt [Faria1994]. Die Curietemperatur steigt mit abnehmendem TrFE-Anteil. Für reines PVDF kann durch Extrapolation eine Curietemperatur von ca. 195°C, damit oberhalb der Schmelztemperatur, ermittelt werden [Lovinger1986].

PVDF-TrFE Copolymere sind kommerziell gut erhältlich. Durch die Wahl dieser Polymere als Matrix lässt sich die polare β -Phase bei einfachen lösungsmittelbasierenden Herstellungsmethoden einstellen. Nachteilig sind die im Vergleich zu PVDF niedrigeren Curietemperaturen. Bei Wahl eines Copolymers mit entsprechend niedrigem TrFE-Anteil lassen sich dennoch Anwendungstemperaturen bis 85°C für pyroelektrische Detektoren realisieren. In dieser Arbeit wurden die Copolymere PVDF-TrFE 56:44 und PVDF-TrFE 65:35 verwendet.

Im Gegensatz zu keramischen Werkstoffen ist bei den PVDF-basierenden Polymeren der piezoelektrische Ladungskoeffizient d_{33} negativ. In Abhängigkeit der Herstellungsmethode variiert d_{33} zwischen -15 und -30 pm/V. Für die Copolymere wurden an Spin-Coat-Proben auf

Silizium Werte von $d_{33} = -19 \text{ pm/V}$ gemessen. Damit besteht für Komposite aus Keramik und den Polymeren die Möglichkeit, je nach Polungszustand der beiden Phasen, den effektiven d_{33} des Komposits zu verringern (gleiche Polarisationsrichtung der beiden Phasen) oder zu verstärken (entgegengesetzte Polarisationsrichtung der beiden Phasen).

Es sollte beachtet werden, dass die Eigenschaften der Polymere sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängen.

4.2 Relaxor-Keramiken

Als keramische Materialien in den Kompositen kommen bleibasierte Relaxor-Werkstoffe zum Einsatz. Der Grund dafür liegt in den gegenüber bleifreien Systemen noch immer deutlich besseren pyro- und piezoelektrischen Eigenschaften dieser Materialgruppe.

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten keramischen Pulver. Die Daten wurden an gesinterten und gepolten Proben bei Raumtemperatur bestimmt.

	Pz21	Pz59
Dielektrizitätskonstante ϵ_r bei 1kHz	2400	3400
Dielektrischer Verlust $\tan\delta$ bei 1kHz	0,03	0,02
Pyrokoeffizient p [$\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$]	630	730
Spezifische Wärmekapazität c' [$10^6 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$]	3,7	3,7
Piezoelektrischer Ladungskoeffizient d_{33} [m^2/C]	640	580

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich zwei Typen von keramischen Werkstoffen verwendet. Es handelt sich dabei um die kommerziell erhältlichen Pulver Pz21 und Pz59 der Firma Meggitt A/S (Dänemark). Bei beiden Pulvern handelt es sich um Blei-Nickel-Niobat-Blei-Zirkonat-Titanat (PNN-PZT) Keramiken.

4.3 Herstellung der Komposite

Die Keramik-Polymer Komposite wurden als 0-3-Komposite hergestellt. Dies bedeutet, dass die keramischen Pulverpartikel zufällig, ohne räumliche Verbindung zueinander, in der Polymermatrix verteilt sind [Newnham1978]. Es sei angemerkt, dass bei höheren Keramikanteilen oder ungenügender Dispersion des Keramikpulvers die isolierte Verteilung der Keramikpartikel nicht mehr zwingend erfüllt ist. Die Herstellung der Komposite erfolgte durch Aufschleudern der Lösung auf ein Substrat (Spin-Coating), durch Folienziehen (Tape-Casting) freistehender Folien oder auch auf verschiedenen Substraten und durch Siebdruck (Screen-Printing).

Ausgangspunkt der Herstellung war jeweils eine Lösung des Polymers, in welcher die keramischen Pulver dispergiert waren. Lösungsmittel und Konzentration des Polymers in der Lösung wurden jeweils der Präparationsmethode angepasst. Unterschiedliche Verhältnisse

4.3 Herstellung der Komposite

von Keramik zu Polymer wurden durch Zugabe verschiedener Mengen an keramischen Pulvern realisiert.

Mittels Spin-Coating wurden Kompositschichten im Dickenbereich zwischen 1 – 10 μm Dicke hergestellt. Die gleichmäßige Beschichtung von Siliziumwafern bis 150 mm Durchmesser war möglich.

Durch Folienziehen war die Herstellung großflächiger Folien bis zu 600x 150 mm^2 Größe möglich. Es wurden sowohl freistehende Folien als auch Folien auf unterschiedlichsten Substraten gefertigt. Dabei konnten Dicken zwischen 5 bis 250 μm realisiert werden.

Strukturierte Proben konnten durch Siebdruck hergestellt werden.

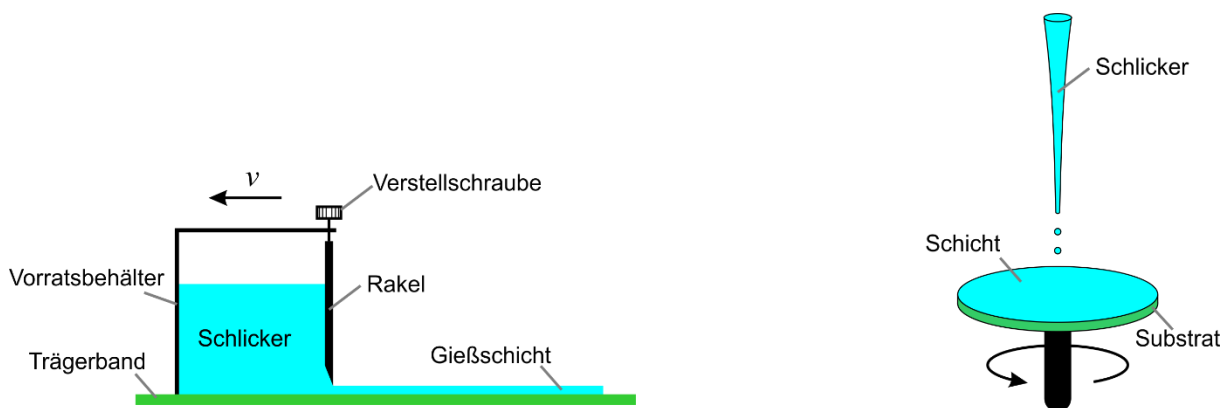


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Folienziehverfahrens (links) und des Spin-Coat-Verfahrens (rechts).

Die Materialien wurden anschließend wärmebehandelt, meist bei einer Temperatur um die Schmelztemperatur der Polymermatrix. Dies verbessert die Kristallinität des Polymers und die Haftung zum Substrat.

Aufgrund der ferroelektrischen Natur der verwendeten Materialien musste ein Polungsprozess durchgeführt werden. Üblicherweise wird das elektrische Feld dafür durch eine direkte Kontaktierung von Elektroden auf den Proben aufgebracht (Kontaktpolung). Diese Methode ist jedoch zur Polung größerer Flächen häufig ungeeignet. Für die Polung der Komposite sind hohe elektrische Felder von 50 bis 100 MV/m nötig. Ursache dafür ist einerseits die hohe Koerzitivfeldstärke E_c der Polymermatrix, die für die Copolymere bei über 50 MV/m bei Raumtemperatur liegt [Yamada1981]. Ein weiterer Grund ist der große Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen des Komposit. Durch die wesentlich höhere Dielektrizitätskonstante der keramischen Phase ist das wirkende elektrische Feld deutlich kleiner als das von außen makroskopisch angelegte Feld [Furukawa1986]. Es müssen deshalb auch deutlich höhere elektrische Felder zur Polung der keramischen Phase angelegt werden, als die E_c dieser Phase erwarten lässt. Die notwendigen hohen elektrischen Felder können bei Fehlstellen in den Kompositen zum elektrischen

Durchschlag führen. Fehlstellen können z.B. Poren in den Kompositen sein. Bei der Polung großer Flächen steigt naturgemäß die Wahrscheinlichkeit für solche Fehlstellen.

Die Koronapolung ist eine Alternative zur herkömmlichen Kontaktpolung. Bei dieser Methode wird ein hohes elektrisches Feld von mehreren kV/mm an eine feine Spitze oder Draht ohne direkten Kontakt zur Probe angelegt. Die Probe wird unter dieser Spitze platziert, die untere Elektrode wird geerdet. Bei Überschreiten einer kritischen Feldstärke, abhängig von Spitzenradius und Umgebung, kommt es zur Koronaentladung. In der unmittelbaren Umgebung der Spitze kommt es zur Ionisation der Atmosphäre. In Abhängigkeit der Polung der Spitze und der Atmosphäre entstehen unterschiedliche Ladungsträger. In Luft entstehen bei positiver Polung der Spitze und höherer Luftfeuchtigkeit meist hydrierte Wasserstoffionen $(H_2O)_nH^+$, bei niedrigerer Luftfeuchtigkeit treten zudem hydrierte Stickoxidionen auf. Bei negativer Polung der Spitze wird hauptsächlich CO_3^- gebildet, bei höherer Luftfeuchtigkeit auch die hydrierte Form. Diese Ladungsträger bewegen sich aufgrund der Ladung der Spitze in Richtung der Probenoberfläche. Dadurch entsteht an der Oberfläche eine Ionenbelegung, die zu einem elektrischen Feld über den Probenquerschnitt führt. Da die Beweglichkeit der Ionen auf der Oberfläche relativ gering ist, kommt es bei lokalem Versagen der Probe, einem elektrischen Durchschlag, im Gegensatz zur Kontaktpolung nicht zum plötzlichen Abfall des elektrischen Feldes. Nicht geschädigte Probenbereiche werden weiterhin gepolt [Giacometti1992].

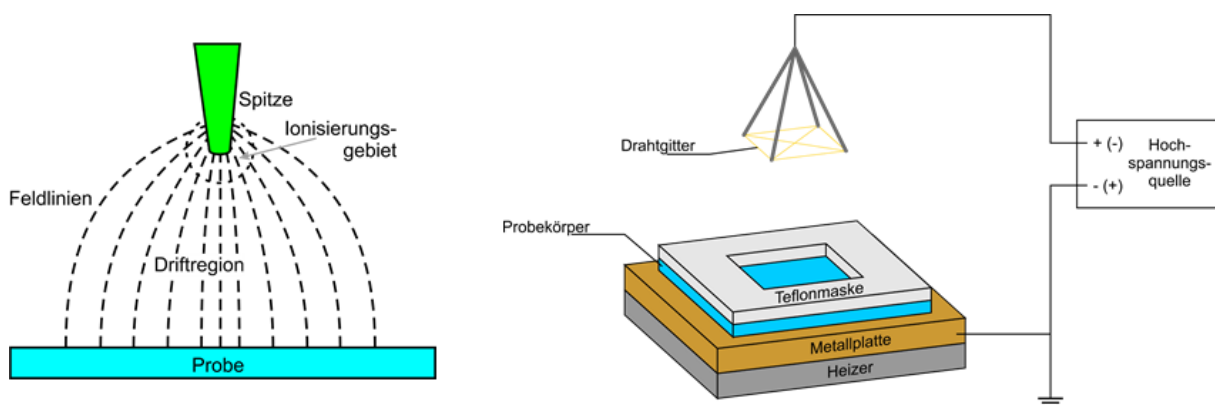


Abbildung 17: Links: Prinzip der Koronapolung nach [Giacometti1992], Rechts: Skizze des verbesserten Aufbaus zur Polung größerer Flächen.

Die Koronapolungsmethode wird häufig für die Polung polymerer Folien verwendet [Hill1994], aber auch für keramische Dünnschichten [Marshall2008]. Zur Verbesserung der Polungsmethode sind unterschiedliche Aufbauten vorgeschlagen worden, unter anderem das Einfügen eines zusätzlich geladenen Gitters zwischen Spitze und Probe [Mahadeva_2013]. In dieser Arbeit wurde ein erweiterter Aufbau zur Polung größerer Flächen bis $60 \times 60 \text{ mm}^2$ entwickelt, siehe Abbildung 17.

4.4 Anwendungen der Komposite

In Abhängigkeit der gewünschten Anwendung kann das Polungsregime angepasst werden. Die keramischen Partikel werden mittels positiver Korona bei einer Temperatur von ca. 100°C, oberhalb der Curietemperatur der Polymermatrix, gepolt. Für pyroelektrische Anwendungen werden die Komposite unter positiver Korona abgekühlt. Die Polymermatrix ist dann in der gleichen Richtung polarisiert wie die keramischen Partikel. Die Vorzeichen der pyroelektrischen Koeffizienten von Polymer und Keramik sind gleich, die der piezoelektrischen Koeffizienten jedoch entgegengesetzt. Dadurch erreicht man eine Verstärkung des pyroelektrischen Effektes bei gleichzeitig verringerter piezoelektrischer Aktivität des Komposits. Den entgegengesetzten Effekt erzielt man, wenn der Polungsprozess nach dem ersten Polungsschritt unterbrochen und die Proben zügig unter die Curietemperatur des Polymers abgekühlt werden. Durch Polung der Polymermatrix unter negativ geladener Korona wird die piezoelektrische Aktivität verstärkt.

4.4 Anwendungen der Komposite

Primäre Zielstellung dieser Arbeit war die Entwicklung von Kompositen für die Fertigung preiswerter Infrarotdetektoren basierend auf dem pyroelektrischen Effekt. Abbildung 18 zeigt mehrere Detektorelemente auf einer keramischen Trägerstruktur.

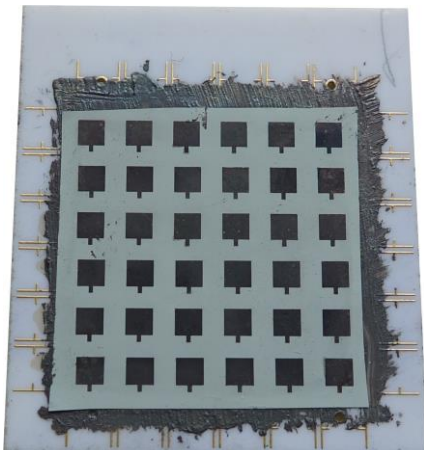


Abbildung 18: Detektorelemente aus Pz59 - PVDF-TrFE auf einer Trägerkeramik. Die Elektrodenfläche beträgt jeweils 2 x 2 mm² mit einer Ausführung für den Bondkontakt.

Wie oben angedeutet, lässt sich durch ein angepasstes Polungsregime auch die Piezoaktivität der Komposite verstärken. Diese Materialien sind aufgrund ihrer Flexibilität und möglichen großen Flächen für eine Vielzahl piezoelektrischer Anwendungen interessant. Denkbar sind z.B. Folien zur Schwingungsdämpfung. Auch ein Einsatz als preiswerter Ultraschallsender oder -empfänger ist möglich, da durch die Polymermatrix die akustische Impedanz der Komposite günstiger ist als bei rein keramischen Werkstoffen.

In den letzten Jahren wurden die Möglichkeiten zur Energieerzeugung mittels piezo- oder auch pyroelektrischen Effektes intensiv untersucht [Mishra2019, Sebald2009]. Dafür sollen natürlich auftretende Vibrationen, Schwingungen bzw. Druckänderungen oder auch

Temperaturschwankungen genutzt werden. Die erzielbare elektrische Energie ist zwar äußerst gering, kann jedoch ausreichend sein, um autonome Sensoren oder auch kleinste Aktoren anzutreiben. Für diese Anwendungsfälle ist die Möglichkeit der preiswerten großflächigen Herstellung der Komposite sehr interessant.

Die Möglichkeit der Nutzung zur Energiespeicherung wird für die Komposite ebenfalls diskutiert [Hao2013].

4.5 Veröffentlichungen

4.5 Veröffentlichungen

4.5.1 Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications

M. Dietze, J. Krause, C.-H. Solterbeck, und M. Es-Souni

Institute of Materials and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany

Reprinted from M. Dietze, J. Krause, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications, Journal of Applied Physics 101, 54113 (2007), with the permission of AIP Publishing.

DOI: [10.1063/1.2653978](https://doi.org/10.1063/1.2653978)

Diese Veröffentlichung präsentiert die ersten Untersuchungen zu den 0-3 Kompositen. Es wurden mittels Spin-Coating Proben mit verschiedenen keramischen Anteilen präpariert und hinsichtlich ihrer dielektrischen, pyroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften untersucht. Die experimentellen Ergebnisse der Impedanzmessung wurden mit analytischen Modellen und einem FE-Modell verglichen.

Der Autor der Dissertation führte die Experimente durch und wertete diese aus. Die FE-Simulation wurde von J. Krause durchgeführt. Hr. Solterbeck hat am Aufbau der Messgeräte mitgewirkt. Der Autor der Dissertation hat den Entwurf des Manuskripts erstellt. Prof. Es-Souni validierte die Ergebnisse und korrigierte den Text des Manuskripts.

Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applicationsM. Dietze, J. Krause, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni^{a)}*Institute of Materials and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany*

(Received 3 October 2006; accepted 30 December 2006; published online 14 March 2007)

Thick films of 0-3 composites of lead-zirconate-titanate ceramic and polyvinylidene-trifluorethylene copolymer have been produced by spin coating on gold-coated silicon wafers. The dielectric properties were investigated as a function of ceramic volume fraction and temperature. Pyroelectric measurements were undertaken by temperature modulation with a Peltier element. Additionally, the pyroelectric response has been investigated up to 3000 Hz using a modulated laser. The piezoelectric response of the composites obtained by using a laser vibrometer are also reported. It is shown that the dielectric constant increases with increasing volume fraction of ceramic and that it reaches a maximum at a temperature in the range of 65–70 °C due to the ferroelectric-paraelectric phase transition of the polymer matrix. The pyroelectric coefficient increases to 92 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ at a ceramic volume fraction of 20%. Furthermore the effective piezoelectric charge coefficient d_{33} of the composite almost vanishes at this composition. This composites show relatively high pyroelectric figures of merit and may be a potential candidate for pyroelectric sensor applications.

© 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2653978]

I. INTRODUCTION

Composites of ferroelectric ceramic inclusions in a polymer matrix have been widely investigated as promising candidates for many applications such as pressure and pyroelectric sensors as well as hydrophones.^{1–4} These composites combine the advantages of the polymer matrix, such as good mechanical properties, low density and acoustic impedance, and flexibility, with those of the ceramic phase which provides high piezoelectric and pyroelectric properties.⁴ Following the concept of connectivity introduced by Newnham *et al.*,⁵ this kind of composites is known as 0-3 composite which means that the ceramic inclusions are homogeneously dispersed in the polymer matrix without touching each other.

Composites with 0-3 connectivity have several advantages over other kinds of composites. They are easy to produce, the volume fraction of the ceramic phase can be varied in a wide range, and it is possible to process film composites with well established techniques such as spin coating.

It has been shown that the pyroelectric constant of a ferroelectric polymer can be increased by addition of a ceramic component.^{6,7} Furthermore the piezoelectric response of the resulting composite can be decreased by proper composition control and poling method.^{7,8} This is an advantage for pyroelectric sensors, because no complex compensation of the piezoelectric activity is needed. Although the pyroelectric constant of the polymer and the composites^{6,7} is lower than that of pure ceramics,¹⁰ the figures of merit show good values because of the low dielectric permittivity of the composites compared to ceramic.

In this paper ferroelectric 0-3 composites of polyvinylidene-trifluorethylene (PVDF-TrFE) containing lead zirconate titanate (PZT) powder were prepared as films

of 5 μm thickness on gold-coated silicon wafers via spin-on technique. A previous work on 0-3 composites with a PVDF-copolymer matrix has been conducted on thick, free standing films of about 20–100 μm processed by compression moulding.^{6–8} Only few papers report of composites prepared by spin coating on substrates.¹¹ However, even in these works the composites were heated above their melting temperature to increase adhesion to the substrate and density. In this work no pressure or heating above the melting temperature of the copolymer is used. It is shown that for low ceramic volume contents of up to 20 vol % the composites are dense. The composites are characterized in terms of microstructure and functional properties. It is shown that these composites have promising potentials for use as pyroelectric sensors.

II. EXPERIMENT

The ceramic powder used was a commercial PZT powder (PZ21) from Ferroperm-piezo® (Denmark). The powder was modified for better dispersion by adsorbing oleic acid (Riedel-de Haën) on the surface. Adsorption was done by adsorbing 2 wt % Triton X-100 (Alfa Aesar) with respect to the ceramic powder. A 7 vol % polymer solution was prepared by dissolving PVDF-TrFE copolymer powder (56:44, Solvay Solexis S.A.S, France) in acetylacetone (Fluka). An appropriate amount of ceramic powder was subsequently dispersed in this solution by stirring and ultrasonication. Films of 5 μm thickness were produced by spin coating this mixture on gold-coated silicon wafers. Samples were kept on a hot plate at 130 °C for 15 min to let the solvents evaporate. After that, the samples were cured at 140 °C for 12 h to ensure that all of the solvent is removed and to increase the crystallinity of the copolymer.

Poling of the composites can be very difficult due to the high mismatch of the dielectric constants and the resulting

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: me@fh-kiel.de and mohammed.es-souni@fh-kiel.de

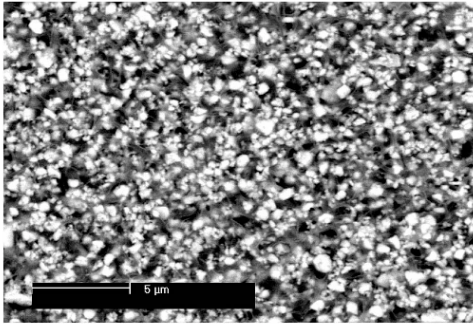


FIG. 1. Back-scattered (BS) scanning electron microscopy (SEM) micrograph of the surface of a composite with 30 vol % PZ21.

applied electrical field to the components, especially for low volume fractions of the ceramic. On one hand, according to Zeng *et al.*⁸ a long poling time at high temperature is necessary to pole the ceramic inclusions in 0-3 composites. On the other hand, the PVDF-TrFE cannot be poled at temperatures higher than its ferroelectric to paraelectric transition temperature of 70 °C.⁹ Therefore, poling must be conducted in two steps. Poling of such composites is often realized by contact poling.^{3,7,8} However, this method can lead to electrical breakdown of the sample due to the high electrical fields necessary for poling. A more suitable method for poling composites is the corona poling method.^{4,12,13} Taking the above mentioned facts into account the composites prepared were poled by corona poling at 120 °C under a dc voltage of 12.5 kV for 2 h followed by poling at room temperature for 1 h. After poling Au front electrodes were sputtered. For dielectric, piezoelectric, and ferroelectric measurements 3 mm gold electrodes were used, while for pyroelectric measurements electrodes with a diameter of 0.6 mm were used.

Impedance measurements were carried out in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz using a computer controlled impedance analyzer (Agilent 4192) equipped with a heating stage.

Dynamical pyroelectric properties were measured using a self-made experimental setup including a computer controlled lock-in amplifier, frequency generator, current source, and voltmeter. Sinusoidal thermal excitation of the sensor elements was performed using a thermoelectric heater/cooler element (Peltier element) at a frequency of 0.1 Hz and a ΔT of 0.3 K or a red laser ($\lambda=681.8$ nm and output power amplitude: 9.6 mW). In the case of the laser beam heating the beam was collimated onto the front electrode. The method of determination of the pyroelectric coefficient is described below. The volumetric specific heat of the films was determined from differential scanning calorimetry (DSC) measurements (Setaram DSC131) of free standing films.

Piezoelectric measurements were performed on poled samples by means of a self-made experimental setup, including a computer controlled laser vibrometer (Polytec OFV 353 sensor head and OFV 3001 vibrometer controller), digital signal processing (DSP) lock-in amplifier, frequency gen-

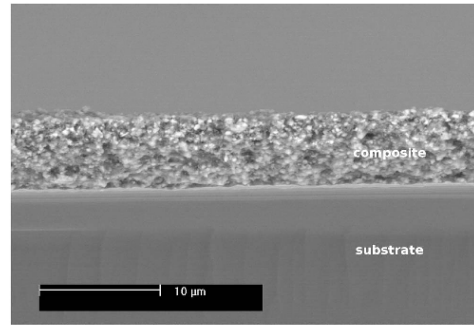


FIG. 2. BSE-SEM image of the cross section of a composite with 30 vol % of PZ21 particles.

erator and voltage source. The vibrometer was operated in the most sensitive velocity range ($1 \text{ mm s}^{-1} \text{ V}^{-1}$). The effective thickness mode piezoelectric coefficients $d_{33,\text{eff}}$ of the composites were determined at 5 kHz, outside resonance.

Microstructures of the samples were investigated by means of a scanning electron microscope (Phillips XL30).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Microstructure

The microstructure of a sample with 30 vol % PZ21 is shown in Figs. 1 and 2. The volume content of the ceramic powder was determined by removing the film from the substrate and measuring the weight before and after burnout of the polymer. Figure 1 shows the surface of a composite film. It can be seen that the film is quite homogeneous and the ceramic particles are well distributed, with only a small tendency to agglomeration. A cross section of the composite film is shown in Fig. 2.

B. Dielectric measurements

The temperature dependence of the dielectric constant at 1 kHz of composites with 0–30 vol % ceramic is shown in Fig. 3. It can be seen that the dielectric constant increases

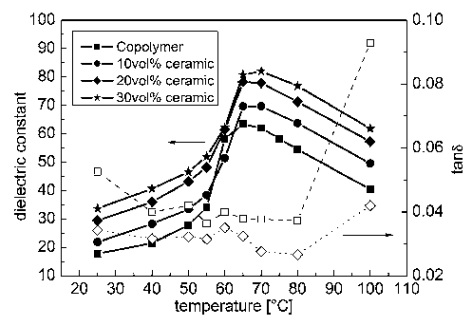


FIG. 3. Dielectric constant (filled symbols) of composites and $\tan \delta$ (open symbols) of pure polymer and composites with 20 vol % of PZ21 particles as a function of temperature at 1 kHz.

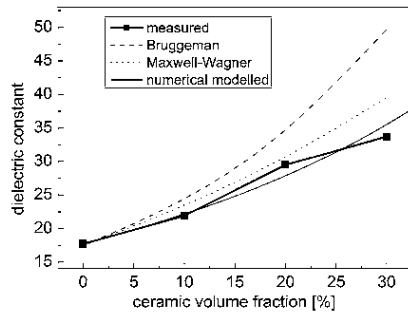


FIG. 4. Dielectric constant of composites at 1 kHz as a function of ceramic volume content. The results are compared to two analytical models (Bruggeman and Maxwell-Wagner) and a numerical model.

with increasing ceramic content over the whole temperature range. For all samples ϵ_r increases with temperature to a maximum at 65–70 °C and decreases at higher temperatures again. The maximum of the dielectric constant is due to the ferroelectric to the paraelectric phase transition of the polymer matrix.⁹ At the low ceramic volume fractions used, no influence of the inclusions on the temperature dependence of the dielectric constant can be noted, i.e., the temperature dependence of the dielectric constant is dominated by the polymer matrix. Furthermore it can be seen from Figs. 3 and 4 that the increase of the dielectric constant from 10–20 vol % is much higher than from 20–30 vol %. This might be due to some porosity of the samples with 30 vol %. Figure 3 also shows the temperature dependence of dielectric loss $\tan \delta$ of the pure polymer and the 20 vol % ceramic composite. It can be noted that the composite is characterized by lower $\tan \delta$ in comparison to the pure polymer. This arises from the lower loss of the ceramic, in agreement with previous results.¹⁴ For both samples, an increase of $\tan \delta$ at high temperatures is measured. An additional small peak in the dielectric loss at 60 °C may be attributed to the phase transition of the polymer mentioned above.

The dependence of the dielectric constant on the volume fraction of the ceramic powder can be described by two analytical models, following Bruggeman,¹⁵

$$1 - \Phi_C = \frac{\epsilon - \epsilon_C}{\epsilon_p - \epsilon_C} \sqrt[3]{\frac{\epsilon_p}{\epsilon}}, \quad (1)$$

and the well-known Maxwell-Wagner model,¹⁶

$$\epsilon = \frac{2(1 - \Phi_C)\epsilon_p + (1 + 2\Phi_C)\epsilon_C}{(2 + \Phi_C)\epsilon_p + (1 - \Phi_C)\epsilon_C} \epsilon_p, \quad (2)$$

where ϵ is the dielectric constant, ϵ_p and ϵ_C are the dielectric constants of the polymer matrix and the ceramic inclusions, respectively, and Φ_C is the ceramic volume fraction.

Figure 4 shows the measured dielectric constant as function of the ceramic volume content compared to the calculated curves using either Bruggeman or Maxwell-Wagner models. It can be seen that the latter describes well the results for ceramic volume fractions up to 20%, but the discrepancy increases for higher volume fractions. However, it is known

that the Maxwell-Wagner model is only applicable at relatively low inclusion volume fractions. The discrepancy shown by the calculations based on the Bruggeman model is probably due to the boundary conditions of the model not being satisfied. In fact, the Bruggeman model postulates small inclusion sizes with respect to the film dimension. Particle size measurements of the ceramic particles by laser scattering show a mean particle size of 0.7 μm which is about 14% of the film thickness (5 μm). Thereby, the conditions of the model are no more fulfilled.

C. FE-simulations of the dielectric properties of 0-3 composites

As discussed above, neither of the analytical models describes well the dielectric properties of the 0-3 composites in the whole composition range. Thus finite-elements (FE) modeling was applied to these composites. The distribution of the ferroelectric ceramic particles in the polymer matrix is supposed to be of statistical nature, and the problem is addressed by creating many random geometries, solving the electromechanical equations and evaluating the effective dielectric constant. Since many piezoelectric ceramic particles must be considered for each geometry, only two-dimensional (2D) simulations are feasible. The simulation domain measures $50 \times 10 \mu\text{m}^2$, where the length corresponds to the thickness of the experimental membranes. The width limits the computational domain and is extended to infinity by periodic boundary conditions. The piezoceramic inclusions are assumed to be circles with an average radius of 0.5 μm . For each circle a radius is randomly picked such that the distribution is a Gaussian with a standard deviation of 0.15 μm . The circles are—one by one—randomly placed in the simulation domain such that they do not overlap or touch. By selecting the number of circles the volume ratio of the piezoceramic particles in the polymer can be adjusted. As the domain gets more and more filled only smaller circles can be added and the effective average radius decreases. The problem is solved by using a larger nominal radius for the random selection; the effective average radius then turns out to be correct. For this procedure a MATLAB (The Mathworks Inc. Boston, USA) script is developed. It creates geometries for Comsol Multiphysics (Comsol AB, Stockholm, Sweden) up to volume ratios of 35%.

The simulation solves electrical and mechanical responses of the membrane to an applied voltage (i.e., the electric field is in thickness direction). The full piezoelectric coupling takes effect in the PZT particles, which are assumed to be all polarized perpendicular to the plane of the membrane, whereas the polymer membrane is considered not active.

The phenomenon is described by the deformation vector \mathbf{u} and the electrostatic potential (Φ). The constitutive law relates the cinematic quantities (strain S and electric field E) to the dynamic quantities, which are the stress T and the electric displacement field D . In the simple, and in many cases sufficient approximation, the constitutive law is linear and can be written as

$$T = cS - eE, \quad (3)$$

$$D = e'S + \epsilon E, \quad (4)$$

where c is the elastic compliance, e is the electromechanical coupling, and ϵ is the permittivity (that all have tensorial character in general).

For piezoelectric materials such as PZT the coupling e is nonzero. In these simulations the polymer is considered inactive and $e=0$, that means that electrical and mechanical behaviors are independent of each other. Because the polymer has embedded PZT particles there is, however, an indirect coupling.

The equations for the static case follow from the law of virtual work and can be directly used for finite-element analysis,

$$dST - dED = 0. \quad (5)$$

The analysis of these simulations focuses on the electric response and computes an efficient dielectric constant for vanishing external stress.

The values for the polymer matrix were obtained by measuring the pure polymer film [$\epsilon_r(1 \text{ kHz})=17.7$, while the ceramic value was taken from the Technical data sheet,¹⁷ $\epsilon_r(1 \text{ kHz})=3800$].

The results of the FE simulation are shown in Fig. 4. For a low volume content of 10 vol % ceramic the numerical model shows a good agreement with the measured data. For higher volume contents the calculated dielectric constants are smaller than measured. As mentioned above samples with 30 vol % ceramic seem to have some porosity and therefore are not compared to the model.

More precise simulations are limited by the computing power, in the sense that the width of the domain is limited, the number of particles is limited, and most of all that only 2D simulations are possible.

D. Pyroelectric properties

The measurement method for the pyroelectric coefficient is outlined below. A sinusoidal temperature variation is applied to the sensor element via a Peltier element. The temperature variation is measured with a thermocouple element directly on the sample surface and the pyroelectric current signal is recorded on a front electrode next to the thermocouple element. Because of the slow response of the thermocouple element suitable frequencies for the sinusoidal temperature variation are around 10–50 mHz. The method is similar to that described by Garn and Sharp.¹⁸ The first-order Fourier coefficients are calculated numerically from the temperature and current signals,

$$a_1 = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} s(t) \cos(\omega t) dt \approx \frac{2}{N} \sum_{i=0}^{N-1} s_i \cos(2\pi n/Ni), \quad (6)$$

$$b_1 = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} s(t) \sin(\omega t) dt \approx \frac{2}{N} \sum_{i=0}^{N-1} s_i \sin(2\pi n/Ni) \quad (7)$$

where n is the number of measured cycles, $T=1/f$ is the period of one cycle, $s(t)$ is the time-dependent temperature or current signal, $\omega=2\pi f$ is the angular frequency, N is the number of monitored points in the time interval nT , and s_i is

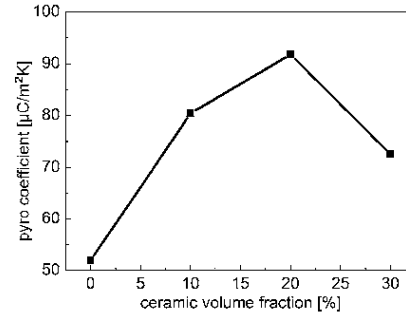


FIG. 5. Pyroelectric coefficient p as a function of ceramic volume content.

the i th point of temperature or current signal in the time interval nT . Using the amplitude-phase relation the amplitude and phase of the temperature and current signals are calculated with

$$A_s = \sqrt{a_1^2 + b_1^2}, \quad (8)$$

$$\varphi_s = \arctan\left(\frac{b_1}{a_1}\right), \quad (9)$$

where A_s is the amplitude of the signal and φ_s is the phase of the signal. Then one obtains the pyroelectric coefficient from

$$p = \frac{A_I}{\omega A_T S}, \quad (10)$$

where A_I and A_T are the amplitudes of the current and temperature signals, $\omega=2\pi f$ is the angular frequency of sinusoidal modulation, and S is the area of the front electrode. The phase shift between the temperature and current signals is

$$\varphi = \varphi_T - \varphi_I, \quad (11)$$

where φ_T and φ_I are the phases of temperature and current signals. For a true pyroelectric current the phase difference should be 90° or very close to this value, depending on the measuring setup and the response of the temperature sensor.

To check the viability of the system and method, a LiTaO₃ monocrystal sensor element of 0.8 mm thickness and 5.25 mm² area was tested. The extracted pyroelectric coefficient of $218 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ is close to the value of $230 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ reported in the literature.¹⁹

The pyroelectric coefficient of the composites from 0–30 vol % ceramic is shown in Fig. 5. The pure polymer film shows a pyroelectric coefficient of approximately $50 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$, which is in good agreement with values reported in literature.⁹ The pyroelectric coefficient is almost doubled for a ceramic content of 20 vol %, with a value of $92 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$. The pyroelectric coefficient decreases for higher ceramic volume fractions. This may be due to increasing porosity. The measured pyroelectric coefficient is significantly higher than that reported for other composites based on PVDF. Malmonge *et al.*⁶ produced a PZT/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) composite with 50 vol % ce-

TABLE I. Volumetric specific heat and dielectric and pyroelectric properties of the composite films investigated. The results of a PZT thick film from literature are also shown.

	PVDF-TrFE	PVDF-TrFE 10 vol % PZ21	PVDF-TrFE 20 vol % PZ21	PVDF-TrFE 30 vol % PZ21	PZT thick film (Ref. 10)
c' (MJ m ⁻³ K ⁻¹)	2.2	2.6	2.9	2.7	2.5
ϵ_r	18	22	29	34	558
$\tan \delta$	0.053	0.041	0.034	0.036	0.022
p ($\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	52	80	92	73	352
FOM ($\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	2.9	3.6	3.2	2.2	0.6
F_i (pm/V)	23	31	32	27	14
F_V (m ² /C)	0.146	0.159	0.125	0.091	0.028
F_D (10 ⁻⁶ Pa ^{-1/2})	8	11	11	8	15

ramic. They reported a pyroelectric coefficient which is strongly dependent on temperature reaching values of around $450 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ at 70°C . However, at 40°C their pyroelectric coefficient was $40 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ and decreased further at lower temperatures. Similar results were obtained by Ploss *et al.*,⁷ who prepared a composite of PVDF-TrFE and PbTiO₃ and measured a pyroelectric coefficient of about $40 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ for both phases poled in the same direction. Ploss *et al.*⁷ used a copolymer with a pyroelectric coefficient of $20 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ and a mean ceramic particle size of 100 nm. The higher values of the pyroelectric coefficient obtained in this work may be explained in terms of the better properties of the copolymer used, the poling procedure described above, and the larger size of the ceramic particles used which should exhibit better ferroelectric properties (a pyroelectric coefficient of $630 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ was obtained from $640 \mu\text{m}$ thick disks of pressed and sintered PZ21 powder after corona poling at 120°C for 0.5 h with 10 kV).

Several figures of merit (FOMs) are used to describe the performance of a material for pyroelectric sensor applications.²⁰ Often just the FOM resulting from Eq. (12) is used,

$$F = p/\epsilon_r. \quad (12)$$

However, Eq. (12) does not take other material properties into account which are important for pyroelectric sensor applications. More suitable FOMs are the current FOM (F_i) which is proportional to the current responsivity,

$$F_i = \frac{p}{c'} \quad (13)$$

and the voltage FOM (F_V), which is proportional to the voltage responsivity,

$$F_V = \frac{p}{c' \epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (14)$$

If the noise of the pyroelectric detector is dominated by the ac dielectric loss of the pyroelectric element, the most important FOM is the so called detectivity FOM (F_D),

$$F_D = \frac{p}{c' \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta}}. \quad (15)$$

For Eqs. (12)–(15), p is the pyroelectric coefficient, c' is the volumetric specific heat, ϵ_0 and ϵ_r are the permittivity of

free space and relative permittivity of the material, respectively, and $\tan \delta$ is the dielectric loss. From Eqs. (12)–(15) one can see that to increase the FOM it is necessary to increase p while decreasing c' , ϵ_r , and $\tan \delta$. Composites of ceramics and polymers are one possibility to fulfill these requirements. Table I summarizes the measured values of ϵ_r , $\tan \delta$, and c' as well as the calculated FOMs, and compares them to those of a PZT thick film from literature.¹⁰

The measured values of the volumetric specific heat for the polymer are in good agreement with values reported in literature.²¹ We assume that the volumetric specific heat of the ceramic used is equal to that reported in Ref. 19. This value is slightly higher than that of the copolymer. The increase of the volumetric specific heat with increasing ceramic content for all samples except for the sample with 30 vol % ceramic can be explained in terms of the lower density of the composites. The decrease for the samples with 30 vol % is probably due to the higher porosity mentioned above.

It can be seen that F_i and F_D of the samples with 10 and 20 vol % ceramic are substantially higher than those of pure PVDF-TrFE films, while F_V is higher only for samples with 10 vol % ceramic. For samples with 30 vol % ceramic the FOMs decrease again, because of the decreasing pyroelectric coefficient and the increasing dielectric constant. Compared to a PZT thick film from literature¹⁰ F_D is a little bit smaller but F_V and F_i are quite high. This means that detectors made of the composite materials will show a slightly higher Johnson noise than those made of PZT thick films, but higher voltage and current responses.

Figure 6 compares the pyroelectric voltage response of composites with 10 and 20 vol % ceramic measured by LIMM. The composites show a peak in the measured pyroelectric voltage at around 400 Hz with higher values for the composite with higher ceramic content. The pyroelectric response is governed by two time constants: τ_T and τ_E , the thermal and the electrical time constant of the measurement setup, respectively. Under certain assumptions described by Moulson and Herbert²² these time constants are given by $\tau_T = H/G$ and $\tau_E = R_G C_E$, where H is heat capacity, G is the heat loss of the element, R_G is a resistance in the measurement circuit, and C_E is the capacitance of the sensor element. The maximum voltage sensitivity r_V of the element is given by

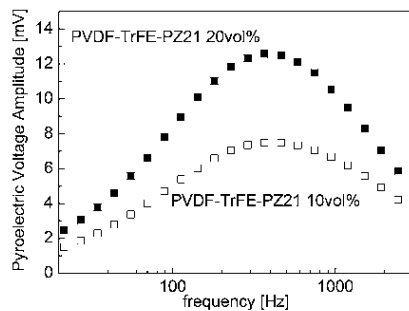


FIG. 6. Pyroelectric voltage as a function of laser modulation frequency for two composites, with 10 and 20 vol % ceramic content.

$$r_V \propto \frac{1}{\sqrt{\tau_T \tau_E}}. \quad (16)$$

Compared to the results reported in Ref. 10 the composites show a peak at higher frequency. This means that the time constants of the composites have to be smaller than those of thick PZT films. If it is supposed that the changes in heat capacitance are much smaller than the difference in the capacitance of the samples, the shift in the peak frequency of the pyroelectric voltage may be explained in terms of the smaller capacity of the sensor element made of the composites. (the same experimental setup was used in Ref. 10 and the present work).

E. Piezoelectric measurements

It is known that the thickness mode charge coefficient d_{33} of PVDF-TRFE is negative,^{7,8} while the PZT ceramic has a positive d_{33} . Because of this if both components of the composite are poled in the same direction there should be a composition at which the effective d_{33} of the composite vanishes. In Fig. 7 the effective d_{33} values of the composites measured with a laser vibrometer are shown. The d_{33} of the pure polymer obtained is comparable to that measured in a previous work.⁸ With increasing ceramic volume content the effective d_{33} decreases, reaches a minimum at 20 vol %, and then slightly increases again. This is due to the above mentioned opposite sign of the d_{33} values of the composite com-

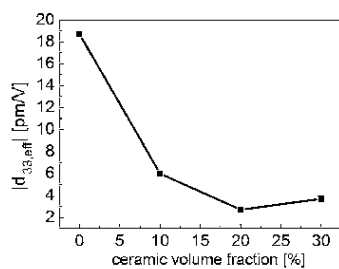


FIG. 7. Modulus of effective charge coefficient d_{33} of the composites as a function of ceramic volume content.

ponents. At a volume content of 20 vol % the effective d_{33} is almost zero. Samples with a higher volume content of the ceramic show a slightly increased d_{33} because of the increased contribution of PZ21 to the effective d_{33} . A similar behavior has been shown for a composite by Ploss *et al.*⁷ They reported on the PVDF-TrFE-PT composite with a compensated piezoelectric behavior at 27 vol % ceramic, when both phases are poled in the same direction. Compared to Zheng *et al.*⁸ the d_{33} of the composites in this work decreases much steeper and reaches a minimum at lower ceramic volume fraction. They obtained the minimum at a ceramic volume fraction of about 42 vol %, compared to 20 vol % in the present work. This can be explained by the much higher d_{33} of the powder used which is specified with 630 pC/N for bulk ceramics.¹⁷

Pyroelectric activity cannot be achieved without piezoelectric activity in monolithic ferroelectric materials. It can be only achieved in composites. Such materials may be interesting for the production of pyroelectric sensors, because there is no need for a compensation of the piezoelectric activities due to vibration or pressure changes.

IV. CONCLUSIONS

Thick films of 0-3 PZ21-PVDF-TrFE composites have been produced by spin coating on gold coated silicon substrates. As expected the dielectric constant increases with increasing ceramic volume fraction. The results cannot, however, be described by analytical connectivity models, but a 2D FE simulation model is shown to fit well the experimental results. A pyroelectric coefficient of $92 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ has been measured for composites with 20 vol % ceramic. The composites exhibit a good pyroelectric voltage response when they are heated with a modulated laser source. For the composites with 10 and 20 vol % ceramic, voltage and current figures of merits are higher than for PZT thick films, while F_D is a little smaller, because of the higher dielectric loss of the composites. The piezoelectric properties have been also characterized, and it is shown that the charge coefficient d_{33} of the composite vanishes at volume fraction of 20%, due to the d_{33} of the copolymer and the PZT being of opposite signs. This composite can be seen as a suitable sensor material for pyroelectric applications, since compensation circuits for piezoelectricity would not be needed.

ACKNOWLEDGMENTS

The Financial supports of this work by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF), Grant No. 17 27X 04, and the Regional EU Funds of the Land of Schleswig-Holstein are acknowledged.

¹W. K. Sakamoto, E. de Souza, and D. K. Das-Gupta, *Mater. Res.* **4**, 201 (2001).

²S. Schwarzer and A. Roosen, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1007 (1999).

³B. Satish, K. Sridevi, and M. S. Vijaya, *J. Phys. D* **35**, 2048 (2002).

⁴A. Safari, *J. Phys. III* **4**, 1129 (1994).

⁵R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* **13**, 525 (1978).

⁶L. F. Malmonge, J. A. Malmonge, and W. K. Sakamoto, *Mater. Res.* **6**, 469 (2003).

⁷B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys.*

4 Polymer-Keramik-Verbundwerkstoffe als alternative Low-Cost pyroelektrische Detektoren

054113-7 Dietze *et al.*

J. Appl. Phys. **101**, 054113 (2007)

- Lett. **76**, 2776 (2000).
- ⁸R. Zheng, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, J. Appl. Phys. **92**, 2674 (2002).
- ⁹Y. Kubouchi, Y. Kumetani, T. Yagi, T. Masuda, and A. Nakajima, Pure Appl. Chem. **61**, 83 (1989).
- ¹⁰M. Es-Souni, M. Kuhnke, A. Piorra, and C.-H. Solterbeck, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2499 (2005).
- ¹¹Y. Chen, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, Thin Solid Films **323**, 270 (1998).
- ¹²S. N. Fedosov and A. E. Sergeeva, Moldavian J. Phys. Sci. **1**, 28 (2002).
- ¹³D. Waller, T. Iqbal, and A. Safari, J. Eur. Ceram. Soc. **72**, 322 (1989).
- ¹⁴B. Nayak, A. Mansingh, and M. K. Machwe, J. Mater. Sci. **25**, 749 (1990).
- ¹⁵D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. **24**, 636 (1935).
- ¹⁶C. K. Wong, Y. M. Poon, and F. G. Shin, J. Appl. Phys. **93**, 487 (2003).
- ¹⁷Technical Datasheet PZ21, Ferroperm-Piezo® (www.ferroperm-piezo.com).
- ¹⁸L. E. Garm and E. J. Sharp, J. Appl. Phys. **53**, 8974 (1982).
- ¹⁹A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics* (Chapman and Hall, London, 1990), p. 327.
- ²⁰Y. Tang, X. Zhao, X. Feng, W. Jin, and H. Luo, Appl. Phys. Lett. **86**, 082901 (2005).
- ²¹Y. W. Wong, N. M. Hui, E. L. Ong, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, J. Appl. Polym. Sci. **89**, 3160 (2003).
- ²²A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics* (Chapman and Hall, London, 1990), p. 320.

4.5 Veröffentlichungen

4.5.2 Structural and functional properties of screen-printed PZT–PVDF-TrFE composites

M. Dietze und M. Es-Souni

Institute of Materials and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany

Reprinted from M. Dietze, M. Es-Souni, Structural and functional properties of screen-printed PZT–PVDF-TrFE composites, *Sensors and Actuators A: Physical* 143, 329 (2008), with the permission of Elsevier

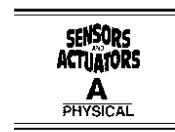
DOI: [10.1016/j.sna.2007.11.016](https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.11.016)

In dieser Veröffentlichung wurde Siebdruck als neue Methode zur Herstellung der Komposite vorgestellt. Die Eigenschaften der Komposite werden charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Herstellungsmethode zur Fertigung strukturierter Detektorelemente eignet.

Prof. Es-Souni entwarf das zugrundeliegende Konzept. Der Autor der Dissertation entwickelte den Herstellungsprozess, führte die Experimente durch und wertete diese aus. Das Manuskript wurde vom Autor erstellt, Prof. Es-Souni korrigierte dieses.

Available online at www.sciencedirect.com

Sensors and Actuators A 143 (2008) 329–334

www.elsevier.com/locate/sna

Structural and functional properties of screen-printed PZT–PVDF–TrFE composites

Matthias Dietze, Mohammed Es-Souni*

*Institute of Materials & Surface Technology, University of Applied Science Kiel,
Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany*

Received 9 August 2007; received in revised form 6 November 2007; accepted 18 November 2007
Available online 22 November 2007

Abstract

Thick films of 0–3 composites of lead–zirconate–titanate (PZT) particulate and polyvinylidene-trifluoroethylene (PVDF–TrFE) copolymer have been produced by screen-printing on indium–tin–oxide (ITO)-coated glass substrates. The microstructure was investigated using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The dependences of the dielectric properties of the composites on PZT volume fraction are reported and analyzed in terms of an analytical model. The pyroelectric properties were determined using dynamical experimental setups, and are given in terms of pyroelectric coefficient and figures of merit. The piezoelectric response was investigated as a function of the PZT volume fraction using a laser vibrometer. The piezoelectric charge coefficient, $d_{33,\text{eff}}$, is shown to exhibit a minimum at a PZT volume fraction of 40% which arises from the piezoelectric charge coefficients of the pure constituents being of opposite sign. It is thought that screen-printing of these composites constitutes a cost-effective way of producing structured functional thin films for pyroelectric and piezoelectric applications.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Polymer–matrix composites (PMCs); Pyroelectric properties; Smart materials

1. Introduction

In recent years composites of polymers and ceramic or metal gained increasing interest among the materials research community. A particular class of composites consists of a polymer matrix in which randomly distributed particles of metal or ceramic are embedded without being connected to each other. These composites are usually referred to as 0–3 composites. This name arises from the concept of connectivity, developed by Newnham et al. [1] in the late 1970s. The main advantages of this type of composites are the possibility to tailor their properties by adjusting the volume content of the ceramic or metal phase, and the fairly low processing temperatures which open many possibilities for integration with thermally sensitive substrates or devices.

0–3 polymer–ceramic composites, especially of the ferroelectric polymer PVDF and its copolymers and the ferroelectric ceramics such as PZT and PMN-PT have been the subject of

some research work [2–4], and detailed studies were reported on their dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties [5–8]. It was shown that the dielectric constant increases with increasing ceramic volume fraction and that these composites have promising properties for applications in thermal imaging sensors and transducers [9,10]. A main feature of such composites is the possibility of suppressing the piezoelectric response concomitantly promoting the pyroelectric properties and vice versa [6,9]. This behavior arises from the coupling of the piezoelectric properties of the ferroelectric polymeric matrix and ceramic inclusions which possess piezoelectric charge coefficients of opposite signs. This allows to process composites with a vanishing effective piezoelectric coefficient. In terms of pyroelectric applications (infrared sensing) this is very useful, since the design of pyroelectric sensors becomes simple, as expensive design measures for compensating piezoelectric noise become superfluous.

Depending on the structure required, these composites are usually prepared by spin-coating a mixed polymer–particles solution [5], solvent casting such a solution for the production of tapes or hot pressing a mixture of polymer and ceramic particles [6,8]. For the batch production of sensor or actuator

* Corresponding author. Tel.: +49 431 210 2660; fax: +49 431 210 62660.
E-mail address: me@fh-kiel.de (M. Es-Souni).

devices each of these methods has specific disadvantages. The scale-up of spin-coating process can be difficult, while hot pressing is a non-continuous and time-consuming process. Another drawback is the need of an additional structuring step for sensor production. A more suitable method for batch production is screen-printing which is widely used for the processing of structured thick ceramic films for sensor and actuator purposes [11].

In this paper we demonstrate that screen-printing can be applied to PVDF-TrFE-PZT composites for the processing of structured thick films at low processing temperatures. The microstructures obtained as well as the dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties and their dependencies on the PZT volume fraction are reported. To our knowledge no previous work had dealt with the screen-printing of 0–3 composites, so that the results obtained in this work will only be compared to spin-coated thick films [5] and hot-pressed free-standing foils [6,8].

2. Experimental

The materials used in this study were a commercial PZT powder (PZ21) from Ferroperm-piezo® (Denmark) and polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene (PVDF-TrFE) copolymer powder (56:44, Solvay Solexis S.A.S, France). First a 7 vol.% polymer solution was prepared by dissolving the copolymer powder in a solvent. A suitable solvent for screen-printing should have a low vapor pressure at room temperature to avoid evaporation from the paste. We choose *N,N*-dimethylformamide (DMF, Fluka) as solvent. DMF has a vapor pressure at room temperature of 3.7 hPa which is quite low compared to that of other solvents used for PVDF copolymers such as methyl-ethylketone (105 hPa). Subsequently an appropriate amount of ceramic powder was dispersed in this solution by stirring and ultrasonication. After dispersion the solvent was simply evaporated under increased temperature and stirring until the paste had reached a suitable viscosity for printing; no organic binders were added to the slurry to achieve a printable paste. A paste with 20 vol.% PZT and a dynamic viscosity of 39 Pa s and 9 Pa s at a shear rate of 20 s⁻¹ and 100 s⁻¹, respectively (measured with Rheomat RM180) lead to 5 μm thick films. Thickness of the screen-printed structures can be varied by adjusting the viscosity of the paste. Different structures with PZT volume contents from 20 to 50% were screen-printed on ITO-coated glass substrates. The samples were kept on a hotplate at 130 °C for 15 min to evaporate the solvent, and subsequently cured at 140 °C for 12 h to ensure that all the solvent is removed and to increase crystallinity of the copolymer.

Poling of the samples was conducted by corona discharge method. This method is a more suitable poling method for composites than the usually applied contact poling, because the high electric field necessary to pole the composites can lead to electrical breakdown on weak spots when using contact poling [12,13]. The samples were poled by corona poling at a dc voltage of 17.5 kV for 2 h at 120 °C, followed by poling at room temperature for 1 h. After poling Au

front electrodes of 3 mm diameter for dielectric and piezoelectric measurements and 0.5 mm diameter electrodes for ferroelectric hysteresis and pyroelectric characterization were sputtered.

The microstructures of the samples were investigated by means of a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction. The roughness profiles were obtained using roughness tester (Hommel Tester T1000). The dielectric properties were measured in the frequency range from 500 Hz to 13 MHz using a computer-controlled impedance analyzer (Agilent 4192).

A Sawyer-Tower setup was used to measure ferroelectric hysteresis at a frequency of 100 Hz and room temperature.

Dynamical pyroelectric properties were measured using a self-made experimental setup including a computer-controlled lock-in amplifier, frequency generator, current source and voltmeter. Sinusoidal thermal excitation of the samples was performed using a thermoelectric heater/cooler element (Peltier element) at a frequency of 0.02 Hz and a ΔT of 1.5 K. A detailed description of the measurement procedure of the pyroelectric coefficient can be found in our previous work [5]. The volumetric specific heat of the films was determined from differential scanning calorimetry (DSC) measurements (Setaram DSC131) of free-standing films.

Piezoelectric measurements were performed on poled samples by means of a self-made experimental setup, including a computer-controlled laser vibrometer (Polytec OFV 353 sensor head and OFV 3001 vibrometer controller), lock-in amplifier, frequency generator and a voltage source. The vibrometer was operated in the most sensitive velocity range (1 mm s⁻¹ V⁻¹). The effective thickness mode piezoelectric coefficients, $d_{33,eff}$, of the composites were determined at 5 kHz, outside mechanical resonances.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

Square thick film structures down to 200 μm and film thickness of 5–10 μm could be printed using the composite pastes. The thickness of the films was controlled by adjusting the viscosity of the paste via controlling of solvent evaporation.

Fig. 1 shows a cross-sectional SEM image of a screen-printed composite with 20 vol.% PZT. The PZT particles are well distributed in the polymer matrix as can be inferred from the back-scattered electron image where the PZT particles appear bright. The surface of the composite is slightly rough ($R_a = 0.2 \mu\text{m}$), typical for screen-printed structures. Samples with higher volume content of PZT show increased roughness, too.

The X-ray diffraction patterns from unpoled and poled samples with 20 vol.% PZT are shown in Fig. 2. For comparison, diffraction patterns from the substrate with the ITO layer are also shown. The peaks at 2θ values of 31°, 36° and 52° belong to the ITO layer. The peaks at 22°, 32°, 39°, 45° and 56° can be attributed to PZT (PDF 33-0784). The (200/110) PVDF-TrFE

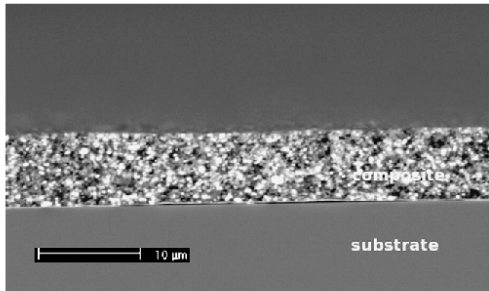


Fig. 1. Back-scattered (BS)-scanning electron microscopy (SEM) micrograph of the cross-section of a composite with 20 vol.% PZT1.

peak appears at around 19° [14]. After poling, the peak of the polymer shifts to higher angles, which has also been reported for the copolymer composition 75:25 VDF-TrFE [15]. Additionally, a splitting of the peak is observed. This splitting is usually observed [16] for PVDF-TrFE copolymers in the ferroelectric state with compositions near 50:50. We suggest that upon poling the coordination of the chains tends to be more perfect, and because of this the (200) and (110) peaks become separated. The polymer is thus well poled by the procedure described above. In case of PZT it is known that poling changes the ratio of intensity for the (200/002) peaks of PZT at around 45° [17]. The fairly small shift observed in Fig. 2 suggests that the PZT particles are only partially poled and would either require a stronger poling field or a somewhat conducting matrix for complete poling.

3.2. Dielectric properties

The dependence of the dielectric constant, ϵ' , and dielectric loss, $\tan \delta$, of the composites on the volume fraction of PZT is shown in Fig. 3. As expected ϵ' increases from 31 to 71 with

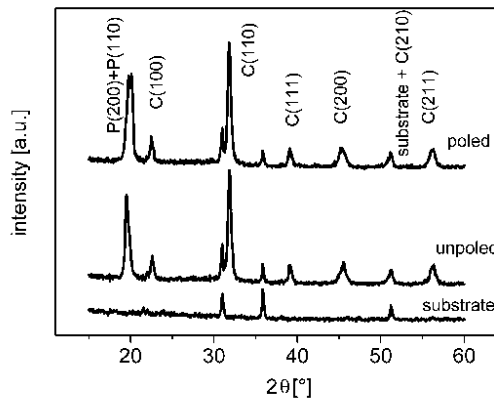


Fig. 2. X-ray diffraction from substrate and sample with 20 vol.% of PZT1. The peaks are indexed, P denotes polymer, C ceramic.

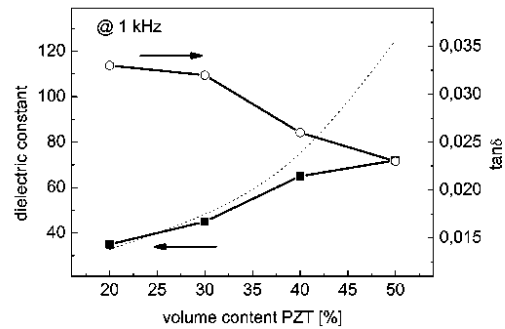


Fig. 3. Dielectric constant (filled symbols) and dielectric loss $\tan \delta$ (open symbols) of composites at 1 kHz as a function of ceramic volume content. The dotted line indicates the calculated dielectric constant with the Bruggeman model.

increasing PZT volume content up to 50%, while $\tan \delta$ decreases. This result is obviously due to the increasing contribution of PZT to the dielectric properties of the composites, since PZT has a substantially higher dielectric constant and lower loss than PVDF-TrFE. Up to 40 vol.% PZT the screen-printed composites show slightly higher dielectric constants compared to similar composites from literature prepared by hot pressing [7]. The experimental data are compared to the well-known Bruggeman model [18] for 0–3 composites. For low volume contents of up to 30 vol.% the measured data agrees well with the model, but at higher ceramic loading there is an increasing discrepancy between predicted and measured data. SEM images of cross-sections of composites with ceramic volume content of 50 vol.% show some porosity in the printed composite, especially at the interface with the substrate (Fig. 4). We attribute the discrepancy of measured and calculated data to this porosity, because of the lower ϵ' of air. Furthermore the porosity is expected to reduce the contact area between composite and electrode, therefore leading to lower effective dielectric constants, without however affecting the magnitude of $\tan \delta$.

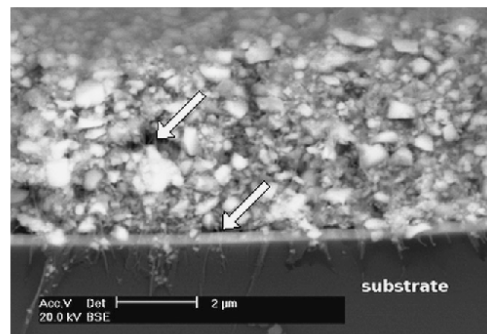


Fig. 4. Back-scattered (BS)-scanning electron microscopy (SEM) micrograph of the cross-section of a composite with 50 vol.% PZT1. The arrows highlight porosity.

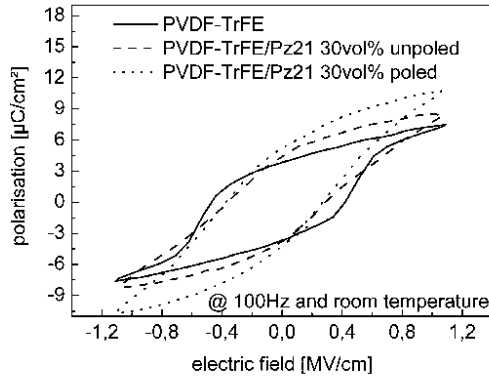


Fig. 5. Polarization-electric field loops of poled and unpoled composite with 30vol.% PZT. A hysteresis loop of a pure, spin-coated copolymer sample is shown for comparison.

3.3. Ferroelectric properties

Ferroelectric polarization-electric field (P-E) loops of unpoled and poled samples with 30 vol.% PZT are shown in Fig. 5. For comparison a hysteresis loop of a spin-coated pure copolymer sample is shown, too. The pure copolymer sample shows a P-E loop with a high coercive field (E_c) of about 0.4 MV/cm and a saturation polarization (P_{sat}) of about $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. These values are in good agreement with those reported in Ref. [19] for the same composition, where E_c of 0.35–0.45 MV/cm and P_{sat} of $7.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ were found. The composite samples have a slightly smaller coercive field, probably due to the smaller volume fraction of the polymer phase. Both composite samples show higher P_{sat} than the pure copolymer, which can be attributed to the contribution of PZT. Poling leads to increasing P_{sat} to a value of about $10.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The change in the shape of the hysteresis, especially the open shape at saturation, may be attributed to space charge effects (e.g. due to charge injection during poling) at the interface and inner porosity.

3.4. Pyroelectric properties

Pyroelectricity is a property of crystals possessing a spontaneous polarization \mathbf{P}_s . The dielectric displacement \mathbf{D} of a polar material subjected to an electric field \mathbf{E} can be expressed as [20]:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} + \mathbf{P}_s \tag{1}$$

where ε is the permittivity. Small temperature changes ∂T affect \mathbf{D} as follows:

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial T} = \frac{\partial \mathbf{P}_s}{\partial T} + \mathbf{E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \tag{2}$$

$\partial \mathbf{P}_s / \partial T$ is defined as the true pyroelectric coefficient, p , under the constraints of constant electric field \mathbf{E} and constant elastic stress. The change of polarization with temperature is usually given by

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \tag{3}$$

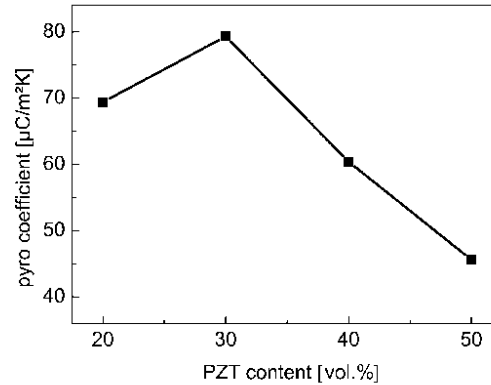


Fig. 6. Pyroelectric coefficient, p , as a function of PZT volume content.

The pyroelectric coefficient is a vector, but practically it is treated as a scalar when the electrodes are arranged normal to the poling direction.

The effective pyroelectric coefficient of the composites is shown in Fig. 6. Samples with a PZT volume content of 30 vol.% show the highest pyroelectric coefficient of about $80 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$. This is an increase of about 60% compared to the values of pure copolymer reported in literatures [5,15]. The decrease of the pyroelectric coefficient for higher PZT volume fractions can be explained by increasing porosity as discussed above. Although the pyroelectric coefficient of the screen-printed samples is slightly lower than that of spin-coated thick films of the same material reported in a previous work [5], it is still higher than that of similar composites reported in literatures [6,8]. In the present work a copolymer with optimized pyroelectric properties served as the matrix, and this should explain the higher values of the pyroelectric coefficient obtained in comparison to previous work [6,8], where a PVDF/TrFE copolymer of ratio 70:30 with a smaller pyroelectric coefficient [14] was used. Furthermore corona poling might be a better poling method for this kind of composites than contact poling used in Refs. [6,8].

To describe the materials performance for pyroelectric sensors several figures of merit (FOM) are considered. The FOM commonly used is the voltage FOM given by

$$F_V = \frac{p}{c' \varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{4}$$

where p is the pyroelectric coefficient, c' is the volumetric specific heat, ε_0 and ε_r are the permittivity of free space and relative permittivity of the material, respectively.

The so-called detectivity FOM is the most important FOM for pyroelectric detectors if the noise is dominated by the ac dielectric loss, $\tan \delta$, of the pyroelectric element.

$$F_D = \frac{p}{c' \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta}} \tag{5}$$

To increase the FOM of a pyroelectric material it is necessary to increase p while decreasing c' , ε_r and $\tan \delta$. Composites of

Table 1
Volumetric specific heat, dielectric and pyroelectric properties of the screen-printed composites investigated

	Screen-print			Spin-coat		
	PVDF-TrFE 20 vol.% PZT1	PVDF-TrFE 30 vol.% PZT1	PVDF-TrFE 40 vol.% PZT1	PVDF-TrFE 50 vol.% PZT1	PVDF-TrFE 20 vol.% PZT1 (Ref. [5])	PZT thick film (Ref. [21])
c' (MJ m ⁻³ K ⁻¹)	2.3	1.8	2.0	2.3	2.9	2.5
ϵ_r	35	45	65	72	29	558
$\tan \delta$	0.033	0.032	0.026	0.023	0.034	0.022
p ($\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	69	79	60	45	92	352
F_V (m ² /C)	0.096	0.111	0.052	0.032	0.125	0.028
F_D ($\times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1/2}$)	9.3	12.3	7.8	5.3	11	15

The results from a spin-coated thick film of a previous work which has shown the best performance and a PZT thick film from literature are also shown for comparison.

ceramics and polymers are possibilities to fulfill these requirements. Table 1 summarizes the measured values of ϵ_r , $\tan \delta$ and c' as well as the calculated FOMs, and compares them to those of a spin-coated composite [5] and a PZT thick film from literature [21].

The measured volumetric specific heat for the screen-printed composites is much lower than those reported for spin-coated samples. This might be explained by lower density of screen-printed structures. Because of the lower measured volumetric specific heat the current and the detectivity FOM for samples with 30 vol.% PZT are higher than those of spin-coated samples, although the spin-coated samples have higher pyroelectric coefficients. Compared to PZT thick film from literature [21] the screen-printed films with 30 vol.% PZT show much better voltage figures of merit and only little lower detectivity FOM, emphasizing their applicability for uncooled pyroelectric sensors.

3.5. Piezoelectric properties

While pyroelectricity describes the relation between electrical displacement and temperature changes, piezoelectricity relates mechanical stress X or deformation S to the electrical displacement D and electrical field E .

$$D = d_{ij}X + \epsilon_{ij}^X E \quad (7)$$

$$S = s_{ij}^E T + d_{ij} E \quad (8)$$

The quantities d_{ij} , the piezoelectric charge coefficient, ϵ_{ij} the permittivity, and s_{ij} , the stiffness are all tensors. The piezoelectric charge coefficient, which relates the dielectric displacement to stress and the strain to the electric field, is a common parameter to describe the piezoelectric performance of a material. In the present work we consider only $d_{33,\text{eff}}$, the effective piezoelectric coefficient measured in thickness mode, i.e. perpendicular to the electrode surface.

As the polymer matrix and the PZT particles show opposite sign of the piezoelectric coefficient, there should be a composition where the effective piezoelectric coefficient vanishes if both phases are poled in the same direction. Fig. 7 shows the measured modulus of the effective piezoelectric coefficient of the composites. A minimum can be seen at 40 vol.% PZT, similar to the results of Lam et al. [8]. The overall piezoelectric response is quiet small (less than 10 pm/V), suggesting only small sensi-

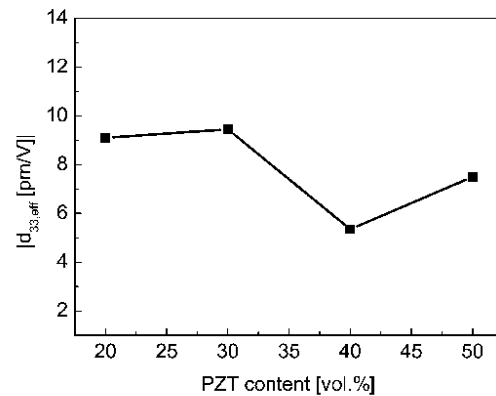


Fig. 7. Modulus of effective charge coefficient, d_{33} , of the composites as a function of PZT volume content.

tivity of the material for pressure changes or vibrations if used as a pyroelectric sensor.

4. Conclusion

PVDF-TrFE–PZT thick film composites with PZT volume fractions between 20 and 50 vol.% PZT were produced by screen-printing on ITO-coated glass substrates. The thickness of the printed films was controlled by adjusting the viscosity of the paste. SEM images suggested a random distribution of the PZT particles in the printed structures. Samples with high volume content of PZT show some porosity on the boundary between substrate and film. X-ray diffraction indicates successful poling of the polymer matrix, while complete poling of the PZT particles was not achieved. The dielectric properties could be tuned by varying the volume fraction of the PZT particles. A higher dielectric constant of up to 71 and a dielectric loss down to 0.022 could be obtained at 1 kHz for a PZT volume fraction of 50%. The highest pyroelectric coefficients was obtained for screen-printed samples with 30 vol.% PZT. The value of about $80 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ is 60% higher than that of the pure polymer, leading to a detectivity figure of merit that is only slightly lower than that of PZT thick films. It should be emphasized that the processing temperature of the composites

is much lower compared to pure ceramic materials [21,22]. This is a great advantage, because of the compatibility with silicon technology and low melting temperature substrates. The piezoelectric measurements show only a small piezoelectric response of the samples which should make mechanical compensation for piezoelectric noise superfluous. This result, together with the demonstrated possibility of screen-printing, low processing temperatures and corona poling make these composites suitable for large-scale production of low-cost pyroelectric detectors.

Acknowledgements

The Financial supports of this work by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), Grant No. 17 27X 04, and the Regional EU Funds of the Land of Schleswig Holstein are acknowledged.

References

- [1] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Connectivity and piezoelectric pyroelectric composites, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 525–536.
- [2] V. Bobnar, B. Vodopivec, Z. Kutnjak, M. Kosec, A. Levstik, B. Hilczer, Dielectric and calorimetric studies of PLZT-P(VDF/TrFE) ceramics–copolymer composite, *Ferroelectrics* 304 (2004) 833–837.
- [3] C.K. Wong, F.G. Shin, Electrical conductivity enhanced dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric 0–3 composites, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 064111-1–064111-9.
- [4] K.W. Kwok, C.K. Wong, R. Zheng, F.G. Shin, ac poling study of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride–trifluoroethylene composites, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 217–222.
- [5] M. Dietze, J. Krause, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, Thick film polymer–ceramic composites for pyroelectric applications, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054113-1–154113-7.
- [6] B. Ploss, W.Y. Ng, H.L.W. Chan, B. Ploss, C.L. Choy, Poling study of PZT/P(VDF-TrFE) composites, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 957–962.
- [7] K.H. Lam, H.K.W. Chan, H.S. Luo, Q.R. Yin, Z.W. Yin, C.L. Choy, Dielectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites, *Micro. Eng.* 66 (2003) 792–797.
- [8] K.H. Lam, H.L.W. Chan, Piezoelectric and pyroelectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE) 0–3 composites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 1107–1111.
- [9] B. Ploss, B. Ploss, F.G. Shin, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Pyroelectric or piezoelectric compensated ferroelectric composites, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2776–2778.
- [10] S.T. Lau, K. Li, H.L.W. Chan, PT/(P(VDF-TrFE) nanocomposites for ultrasonic transducer applications, *Ferroelectrics* 304 (2004) 849–852.
- [11] F. Ménéil, H. Debéda, C. Lucaat, Screen-printed thick-films: from materials to functional devices, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2105–2113.
- [12] D. Waller, T. Iqbal, A. Safari, Poling of lead zirconate titanate ceramics and flexible piezoelectric composites by the corona discharge technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 322–324.
- [13] S.N. Fedosov, A.E. Sergeeva, Corona poling of ferroelectric and nonlinear optical polymers, *Moldavian J. Phys. Sci.* 1 (2002) 28–31.
- [14] Y. Kubouchi, Y. Kumetani, T. Yagi, T. Masudda, A. Nakajima, Structure and dielectric properties of vinylidene fluoride copolymers, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 83–90.
- [15] K.J. Kim, G.B. Kim, Curie transition, ferroelectric crystal structure and ferroelectricity of a VDF/TrFE (75/25) copolymer. 2. The effect of poling on Curie transition and ferroelectric crystal structure, *Polymer* 38 (1997) 4881–4889.
- [16] T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama, Ferroelectric-to-paraelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 948–952.
- [17] M.H. Lee, A. Halliyal, R.E. Newnham, Poling of coprecipitated lead titanate-epoxy 0–3 piezoelectric composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 986–990.
- [18] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, *Ann. Phys. Lpz.* 24 (1935) 636–679.
- [19] R. Köhler, N. Neumann, G. Hofmann, Pyroelectric single-element and linear-array sensors based on P(VDF/TrFE) thin films, *Sens. Actuator A* 45 (1994) 209–218.
- [20] A.J. Moulson, H.M. Herbert, *Electroceramics*, Chapman and Hall, London, 1990, pp. 320–329.
- [21] M. Es-Souni, M. Kuhnke, A. Piorra, C.-H. Solterbeck, Pyroelectric and piezoelectric properties of thick PZT films produced by a new sol-gel route, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2499–2503.
- [22] K. Yao, X. He, Y. Xu, M. Chen, Screen-printed piezoelectric ceramic thick films with sintering additives introduced through a liquid-phase approach, *Sens. Actuator A* 118 (2005) 342–348.

Biographies

Matthias Dietze graduated in materials science, speciality ceramic materials on the Technical University Freiberg, Germany. He is currently pursuing his PhD in the Institute of Materials and Surface Technology of the University of Applied Science Kiel on functional composite materials.

Prof. Es-Souni obtained his PhD (Doctorat es Sciences) in solid state physics, speciality surface sciences from the University of Strasbourg, Institut Le Bel, France, in 1986. He is currently the chair of the Institute of Materials and Surface Technology of the University of Applied Science Kiel.

4.5.3 Dielectric and pyroelectric properties of thick and thin film relaxor-ceramic/PVDF-TrFE composites

M. Dietze und M. Es-Souni

Institute of Materials and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany

For copyright reasons, this thesis contains the “authors version” (Preprint) of the article, with permission of IOP. The original article has been published as:

M. Dietze, M. Es-Souni, Dielectric and pyroelectric properties of thick and thin film relaxor-ceramic/PVDF-TrFE composites, *Funct. Compos. Struct.* 1, 35005 (2019)

and can be accessed via its DOI.

DOI: [10.1088/2631-6331/ab3d7a](https://doi.org/10.1088/2631-6331/ab3d7a)

Die Herstellung der Komposite mittels Folienziehverfahren wurde in dieser Arbeit vorgestellt. Die Komposite wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Insbesondere wurden die Strukturänderungen der Polymermatrix mittels DSC und Impedanzanalyse betrachtet.

Prof. Es-Souni entwarf das zugrundeliegende Konzept. Der Autor der Dissertation entwickelte den Herstellungsprozess, führte die Experimente durch und wertete diese aus. Das Manuskript wurde vom Autor erstellt, Prof. Es-Souni korrigierte dieses.

Dielectric And Pyroelectric Properties Of Thick And Thin Film Relaxor-Ceramic/PVDF-TrFE Composites

Matthias Dietze and Mohammed Es-Souni¹⁾

Institute of Materials & Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany

In the present work 0-3 composites of Relaxor-Ceramic/PVDF-TRFE with different volume fraction of ceramic powder are processed using solution deposition techniques. Free standing thick films of up to 100 μm thickness were fabricated via the doctor blade method while thin films of up to 10 μm thickness were deposited on silicon wafers using spin coating.

The microstructure was investigated via SEM. Effects of the volume fraction of the ceramic on the phase transition were studied in a wide temperature range using DSC. The dielectric properties were investigated as a function of temperature via impedance analysis. Finally low and high frequency pyroelectric properties were obtained.

It is shown that homogeneous films with a homogeneous distribution of ceramic particles can be obtained using appropriate solvents for both the polymer and the powder. The DSC measurements show that with increasing powder volume fraction the phase transition temperature in general slightly decreases. The dielectric constant increases with increasing ceramic volume fraction whereby the values do not agree with those calculated based on 0-3 connectivity. Relaxation effects of the composites are also reported. Pyroelectric measurements show a good response of the composite with figure of merits comparable to that of PZT films.

Keywords: polymer-matrix composites (PMCs); pyroelectric properties; Smart Materials

¹⁾ Corresponding author, electronic mail: me@fh-kiel.de; tel.: +49 431 210 2660; fax: +49 431 210 62660

1. Introduction

Pyroelectric materials may be used as active sensor-element in a variety of applications reaching from gas sensing to thermal imaging and motion detection. Nowadays the most common pyroelectric material used for sensor applications is LiTaO_3 single crystal. This material shows good pyroelectric properties and is commercially available as poled thin wafers. However, many other materials have been investigated in order to improve the sensors sensitivity [1, 2]. These materials are mainly ceramics with high pyroelectric coefficients, but on the other hand high dielectric and piezoelectric constants, limiting the overall performance of the sensor. Furthermore they have the typical disadvantages of ceramic materials, like brittleness and high processing temperatures.

Another type of pyroelectric active materials are the polymer polyvinylidene fluoride and its copolymers with trifluorethylene [3]. Although these materials show much lower pyroelectric coefficients, they offer several advantages, among them the lower dielectric constant and the possibility to produce free-standing flexible films as well as films on substrates.

In order to increase the pyroelectric coefficients of these polymers, composites of pyroelectric ceramics and the copolymer were investigated [4-6]. Most of these composites have mainly 0-3 connectivity, meaning that the ceramic particles are randomly distributed in a polymer matrix, without touching each other. These composites can show good pyroelectric properties while keeping the advantages of the polymer matrix.

In the present work we present the preparation and properties of spin-coated and tape-cast composite films of PVDF-TrFE and a commercial Relaxor powder. The films are prepared from a polymer solution containing different volume fraction of the ceramic particles. After optimizing the processing and poling conditions, the composites were characterized in terms of microstructure, dielectric and pyroelectric properties. Among all the compositions investigated, the composite with 20vol% ceramic has particularly promising properties for pyroelectric sensor applications.

2. Experimental

The materials used in this study were a commercial PNN-PZT (lead nickel niobate-lead zirconate titanate) relaxor type ceramic powder (PZ21) from Meggitt A/S (Denmark) and Polyvinylidene fluoride-Trifluoroethylene (PVDF-TrFE) copolymer powder (56:44, Solvay Solexis S.A.S, France). First a polymer solution was prepared by dissolving the copolymer powder in a solvent. For spin-coating Acetylactone (Fluka) was best suited as solvent while for tape casting a mixture of Acetylactone and Butylmethylketone (Roth) was selected. When a clear solution was achieved, the ceramic powder was subsequently added in appropriate amount and dispersed by stirring and ultrasonication. Slurries with 10, 20 and 30 vol% PNN-PZT were prepared.

Samples were prepared by spin-coating on gold-coated Si-wafers with thickness of up to 10 μm . Free-standing films, 20 to 100 μm thick, were processed via tape-casting. Spin-coated samples were kept on a hotplate for 15 min and then cured at 140°C for 12 h to increase adhesion and crystallinity of the polymer phase. Tape cast samples were subsequently dried for 12 h at increasing temperatures from room temperature up to 100°C.

Poling experiments and characterization were performed on 5 μm thick spin-coated and 20 μm thick tape-cast samples.

Poling of the samples was conducted by corona discharge method. This method is a more suitable poling method for composites than the usually applied contact poling, because the high electric field necessary to pole the composites can lead to electrical breakdown on weak spots when using contact poling [7, 8]. The samples were poled by corona poling for 2 hours at 120°C, followed by poling at room temperature for 1 hour. After poling, Au front electrodes of 3 mm diameter for dielectric measurements and 0.5 mm diameter for pyroelectric characterization were sputtered.

The microstructure of the samples were investigated by means of a scanning electron microscope (Phillips XL30) and x-ray diffraction. The dependence of the phase transition temperatures on the PNN-PZT volume content was measured by differential scanning calorimetry (Setaram DSC131) on free-standing films. Data from the second run of heating and cooling were evaluated, to preclude DSC sample preparation artefacts.

The dielectric properties were measured as function of temperature in the frequency range from 1 kHz to 5 MHz using a computer controlled impedance analyzer (Agilent 4192) equipped with a Peltier-element for cooling and an electrical heater for high temperatures.

Dynamical pyroelectric properties were measured using a self-made experimental setup including a computer controlled lock-in amplifier, frequency generator, current source and voltmeter. Sinusoidal thermal excitation of the samples was performed using a thermoelectric heater/cooler element (Peltier-element) at a frequency of 0.02 Hz and a ΔT of 1.5 K. High frequency pyroelectric response of the samples were measured by thermal excitation with a red laser ($\lambda=681.8$ nm and output power amplitude 9.6 mW) in voltage and current mode. A detailed description of the measurement procedure of the pyroelectric coefficient can be found in a previous work [4].

3. Results and Discussion

a) Microstructure

Fig. 1 shows a top-view scanning electron microscope (SEM) image of a spin-coated sample with 30 vol% PNN-PZT, obtained with the secondary electron imaging mode, The bright-contrast ceramic particles show a largely homogeneous distribution in the polymer network which can be distinguished through its fiber-like appearance. Fig. 2 is a cross-section SEM image of a tape cast composite with 20 vol% PNN-PZT. Also in this case, the ceramic particles are homogeneously distributed in the polymer matrix, as can be inferred from the back-scattered electron image where the PNN-PZT particles appear bright.

The X-Ray diffraction patterns from non-poled and poled samples with 20 vol% ceramic are shown in Fig. 3. The (200/110) PVDF-TrFE peak appears at around 19° [3]. After poling, the peak of the polymer shifts to higher angles, which has been also reported for the copolymer composition 75:25 VDF-TrFE [9]. Additionally, a splitting of the peak is observed. This splitting has been reported for PVDF-TrFE copolymers in the ferroelectric state with compositions near 50:50 [10]. We suggest that upon poling, the coordination of the chains tends to be more perfect, and because of this the (200) and (110) peaks become separated. This is an indication that the polymer is well poled by the procedure described above. In case of PZT-like ceramics it is known that poling changes the (200/002) peak

4.5 Veröffentlichungen

intensity ratio at around $2\theta \approx 45^\circ$ [11]. The fairly small shift observed in Fig. 3 suggests that the ceramic particles are only partially poled and would either require a stronger poling field or a somewhat conducting matrix for complete poling to compensate for the large mismatch of the dielectric constants of PVDF-TrFE and PNN-PZT.

b) DSC measurements

In Fig. 4a) a detailed view of a DSC measurement in the temperature range of the ferroelectric-paraelectric phase transition of the polymer during cooling is shown, while Fig 4b) shows the crystallization of the polymer from the melt. In general, we observe that the enthalpies of both the paraelectric to ferroelectric phase transition and the crystallization of the polymer decrease with increasing Pz21 volume content. This result is understandable, as the volume fraction of the polymer undergoing these transitions decreases with increasing PZ21 volume content. Furthermore there is a slight shift of both transitions to lower temperatures, in agreement with the results reported in a previous work [12]. Although this shift is fairly small, it is very well reproducible in tape cast as well as spin-coated films at different heating and cooling rates. The reason for this behavior is not yet completely understood. It has been reported by several authors [13, 14, 15] that the phase transition temperatures of the polymer is very much dependent on the preparation method, thermal history and annealing temperature which could result in slightly different conformation of the polymer chains. A recent work [16] pointed out that the curie transition of this kind of copolymers is actually a two-step process. It is very much controlled by the kinetics of this processes that depends among others on the composition of polymer composites. It seems reasonable to assume that the addition of another solid phase influences these transitions.

c) Dielectric properties

The dependence of the dielectric constant, ϵ' , and dielectric loss, $\tan\delta$, of the composites on the volume fraction of PNN-PZT is shown in Fig. 5. As expected ϵ' increases for all samples with increasing ceramic volume content, while $\tan\delta$ decreases. This result is obviously due to the increasing contribution of PNN-PZT to the dielectric properties of the composites, since this relaxor ceramic has

a substantially higher dielectric constant and lower loss than PVDF-TrFE [17]. The tape-cast samples show a higher dielectric constant and lower loss than the spin-coated samples. This might be due to a better distribution of the PNN-PZT particles in the matrix of the thicker tape-cast samples. Because the mean particle-size of the ceramic phase is around 1 μm , it is thought that any particle agglomeration would more negatively affect the dielectric properties of the spin-coated than the tape cast samples. On the other hand it is possible that the tape-cast samples show a lower porosity because of the slower drying of the samples. The experimental data are compared to the well-known Bruggeman model [18] for 0-3 composites. For low volume contents of up to 20 vol% the measured data agrees well with the model, but at higher ceramic loading there is an increasing discrepancy between the predicted and measured properties. Several reasons may contribute to this discrepancy. On the one hand the model of 0-3 connectivity may not be true anymore for higher ceramic volume fractions, as at least a definite fraction of the particles will be in contact with each other. On the other hand we expect porosity to also affect the properties of the composites, and so contribute to the discrepancy between theoretical and measured values. Indeed we observe for the composites with higher PNN-PZT volume fraction an increase of dielectric loss which can be attributed to increasing porosity.

The temperature dependence of the dielectric constant and loss tangent is displayed in Fig. 6 for a spin coated sample with 20 vol% PNN-PZT at 1 kHz. The peak at approximately 65°C can be attributed to the ferroelectric-paraelectric phase transition of the polymer matrix [3, 13]. This value is largely in agreement with the DSC measurement of the tape cast sample with 20 vol% PNN-PZT. Further, the temperature dependence of the imaginary part of the complex dielectric constant, ϵ'' , at different frequencies is shown in Fig. 7. At all frequencies, an additional peak is observed at around 0°C which is likely related to the glassy-to-rubbery state transition of the amorphous parts of the polymer matrix [13].

c) Pyroelectric properties

The effective pyroelectric coefficient measured by sinusoidal temperature modulation with a Peltier-element of the composites is shown in Fig. 8. Both types of samples, spin-coated and tape-cast, show a maximum of the pyroelectric coefficient at 20 vol%. The decrease of the pyroelectric coefficient

4.5 Veröffentlichungen

for higher ceramic volume fractions can be explained by increasing porosity, as discussed above. Contrary to the dielectric measurements, the spin-coated samples are characterized by better properties than the tape cast samples indicating that poling of the thicker free-standing films is not fully achieved. Especially the poling of the ceramic inclusions may not be as good as for the thinner spin-coated samples.

To describe the materials performance for pyroelectric sensors, several figures of merit (FOM) are considered [20]. The FOM commonly used is the voltage FOM given by Equation 1:

$$F_V = \frac{P}{c' \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1)$$

Where p is the pyroelectric coefficient, c' the volumetric specific heat, ϵ_0 and ϵ_r the permittivity of free space and relative permittivity of the material, respectively.

The so called detectivity FOM is the most important FOM for pyroelectric detectors if the noise is dominated by the ac dielectric loss, $\tan\delta$, of the pyroelectric element, Equation 2.

$$F_D = \frac{P}{c' \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \tan\delta}} \quad (2)$$

To increase the FOM of a pyroelectric material it is necessary to increase p while decreasing c' , ϵ_r and $\tan\delta$. Composites of ceramics and polymers are one possibility to fulfill these requirements.

Fig. 9 shows the detectivity and voltage FOM of both sample types as function of the PNN-PZT volume content. Spin-coated samples show higher FOM than tape-cast samples because of their higher pyroelectric coefficient and lower dielectric constant. As can be seen, the composite with 20 vol% PNN-PZT shows maximum detectivity FOM, particularly the spin-coated sample for the reasons discussed above. The detectivity FOM of the 20vol% composites are $10.9 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1/2}$ and $9 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1/2}$ for the spin-coated and tape-cast samples, respectively. These values are lower compared to today's standard material for uncooled pyroelectric detectors single crystal LiTaO_3 , where the detectivity FOM is about $15.6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1/2}$. However, these composites have the advantage of easy fabrication and the possibility to be produced in large scale. Compared to PZT thick film from literature [1] the samples with 20 vol%

ceramic show much better voltage FOM and only slightly lower detectivity FOM, emphasizing their applicability for uncooled pyroelectric sensors.

The pyroelectric response of samples with 20 vol% at higher frequencies is shown for voltage mode in Fig. 10. Tape-cast samples show a lower response, which can be attributed to their higher thickness, as the laser will only affect the surface and not the whole sample thickness. The spin-coated samples show a maximum response at higher frequencies than the tape cast-samples. The pyroelectric response is governed by two time constants, τ_T and τ_E , the thermal and the electrical time constant of the measurement setup, respectively. Under certain assumptions described by Moulson et.al. [21], this time constants are given by $\tau_T=H/G$ and $\tau_E=R_G C_E$, where H is the heat capacity, G the heat loss of the element, R_G is a resistance in the measurement circuit and C_E is the capacitance of the sensor element. The maximum voltage sensitivity r_V of the element is given by

$$r_V \propto \frac{1}{\sqrt{\tau_T \tau_E}}. \quad (3).$$

This means the time constants of the spin-coated composites have to be smaller than those of the free-standing films. The heat capacitance and the heat loss of the spin-coated films are expected to be much higher than the tape cast films, due to thermal conductivity into the substrate. Further, because of their smaller thickness, the capacitance of the spin-coated sample will be higher, too. This may explain the shift to higher frequencies for the spin-coated samples.

4. Conclusion

Thick free-standing films and on-substrate thin films of PNN-PZT/PVDF-TrFE composites with ceramic volume fractions between 10 to 30 vol% PNN-PZT were produced by spin-coating and tape casting. The samples show a homogeneous distribution of the ceramic particles in the matrix.

The Samples investigated show that the phase transition temperatures decrease with increasing ceramic volume content.

The dielectric properties depend on the ceramic volume fraction. Higher dielectric constants together with lower dielectric loss are obtained for higher ceramic volume fractions. The dielectric

4.5 Veröffentlichungen

properties also depend on fabrication processes with the tape-cast samples being characterized by superior properties which may be explained by the better microstructure.

The dependence of the imaginary part of the complex permittivity on temperature shows two dielectric relaxation peaks that can be attributed to the ferroelectric-paraelectric transition at higher temperature, and the glassy-to-rubbery state transition of the amorphous polymer at lower temperature.

The pyroelectric coefficient shows a maximum at 20 vol% PNN-PZT. The spin-coated samples have higher pyroelectric coefficients, due to better poling behavior of the thinner films. Figures of merit show comparable values to those of PZT thick films. The high frequency pyroelectric response of spin-coated films show a maximum at higher frequencies, due to the higher time constants of the films.

Acknowledgement

The Financial supports of this work by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), Grant No. 17 27X 04, and the Regional EU Funds of the Land of Schleswig Holstein are acknowledged.

REFERENCES

- [1] Es-Souni M, Kuhnke M, Piorra A and Solterbeck C-H 2005 Pyroelectric and piezoelectric properties of thick PZT films produced by a new sol-gel route *Journal of the European Ceramic Society* **25** 2499–503
- [2] Tang Y *et al* 2006 Mn-doped $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.29\text{PbTiO}_3$ pyroelectric crystals for uncooled infrared focal plane arrays applications *Applied Physics Letters* **89** 162906
- [3] Furukawa T, Wen J X, Suzuki K, Takashina Y and Date M 1984 Piezoelectricity and pyroelectricity in vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers *Journal of Applied Physics* **56** 829–34
- [4] Dietze M, Krause J, Solterbeck C-H and Es-Souni M 2007 Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications *Journal of Applied Physics* **101** 54113
- [5] Batra A K, Aggarwal M D, Edwards M E and Bhalla A 2010 Present Status of Polymer Ceramic Composites for Pyroelectric Infrared Detectors *Ferroelectrics* **366** 84–121
- [6] Belovickis J, Ivanov M, Svirskas Š, Samulionis V, Banys J, Solnyshkin A V, Gavrilov S A, Nekludov K N, Shvartsman V V and Silibin M V 2018 Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Investigation of Polymer-Based P(VDF-TrFE) Composites *Phys. Status Solidi B* **255** 1700196
- [7] Waller D, Iqbal T and Safari A 1989 Poling of Lead Zirconate Titanate Ceramics and Flexible Piezoelectric Composites by the Corona Discharge Technique *J American Ceramic Society* **72** 322–4
- [8] Marshall J M, Zhang Q and Whatmore R W 2008 Corona poling of highly (001)/(100)-oriented lead zirconate titanate thin films *Thin Solid Films* **516** 4679–84
- [9] Kim K J and Kim G B 1997 Curie transition, ferroelectric crystal structure and ferroelectricity of a VDF/TrFE (7525) copolymer: 2. The effect of poling on Curie transition and ferroelectric crystal structure *Polymer* **38** 4881–9
- [10] Yamada T, Ueda T and Kitayama T 1981 Ferroelectric-to-paraelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer *Journal of Applied Physics* **52** 948–52
- [11] Lee M-H, Halliyal A and Newnham R E 1989 Poling of Coprecipitated Lead Titanate-Epoxy 0-3 Piezoelectric Composites *J American Ceramic Society* **72** 986–90
- [12] Chan HLW, Zhang Q Q, Ng W Y and Choy C L 2000 Dielectric permittivity of PCLT/PVDF-TRFE nanocomposites *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **7** 204–7
- [13] Latour M, Almairac R and Moreira R L 1989 Contribution of defects to the ferroelectric to paraelectric phase transition in polyvinylidene fluoride trifluoroethylene copolymers *IEEE Trans. Elect. Insul.* **24** 443–8

4.5 Veröffentlichungen

- [14] Gregorio R and Botta M M 1998 Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **36** 403–14
- [15] Soulestin T, Ladmiral V, Dos Santos F D and Améduri B 2017 Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? *Progress in Polymer Science* **72** 16–60
- [16] Septiyani Arifin D E and Ruan J J 2018 Study on the curie transition of P(VDF-TrFE) copolymer *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **299** 12056
- [17] Meggitt A/S 2018 Datasheet Pz21 <https://www.meggittferroperm.com/resources/data-sheets/> (accessed 3 Jul 2019)
- [18] Bruggeman D A G 1935 Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen *Ann. Phys.* **416** 636–64
- [19] Bobnar V, Vodopivec B, Kutnjak Z, Kosec M, Levstik A and Hilczer B 2004 Dielectric and Calorimetric Studies of PLZT-P(VDF/TrFE) Ceramics-Copolymer Composite *Ferroelectrics* **304** 3–7
- [20] Whatmore R W 1986 Pyroelectric devices and materials *Rep. Prog. Phys.* **49** 1335–86
- [21] Moulson A J and Herbert J M 1990 *Electroceramics: Materials, properties, applications* (London: Chapman and Hall)

Figure captions

Fig 1: top-view secondary-electron (SE)-scanning electron microscopy (SEM) micrograph of a spin-coated sample with 30 vol% PNN-PZT.

Fig. 2: Back-scattered (BS)-scanning electron microscopy (SEM) micrograph of the cross-section of a tape-cast composite with 20 vol% PNN-PZT.

Fig. 3: Enlarged view of the X-Ray diffraction pattern of the Polymer showing the (200+110) peaks and the PNN-PZT (200) peak before and after poling.

Fig. 4: DSC curves of showing the phase transition as a function of the ceramic volume fraction.

Fig4a is a close view of the DSC results in the temperature range of the ferroelectric-paraelectric phase transition. **Fig4b** shows the liquid-solid transition for different PNN-PZT volume content.

The measurements were conducted on films from spin-coated samples with a cooling rate of 5 K/min. The lines mark the peak temperatures, the same behavior is obtained if one determines the onset temperatures for the transitions.

Fig. 5: Dielectric constant (filled symbols) and dielectric loss $\tan\delta$ (open symbols) at 1 kHz as a function of the ceramic volume content of the composites. The dotted line indicates the calculated dielectric constant from the Bruggeman model.

Fig. 6: Dielectric constant and dielectric loss $\tan\delta$ at 10 kHz of a spin-coated sample with 20 vol% PNN-PZT from room temperature to 100°C.

Fig. 7: Temperature scan of the imaginary part of the complex dielectric constant of a spin-coated sample with 20 vol% PNN-PZT.

Fig. 8: Pyroelectric coefficient, p , as a function of PNN-PZT volume content for spin-coated and tape-cast samples.

Fig. 9: Pyroelectric detectivity and voltage figure of merit for the investigated samples.

Fig. 10: Pyroelectric voltage response of samples with 20 vol% PNN-PZT. The spin-coated samples show the maximum response at higher frequencies.

4.5 Veröffentlichungen

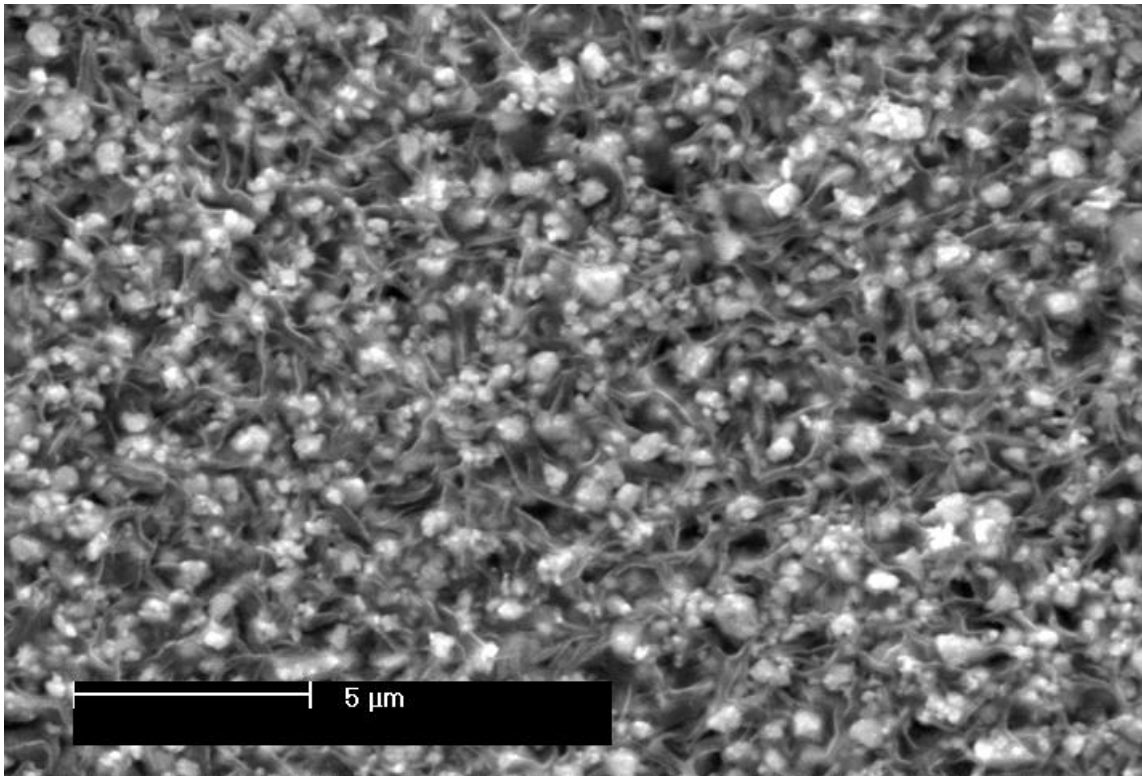


Fig. 1

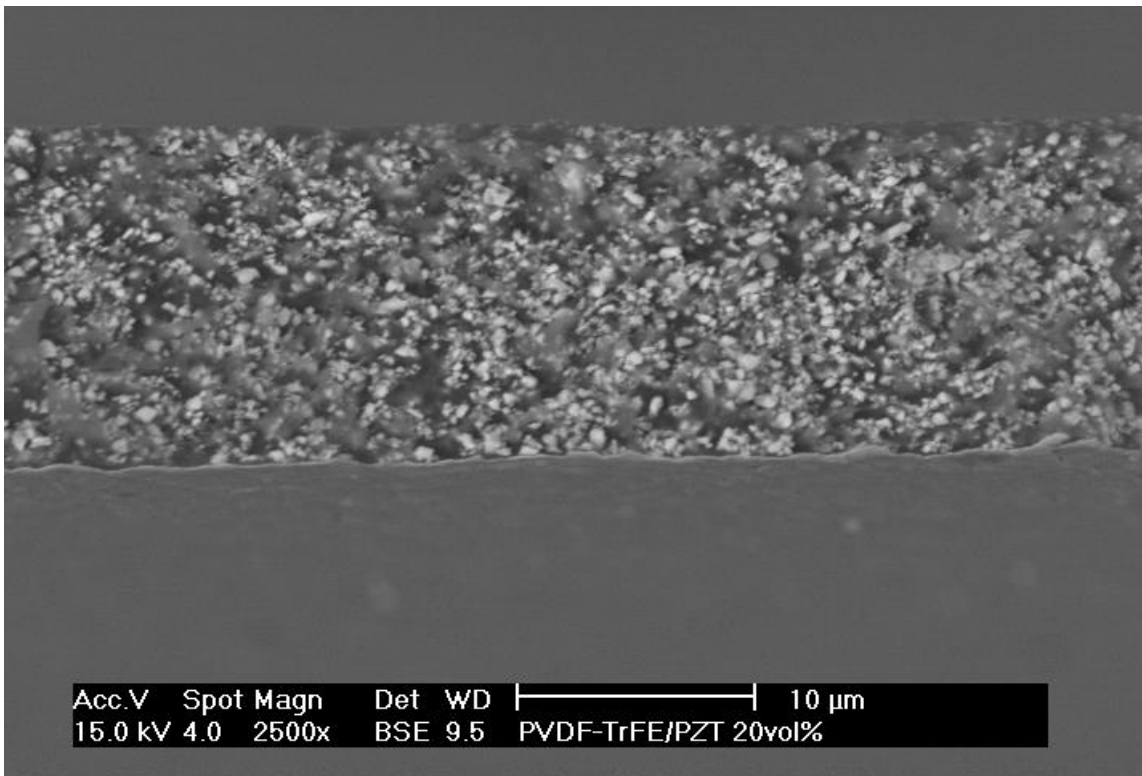


Fig. 2

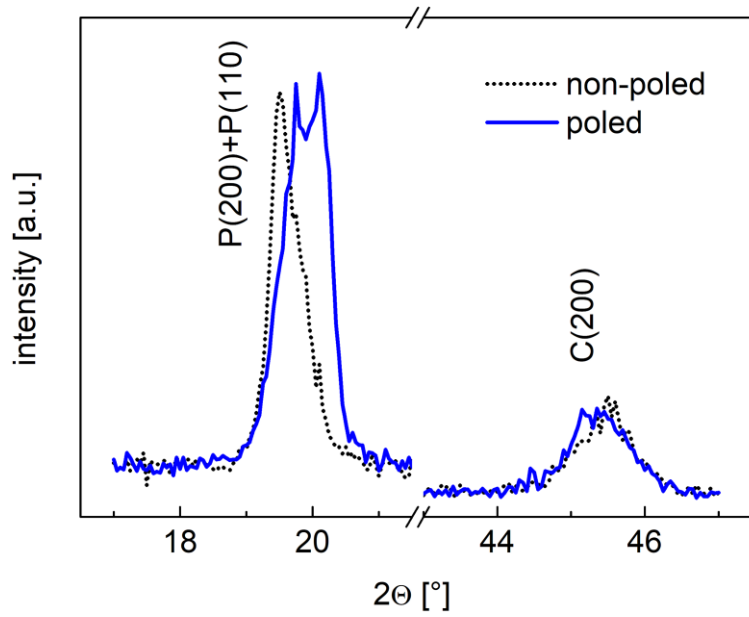


Fig.3

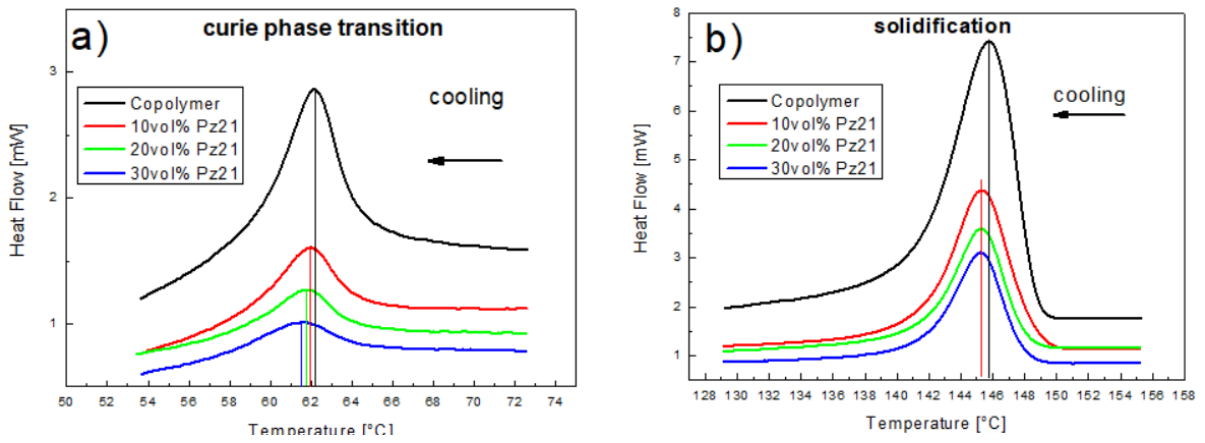


Fig.4

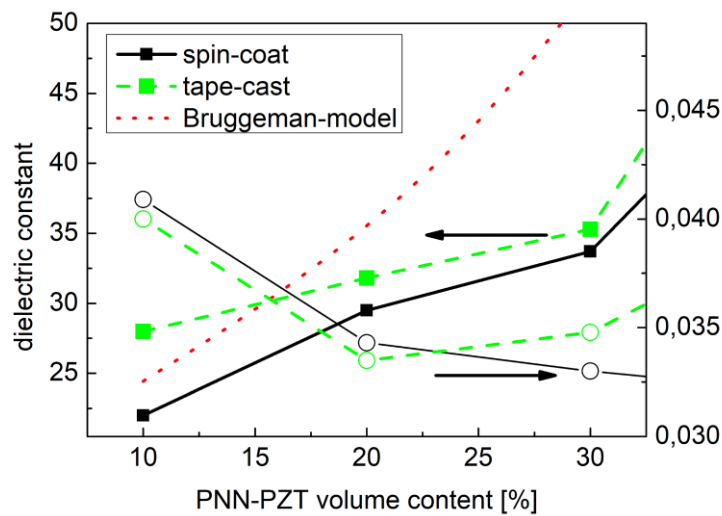


Fig. 5

4.5 Veröffentlichungen

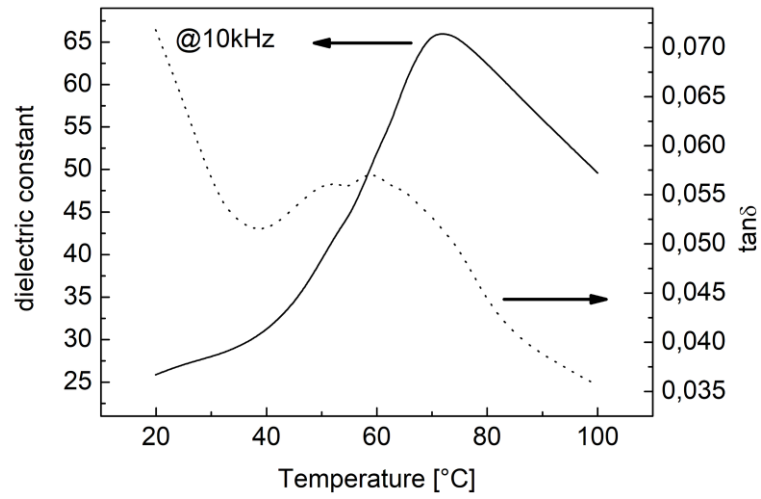


Fig. 6

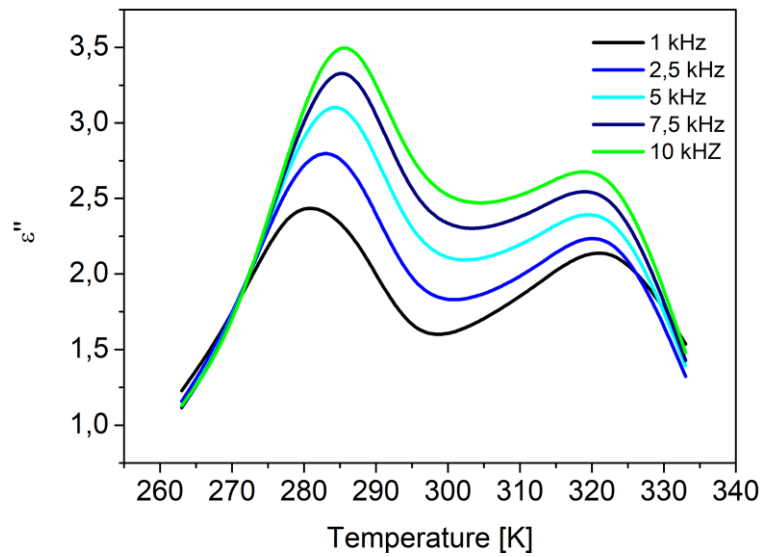


Fig. 7

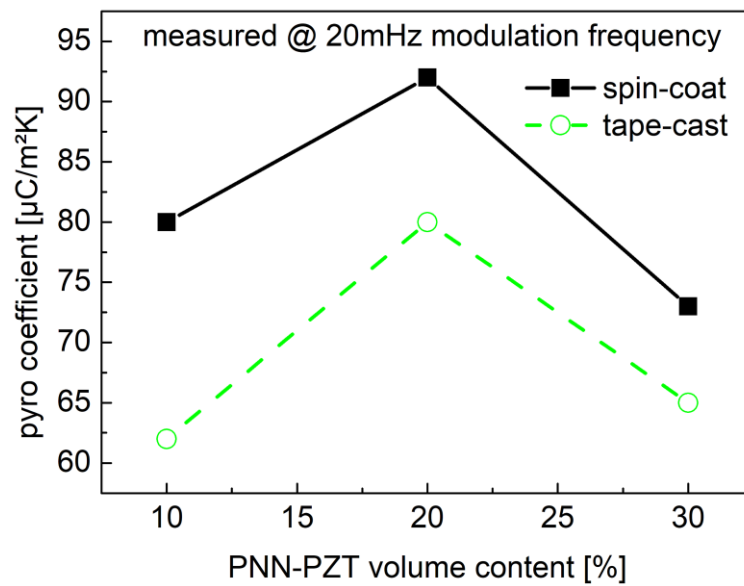


Fig. 8

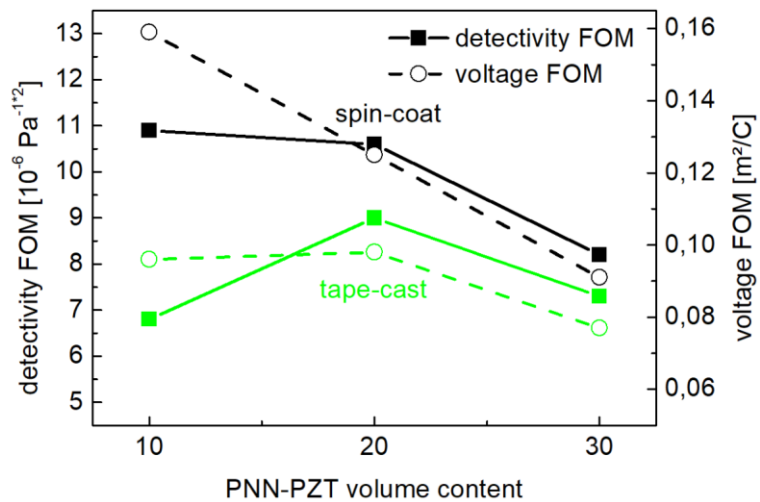


Fig. 9

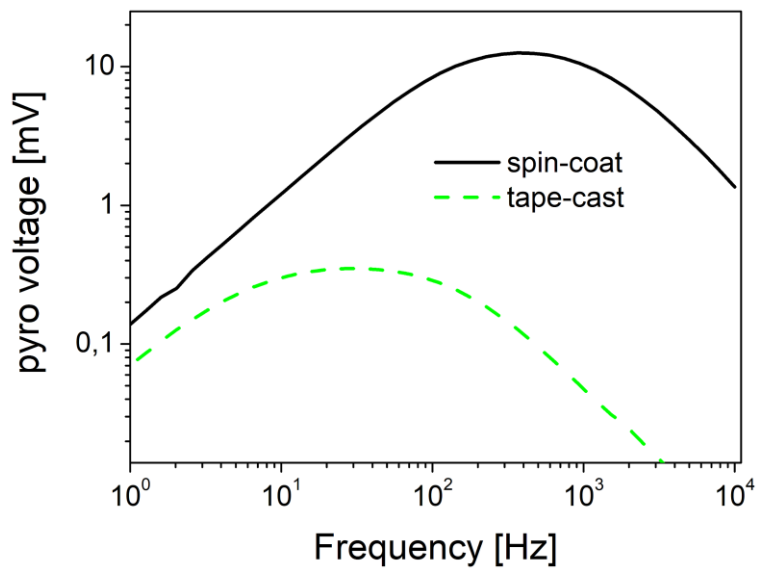


Fig. 10

4.5 Veröffentlichungen

4.5.4 Large Area Thick Films of PVDF-TrFE and Relaxor-Ceramics for Piezo- and Pyroelectric Applications

M. Dietze und M. Es-Souni

Institute of Materials and Surface Technology, University of Applied Science Kiel, Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany

Macromolecular Materials and Engineering 304 1900538 (2019), DOI: 10.1002/mame.201900538

Reprinted from M. Dietze, M. Es-Souni, Large Area Thick Films of PVDF-TrFE and Relaxor-Ceramics for Piezo- and Pyroelectric Applications, Macromol. Mater. Eng. 304, 1900538 (2019), as open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs](#) License (CC BY-NC-ND 4.0), Open Access funded by BMBF. Grant Number: 17 27X 04

DOI: [10.1002/mame.201900538](https://doi.org/10.1002/mame.201900538)

Die Herstellung großflächiger Folien und Schichten mittels Spin-Coating und Folienziehverfahren wurden in dieser Veröffentlichung dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass der Herstellungsprozess der Komposite bei guter Qualität skalierbar ist. Durch Wahl geeigneter Zusammensetzungen der Komposite und Polungsstrategien können die Materialien für pyro- oder piezoelektrische Anwendungen optimiert werden.

Prof. Es-Souni entwarf das zugrundeliegende Konzept. Der Autor der Dissertation entwickelte den Herstellungsprozess, führte die Experimente durch und wertete diese aus. Das Manuskript wurde vom Autor erstellt, Prof. Es-Souni korrigierte dieses.



Large Area Thick Films of PVDF-TrFE and Relaxor-Ceramics for Piezo- and Pyroelectric Applications

Matthias Dietze and Mohammed Es-Souni*

Wearable electronics, sensors, and energy harvesting devices are gaining an ever increasing importance in consumer products. Their success is, however, contingent on the availability of flexible and cost-effective functional materials. The present paper presents an up-scaled processing route for 0–3 thick film composites of the ferroelectric polymer polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene and a relaxor ceramic. Different compositions are investigated for pyro- and piezoelectric applications. Various samples are produced via tape casting and spin-coating as freestanding and supported films of up to $600 \times 200 \text{ mm}^2$ and on 150 mm silicon wafers, respectively. The samples are characterized in terms of thickness and roughness reproducibility, mechanical properties, and impedance. It is shown that good reproducibility and quality of the films can be realized. Depending on the application targeted (pyroelectric or piezoelectric), specific compositions together with the suitable poling process are presented. For instance, a composite with 24 vol% ceramic shows highest pyroelectric properties together with lowest piezoelectric thickness coefficient (d_{33}) when poled for pyroelectric applications. On the other hand, a composite with 50 vol% ceramic exhibits a d_{33} of 100 pm V^{-1} that is unsurpassed for this type of composites. These properties are advantageous in a large variety of applications, including wearable devices.

1. Introduction

Composites made of a polymer matrix with embedded ferroelectric particles have been widely studied in the last decades. Potential applications are manifold,^[1] reaching from actuator applications like hydrophones to infrared sensors.^[2,3] Recently, the use of such composites for energy harvesting^[4–6] and energy storage^[7] has been evaluated. This kind of composites are usually referred to as 0-3-composites, following the concept of connectivity proposed by Newnham.^[8]

M. Dietze, Prof. M. Es-Souni
Institute of Materials and Surface Technology
Kiel University of Applied Sciences
Grenzstr. 3, 24149 Kiel, Germany
E-mail: me@fh-kiel.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/mame.201900538>.

© 2019 The Authors. Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 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.

DOI: 10.1002/mame.201900538

The reason for this interest is the unique combination of the properties of the polymeric matrix and the ceramic filler. The main advantages of these composites reside in their low processing temperatures, ease of preparation by a large variety of methods, and the possibility to tune the properties by changing the volume fraction of the ceramic material. It is reported that the composites can be produced by compression-molding or hot-pressing,^[9] solution casting,^[10] spin-coating,^[11] and even screen-printing.^[12] Furthermore, the polymer matrix offers flexibility, low density, lower acoustic impedance for piezoelectric application, and lower heat capacitance for pyroelectric applications.^[1]

When the two components, polymer and ceramic filler, are ferroelectric, the properties of such composites can be further improved. Common ferroelectric polymers are polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymers with trifluoroethylene (PVDF-TrFE). These polymers have been extensively studied.^[13–16] The copolymers have the advantage of readily crystallizing in the ferroelectric state, while pure PVDF crystallizes in a paraelectric state and needs to be transformed to the ferroelectric phase, usually by drawing.^[14]

An interesting feature of composites made from PVDF-TrFE and ferroelectric ceramics is the possibility to enhance either the pyro- or piezoelectric property while keeping the unwanted property at a reasonably low value. While the piezoelectric charge coefficient d_{33} for ceramics is usually positive, that of the polymer shows the opposite sign. The pyroelectric coefficients are, however, of the same sign.^[9] This means that by a proper poling process one can adjust the properties of the films according to the target application. This is especially interesting in pyro- and piezoelectric sensor applications. As the materials used are piezo- and pyroelectric active, they often need compensating elements to filter the undesirable contribution for a proper sensor signal processing. For example, pyroelectric infrared detectors usually have a second detector element which is not exposed to infrared radiation to compensate for the effects of vibration or pressure changes to the sensor. Composites that should be used for pyroelectric applications will then be poled in a way that both phases are poled in the same direction. With proper adjustment of the ratio of ceramic to polymer, the pyroelectric properties may be boosted at the expense of the piezoelectric ones. The reverse is obtained if one poles

the two phases in separate directions thus enhancing the piezoelectric properties while maintaining the pyroelectric properties at an acceptably low level. Several authors used this behavior to produce composites for either pyroelectric or piezoelectric applications.^[9,12,17]

In the present work we aimed at the upscaling of the preparation of such kind of composites. Most of the reports do not mention the size of samples with the exception of one report.^[18] Our goal was to produce freestanding and supported films with areas above $500 \times 200 \text{ mm}^2$ with tape casting or coating 150 mm silicon wafers by a spin-coating process in one step. The films should have good quality with respect to thickness reproducibility, roughness, and distribution of the ceramic particles in a wide range of compositions. Poling of the samples should lead to homogeneous properties over larger areas. It is shown that these goals could be achieved, and that the composites obtained have properties that surpass those so far reported for similar composites, even after upscaling the preparation process.

Based on previous work and the applications aimed for, we chose different copolymers of PVDF-TrFE and ceramic filler content to achieve composites for either pyro- or piezoelectric applications.^[11,12] We concentrate on three different compositions known to be suitable for the target applications. A systematic study of the properties as function of filler content and polymer composition is not intended.

2. Experimental Section

2.1. Preparation of the Samples

Two different polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene (PVDF-TrFE) copolymers were selected for the preparation of the samples. PVDF-TrFE 56:44 (Solvay Solexis S.A.S, France) showed higher piezo- and pyroelectric coefficients than PVDF-TrFE 65:35 (Solvay Solexis S.A.S, France), but its low Curie temperature might be disadvantageous for some applications, see also Section 3.2.^[14] The higher Curie temperature of PVDF-TrFE 65:35 increased the range of potential sensor and actuator applications. The ceramic material used in this study was a commercial PNN-PZT relaxor type powder (Pz59) from Meggitt A/S (Denmark). This ceramic material was used because it showed very high piezoelectric and pyroelectric coefficients compared to lead-free materials.^[19] Sintered and corona poled samples of this ceramic showed values of piezoelectric charge coefficient $d_{33,\text{eff}} = 580 \text{ pm V}^{-1}$ and pyroelectric coefficient $p = 800 \text{ } \mu\text{C m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. A recent work showed that improving the filler properties will also lead to improved properties of the composites.^[20]

Large area samples of up to $600 \times 200 \text{ mm}^2$ were produced by a tape casting process in which a slurry (in our case the

polymer solution with the ceramic particles) was cast on a substrate to produce either supported or unsupported films in the range of several micrometer up to millimeter thickness. The casting process is typically done with a doctor blade. A double doctor blade setup with knife-like shape of the doctor blades and a slightly higher gap between surface and blade for the first blade compared to the second one was used to increase quality of the films (see Figure S1, Supporting Information, for a drawing of the setup). Casting was done either on 3 mm thick polypropylene sheets for free-standing films or directly on different substrates for supported films. Substrates used were PE-HD foil of several micrometer thickness and stainless steel sheets. Thickness of the films was controlled by adjusting viscosity of the slurry and the height of the doctor blade, resulting in films in the range of 10–200 μm thickness.

Thinner films in the range of 2.5–10 μm thickness were prepared by spin-coating. For this process a slurry or solution was poured on a rotating substrate-like silicon wafer.

Preliminary tests showed that the best results for tape-cast films were obtained with a 1:1 volume mixture of butyl methyl ketone (ROTIPURAN >99%, Roth) and acetylacetone (ReagentPlus >99%, Sigma-Aldrich) while for spin-coating only butyl methyl ketone was used as a solvent. Especially for the tape casting of thicker films the solvent mixture allows to avoid cracks and inhomogeneity via a better control of the evaporation of solvent from surface and the transport of the solvent through the film to the surface.

The ceramic powder used has an average particle size of 0.5–0.8 μm . To improve the distribution of particles inside the polymer matrix and stabilize the slurry, the ceramic particles were steric stabilized by attaching short polymer chains to the surface. This was done by heating the particles in octane under reflux for several hours with 5 wt% oleic acid (compared to the ceramic mass) added.

The slurries were prepared according to the preparation process described above. Tape casting requires shear-thinning behavior of the slurry with quite high viscosity for good quality of the films. For spin-coating, a slurry of lower viscosity is more suitable, especially if larger substrates are to be coated. Depending on the preparation method and desired film thickness, the amount of copolymer varied in the solution between 10 and 20 vol% compared to the solvents (see also Table 1). Figure 1a shows the viscosity of a slurry with 50 vol% ceramic loading that was used for tape casting of 50 μm thick free-standing film. Figure 1b shows the viscosity of a spin-coat slurry with 40 vol% ceramic, resulting in a film of 5 μm thickness when applied at 800 rpm for 10 s, followed by 1500 rpm for 60 s on a 150 mm Si-wafer. The measurements were conducted with a Rheomat RM180 at room temperature. Table 1 summarizes the composition of three different slurries. In general, the

Table 1. Composition of slurries for three different composite films.

	Tape cast 50 vol% Pz59 50 μm thick	Tape cast 20 vol% Pz59 10 μm thick	Spin-coat 40 vol% Pz59 5 μm thick
wt. ratio AcAc:BMK	1:1	1:1	0:1
wt% PVDF:TrFE	10	12	10
wt% Pz59	42	14	30

AcAc: acetylacetone; BMK: butyl methyl ketone.

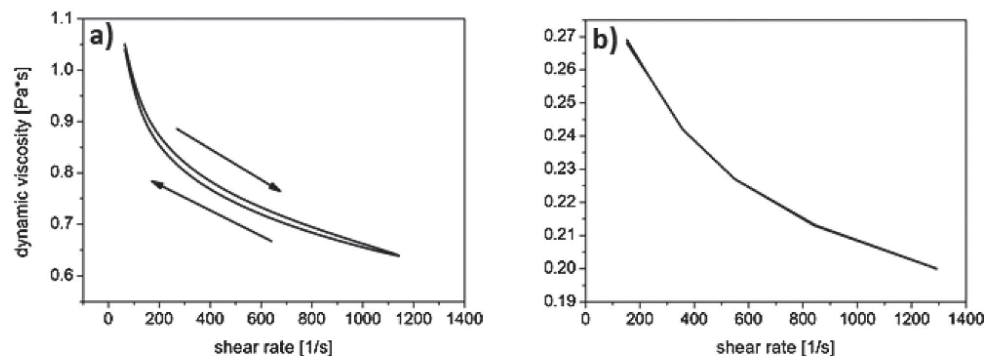


Figure 1. The viscosity of slurries, a) slurry for tape casting with 50 vol% Pz59, b) slurry for spin-coating with 40 vol% Pz59.

slurries were prepared by dissolving the polymer in the appropriate solvent(s). After adding the necessary amount of stabilized Pz59, a high power ultrasonic device was used to break agglomerates and improve homogeneity of the slurry. Before using the slurry for coating, it was filtered through a 30 μm filter mesh.

For this work two types of samples were focused on. Samples for piezoelectric applications were made from PVDF-TrFE 56:44 with 40 or 50 vol% Pz59. The composition was selected to achieve high piezoelectric charge constants at room temperature. PVDF-TrFE 65:35 with Pz59 content around 20 vol% was used, known from previous work, where such composition was shown to have a low piezoelectric activity.^[11] The lower TrFE-content of the polymer allows for higher operating temperature of infrared detectors.

After coating, drying of the samples is necessary. Tape cast films were dried at room temperature for several hours until a solid film was formed. Small area films (up to 150 \times 200 mm²) were further stepwise dried in a furnace at 50, 80, and 100 $^{\circ}\text{C}$ for 3, 2, and 1 h, respectively. Large area films (up to 600 \times 200 mm²) were dried for several hours with an infrared heating device. Spin-coated films were transferred on a hotplate preheated at 100 $^{\circ}\text{C}$ directly after spin-coating. Due to shrinkage during drying and the mismatch of thermal expansion between substrate and film it is possible that films show bending, especially when large area films are cast on thin substrates. This can be avoided by placing the films between two PTFE sheets and applying small pressure in the last drying step. Another possible solution is to heat the samples after drying to 150 $^{\circ}\text{C}$ (slightly below the melting temperature of PVDF-TrFE) while the film is between two thick PTFE sheets. This improves also the adhesion of films when the coating is applied on substrates.

To achieve good pyro- and piezoelectric properties a poling process must be used to align the ferroelectric domains and thus increase the aforementioned properties. Several methods of poling this kind of composites were proposed.^[1,20] Usually electrode or contact poling is used to polarize the samples. With this method the electric field is applied between two electrodes by applying a voltage to these electrodes. The electrodes are usually on two opposite surfaces of the material. Other setups with interconnected electrodes are possible, too.^[15] Contact poling has the advantages of being quite simple and well established

for ferroelectric materials. However, there are drawbacks. Flaws in the sample, even few of them, may lead to electric breakdown.^[21,22] In this case the applied voltage and thus the electric field drop which results in failure of poling and in some case in failure of sample, too. This is especially a problem when poling large areas, because the probability of weak spots increases. Furthermore, high electric poling fields that are necessary for the polymer phase may lead to discharge sparks around the edges because the breakdown field of air may be reached. Avoiding this requires poling in highly isolating oils like silicon oil.

A more suitable method for poling of these polymers, especially larger areas, is corona poling. When applying a high electric field on a sharp tip with small radius, a corona discharge is produced. The atmosphere (usually air) becomes conductive and charges accumulate on the non-conductive surface. An electric field is induced by these charges, which could be used for poling. The advantage of this method is that a local shortcut on the sample does not mean a decrease in electric field for other areas and possible failure of the sample. Especially for ceramic-polymer composites, which require very high electric field for poling, this is a crucial requirement when aiming for the poling of large areas. However, normal corona setups made of a single sharp tip or thin wire lead to nonuniform poling due to the large inhomogeneity of the induced electric field. One suggested solution to this problem is the use of a corona triode setup. A biased grid is placed between needle/wire and the sample, leading to a more uniform charge distribution on the surface.^[23] This setup could be extended by introducing a feedback loop controlling the current flow from the sample by means of changing the grid voltage.^[24] Another possibility to improve the uniformity of the poling is to use grids of several needles or wires. For the current work a modified corona poling setup with a grid of 50 μm platinum wire was used. The grid was made by a square of the Pt-wire with one or two diagonal wires. The dimensions of the square were up to 50 \times 50 mm. The distance between the grid and the sample was 30 mm. The sample was placed on a metal plate connected to the ground. Heating was ensured by a hot plate. A PTFE frame with a square hole of the desired size for the area to be poled was placed on top of the sample. On the PTFE-frame in a distance of 5 mm from the edge of the hole

a line of silver paste was applied which was connected to the ground of the high voltage supply. This conductor prevents the damage of the sample due to sparking from the grid toward the sample by acting as kind of lightning conductor (schematics of setup in Figure S2, Supporting Information).

Free-standing films were completely coated with aluminum or gold on the back side by thermal evaporation to form uniform electrodes for corona poling. For supported samples with nonconductive substrates the substrate was coated with aluminum or gold before coating to form a back-electrode. For samples on conductive substrates the substrate was used as back-electrode. After corona poling aluminum or gold electrodes were evaporated for measurements.

Due to the high mismatch of the dielectric constant from ceramic and film, the electric field is mainly present in the polymer. This means for poling the ceramic phase, either very high electric field must be applied or the coercive field of the ceramic needs to be reduced. The latter can be achieved by heating the composite, as the coercive field of ferroelectric materials generally decreases with increasing temperature. A high temperature poling was chosen for the ceramic phase at 110 °C with +18 kV applied to the corona grid for 30 min. For increased pyroelectric properties the samples were then cooled down to room temperature in 20 min under the same applied positive corona field. In this way, the pyroelectric properties were enhanced while the d_{33} of the samples could be decreased. Samples aimed at piezoelectric applications were poled at high temperatures as mentioned above to polarize the ceramic phase. After 30 min, the high voltage was turned off and the sample rapidly cooled down to room temperature. At room temperature a negative corona voltage was applied to the sample for short time (1 min) to pole the polymer phase while avoiding to depolarize the ceramic phase.

2.2. Measurement Techniques

Thickness measurements were carried out with a micrometer screw gauge with resolution of 0.5 μm for thicker samples and by SEM cross section for thinner samples. Roughness of the samples were obtained using roughness testers Hommel Tester T1000 and Mahr Perthometer S8P. The mechanical characterization of the films was performed on stripe-like samples with

dimension of $80 \times 15 \times 0.05 \text{ mm}^3$ (length \times width \times thickness) on a Synergie 200 (MTS, France) tensile test machine. The microstructures of the samples were investigated by means of a high resolution scanning electron microscope (Zeiss Ultra, Germany). The volumetric specific heat of the films was determined from differential scanning calorimetry (DSC) measurements (Setaram DSC131) of free-standing films.

The dielectric properties were measured using a computer controlled impedance analyzer (Agilent 4192) equipped with an electrical heater for measurements at higher temperatures.

Dynamical pyroelectric properties were measured using a self-made experimental setup including a computer controlled lock-in amplifier, frequency generator, current source, and voltmeter. Sinusoidal thermal excitation of the samples was performed using a thermoelectric heater/cooler element (Peltier element) at a frequency of 0.01 Hz and a ΔT of 1 K. A detailed description of the measurement procedure of the pyroelectric coefficient can be found in previous work.^[11]

Piezoelectric measurements were performed on poled samples by means of a self-made experimental setup, including a computer controlled laser vibrometer (Polytec OFV 353 sensor head and OFV 3001 vibrometer controller), lock-in amplifier, frequency generator, and a voltage source. The vibrometer was operated in the most sensitive velocity range ($1 \text{ mm s}^{-1} \text{ V}^{-1}$). The effective thickness mode piezoelectric coefficients, $d_{33\text{eff}}$ of the composites were determined on samples glued to a glass substrate outside mechanical resonance by a voltage scan.

Poled samples were kept under shortcut conditions for at least 24 h before measurements to avoid undesirable surface charge effects.

3. Results

3.1. Composite Characterization: Mechanical Properties and Morphology

We produced freestanding and supported composite films of up to $600 \times 200 \text{ mm}^2$ by tape casting in a thickness range from 10 to 200 μm . Spin-coated samples in a thickness range of 2.5–10 μm were made on silicon wafers of up to 150 mm diameter and other substrates like stainless-steel sheets. Figure 2 shows two exam-

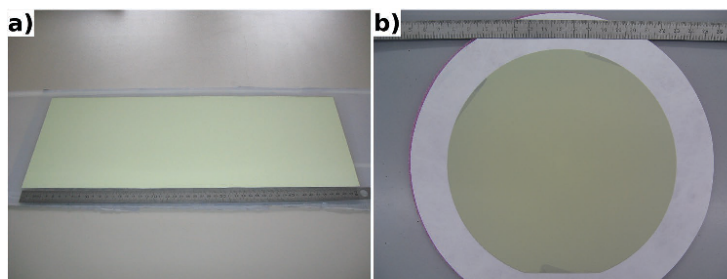


Figure 2. Photographs of a) large area ($520 \times 200 \text{ mm}^2$) tape cast sample, 50 μm thick, containing 50 vol% Pz59, and b) spin-coated sample with 40 vol% Pz59 and thickness of 5 μm on a 150 mm silicon wafer.

Table 2. Thickness and roughness values of the prepared films.

	Tape cast 50 vol% Pz59	Tape cast 50 vol% Pz59	Spin-Coat 40 vol% Pz59
Thickness [μm]	152 ± 6	56 ± 3	5 ± 1
R_{D} [μm]	4.19 ± 0.87	5.3 ± 1.9	3.4 ± 0.3
R_{a} [μm]	0.6 ± 0.12	0.8 ± 0.3	0.3 ± 0.02

ples of such samples. Adhesion of samples on substrates was tested by the "Scotch Tape Test" method. Although the results of this test should not be overestimated, our samples showed good adhesion to silicon and steel when annealed at 150 °C.

The thickness and roughness of the samples could be controlled very well. Table 2 summarizes the results from three different samples. Deviation of the values for tape cast samples are well below 5%. Thin spin-coated samples showed slightly higher deviation, due to the particle size of the ceramic powder used. Thickness measurements were made on at least 30 points randomly scattered over the area. The roughness measurements were done on at least five positions on the upper surface of the sample. Freestanding films show much lower roughness on the lower side, dependent on the roughness of the polypropylene film used as casting support.

We determined the mechanical properties of the composites by means of a tensile test from small stripes of freestanding films. Figure 3 shows the stress–strain curve of a sample film with 50 vol% Pz59. The samples show a Young modulus of 1.6 GPa and a tensile strength of 17 MPa. The Young modulus is higher than that for pure PVDF-TrFE-films, while the tensile strength is lower.^[25] The increase of the Young modulus can be explained by the influence of the ceramic particles, as they have much higher Young modulus. However, in 0–3 ceramic-polymer composites the matrix mainly determines the mechanical properties, so the influence of the inclusions is rather small. The tensile strength of the composites is smaller than for pure PVDF-TrFE films. This can be again explained by the non-deformable ceramic particles which act as centers

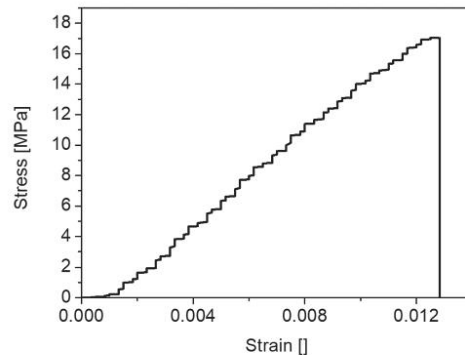


Figure 3. Stress–strain curve of a sample with 50 vol% Pz59 under tension.

for pore growth during the tensile tests. Samples with 20 vol% Pz59 showed an almost similar tensile strength of 18 MPa with much higher failure strain of about 0.2 and a lower Young modulus of ≈ 0.96 GPa. The differences can be attributed to the lower ceramic content for this sample.

The morphology of the samples has been investigated by SEM. In general, the samples show a homogeneous distribution of the ceramic particles on the surface as well as in the cross section (Figure 4). On the surface of the samples the drawing direction can still be identified, in the image from left to right. A few small spots with pores can be seen, next to larger particles. The cross-section image shows the homogeneous distribution of the ceramic particles.

3.2. Dielectric Properties

Measurements of the dielectric constant, ϵ' , and dielectric loss, $\tan\delta$, at 1 kHz were made at 20 different locations on

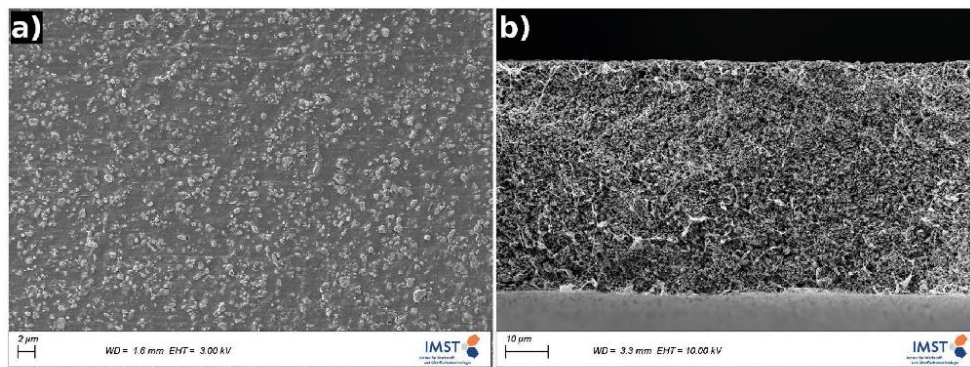


Figure 4. Back-scattered (BS)-scanning electron microscopy (SEM) micrographs of a tape cast composite with 50 vol% PZ59. a) Top-view, b) cross section. The bright contrast dots are PZ59 particles.

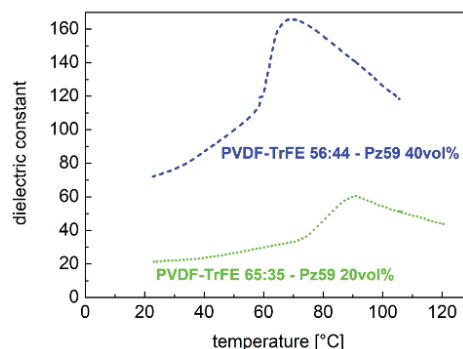
**Table 3.** Dielectric properties of optimized samples at 1 kHz.

	Tape cast PVDF:TrFE 56:44 50 vol% Pz59	Tape cast PVDF:TrFE 65:35 24 vol% Pz59	Spin-Coat PVDF:TrFE 56:44 40 vol% Pz59
ϵ_r	81 ± 4	29 ± 1	73 ± 1
$\tan\delta$	0.043 ± 0.006	0.024 ± 0.001	0.062 ± 0.003

the sample surface to probe the homogeneity of the samples. Table 3 summarizes the results for three samples, attesting the low property deviation over large areas. As expected, the composites with higher ceramic volume content exhibit a higher dielectric constant because Pz59 has a substantially higher dielectric constant than the polymer matrix. This effect has been addressed by several authors in order to develop analytical and Finite Element models for the prediction of the dielectric constant in 0–3 composites.^[26,27,11] However, most analytical models lack accuracy, especially at higher filler phase volume content, because effects related to porosity, percolation of the filler phase and therefore increased conductivity or polarization on inner surfaces are not taken into account. Indeed, the discrepancy between the dielectric constant predicted by these models has been shown in previous work.^[11,12]

The dielectric loss increases with increasing Pz59 content, although Pz59 has much lower dielectric loss than the polymer. The more so for the spin-coated sample. There are several reasons for this behavior. One of them lies in the existence of porosity. Although density measurements with the Buoyancy Method show densities above 99% of the theoretical values for freestanding films, it is reasonable to assume that microporosity increases with increasing ceramic content, which could lead to higher dielectric loss. For spin-coated samples, no measurement of the density was possible. However, due to process specificities, for example, a higher evaporation rate of the solvent, we assume the porosity to be slightly higher than for tape cast samples, leading to an increased loss. Furthermore, it is obvious that the interfacial area between the ceramic phase and the polymer increases with higher ceramic content. These interfaces give rise to increased $\tan\delta$, especially for poled samples, due to charge accumulation at the interfaces (because of the aforementioned dielectric mismatch). Also, with higher ceramic content conducting paths along the composite may occur, because of the occurrence of particles being connected to each other. This in turn will increase leakage currents and consequently the dielectric loss. The increase in conductivity may also be the reason for the higher loss in spin-coated samples, as the latter will be more pronounced in thinner films.

The dependence of the dielectric constant on temperature for two different samples is shown in Figure 5. A maximum of the dielectric constant is obtained at a temperature that depends on the ferro- to paraelectric phase transition (the Curie temperature T_c) of the polymer matrix. Composites with PVDF-TrFE 56:44 show a phase transition around 65 °C while PVDF-TrFE 65:35 composites have a Curie temperature around 85 °C. This is in good agreement with literature values.^[28] The Curie temperature is important in two ways. On the one hand, it determines the maximum working temperature of the composite for piezo- and pyroelectric applications, because above the Curie temperature depolarization of the polymer matrix

**Figure 5.** Exemplary behavior of the temperature dependence of the dielectric constant of composites, illustrating the effects of ceramic content and copolymer composition. The offset in ϵ_r is due to different ceramic contents while the shift in peak-temperature accrues from the different TrFE contents of the copolymer.

occurs leading to diminished properties. On the other hand, knowledge of the Curie temperature of the polymer makes the poling process of the composite straightforward: above the Curie temperature only the ceramic phase with a much higher T_c is poled, and when the temperature is decreased during this process, poling of the polymer matrix proceeds.

3.3. Pyroelectric Properties

Pyroelectricity is the property of a number of materials showing a change of spontaneous polarization with temperature. Polar materials with a nonsymmetric structure and no axis of rotational symmetry show this property. The surface of polar materials is usually covered by free charges to compensate the inner dipole moment. When such kind of material is subjected to a temperature change, the amount of adsorbed charges on the surfaces changes in order to compensate the change in inner dipole. This change in adsorbed charges can be measured as either electric potential or current flow. These materials are typically used for infrared radiation detection.

In polar materials the change of the dielectric displacement D with the applied electric field E can be described by

$$D = P_s + \epsilon E \quad (1)$$

where ϵ is the permittivity of the material and P_s is the spontaneous polarization. Small changes in temperature T lead to a change in the dielectric displacement.

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial P_s}{\partial T} + E \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \quad (2)$$

The pyroelectric constant can thus be defined from the change of spontaneous polarization with temperature as

$$p_{\text{pi}} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_{\sigma, E} \quad (3)$$

with constant elastic stress σ and constant electric field E on the sample. Equation (3) defines the so-called true or primary pyroelectric coefficient under constant electric field and constant stress, which means the pyroelectric materials is not clamped and is free to change volume. The second part of Equation (2) contributes to the pyroelectric effect if an electric field is applied to the pyroelectric material and may be rather large when ferroelectric materials near their Curie temperatures are used. As all pyroelectrics are piezoelectric, too, a second contribution to the pyroelectric effect may occur. When a temperature change is applied to such kind of materials, strain, e , will be induced by thermal expansion. This will change the dielectric displacement due to the piezoelectric effect and let us define the secondary pyroelectric coefficient.

$$p_{\text{sec}} = \left(\frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right)_{T,E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\sigma,E} \quad (4)$$

Both the primary and secondary pyroelectric coefficients contribute to the measured absolute pyroelectric coefficient. The pyroelectric coefficient is in general orientation-dependent, as polarization is too. However, for most of the practical pyroelectric applications, the electrodes of a pyroelectric element are perpendicular to the poling direction and the pyroelectric coefficient can be treated as a scalar.^[29–31]

To describe the materials performance for pyroelectric sensors, several figures of merit (FOM) are considered.^[31] The FOM commonly used is the voltage FOM given by

$$F_v = \frac{p}{c' \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5)$$

p is the pyroelectric coefficient, c' is the volumetric specific heat, ϵ_0 and ϵ_r are the permittivity of free space and relative permittivity of the material, respectively.

The so-called detectivity FOM is the most important FOM for pyroelectric detectors if the noise is dominated by the ac dielectric loss, $\tan \delta$, of the pyroelectric element.

$$F_D = \frac{p}{c' \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta}} \quad (6)$$

To increase the FOM of a pyroelectric material it is necessary to increase p while decreasing c' , ϵ_r , and $\tan \delta$. Composites of ceramics and polymers are one possibility to fulfill these requirements.

We choose composites made from PVDF-TrFE 65:35 containing 24 vol% Pz59 with both phases poled in one direction to evaluate the pyroelectric properties. As shown in Section 3.4, these composites have very low piezoelectric activity, which is favorable for low-cost infrared detectors, as no compensating element is required to filter the noise generated by vibration or pressure changes.

One drawback of PVDF-TrFE is its rather low Curie temperature compared to pure PVDF or most ceramics. We aimed at working temperatures of up to 80 °C, which is near the ferro- to paraelectric transition of the polymer phase. At such temperatures depolarization effects may occur. One solution would be to decrease the TrFE-content of the copolymer, which increases the Curie temperature.^[28] However, lower TrFE-contents also result

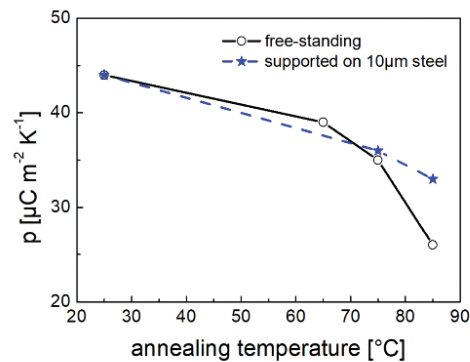


Figure 6. The pyroelectric coefficient of tape cast composite samples with 24 vol% Pz59 with thickness of 10 μm after annealing at the indicated temperatures. Films cast on 10 μm steel substrate show lower depolarization at higher temperatures. Annealing at 85 °C was done for 24 h.

in lower pyro- and piezoelectric coefficients.^[14] Furthermore, pure PVDF does not readily crystallize in the polar state and needs to be drawn to achieve a polar phase.^[14] Drawing these kind of composites is not possible, as the necessary drawing ratio will lead to failure of the material, see Section 3.1. We therefore investigated the influence of substrates on the pyroelectric constant after annealing the samples at different temperatures (Figure 6). The pyroelectric constant without annealing is about 44 μC m⁻² K⁻¹ for unsupported and supported films. When the samples are annealed for 24 h, the pyroelectric constant decreases due to depolarization. The decrease is remarkably larger at annealing temperatures of 85 °C for freestanding films compared to supported films. The supported films show a pyroelectric constant of 33 μC m⁻² K⁻¹ after annealing, while for unsupported films p decreases to 26 μC m⁻² K⁻¹.

The optimized poling setup and process enables us to pole areas up to 6 × 6 cm² quite homogeneously. Figure 7 shows that

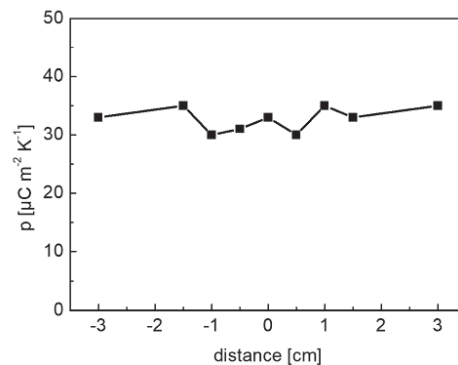


Figure 7. The pyroelectric coefficient of an optimized sample with 24 vol% Pz59 on 10 μm steel sheet after annealing at 85 °C for 24 h over a larger area. An area of 6 × 6 cm² could be poled quite homogeneously.

Table 4. Properties of the optimized pyroelectric composites.

	ϵ' [M] m ⁻³ K ⁻¹	ϵ_r	tan δ	P [μ C m ⁻² K ⁻¹]	F_V [m ² /C]	F_D [10 ⁻⁶ Pa ^{-1/2}]	$d_{33,eff}$ [pm/V]
Tape cast PVDF-TrFE 65:35 24vol% Pz59	2.8	29	0.024	33	0.046	4.7	8

the pyroelectric coefficient of a sample after annealing at 85 °C is almost unchanged at a value of $33 \pm 2 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ over the range of 6 cm.

In Table 4 the properties of the optimized pyroelectric composites after annealing at 85 °C are summarized. The pyroelectric response and thus the figures of merit are somewhat lower than those reported in our previous work.^[11,12] This can be contributed to several factors. First, we used in the present work a copolymer with a higher Curie temperature, to achieve a larger working temperature range for pyroelectric detectors. This polymers show lower pyroelectric constants. Second, we annealed the samples at 85 °C in order to measure properties of the composite relevant for the planned pyroelectric detector application. The annealing clearly leads to partial depolarization, thus decreasing the pyroelectric coefficient. Third, we produced the composites in large scale and poled larger areas. As usual in such kind of upscaling processes, the best values measured on small samples will not be reached. Compared to the work of others on ceramic thick films and similar composites the pyroelectric properties and figures of merit are in the same range of values.^[17,32,33] Again it should be emphasized, that we were able to produce the composites in much larger scale and with very low piezoelectric activity.

3.4. Piezoelectric Properties

Piezoelectricity describes the property of non-centro symmetrical crystals to either generate electric charge when mechanical stress is applied (direct piezoelectric effect) or to exhibit strain when an electric field is applied (inverse piezoelectric effect). Equation (7) describes the relationship between the dielectric displacement D , mechanical stress σ , and electric field E while Equation (8) expresses the dependence of the strain e on the stress and electric field.

$$D = d_{ij} \sigma + \epsilon_{ij}^0 E \quad (7)$$

$$e = s_{ij}^E \sigma + d_{ij} E \quad (8)$$

The quantities d_{ij} , the piezoelectric charge coefficient, ϵ_{ij} the permittivity, and s_{ij} , the stiffness are all tensors.^[34] The piezoelectric charge coefficient, which relates the dielectric displacement to stress and the strain to the electric field, is a common parameter to describe the piezoelectric performance of a material. In contrast to pyroelectric applications many different types and configuration of actuators and sensors using piezoelectricity exist. In that case, the piezoelectric charge coefficient is not treated as a scalar, because its orientation with respect to the electric field and strain is important. In the present work we consider only $d_{33,eff}$, the effective piezoelectric coefficient measured in thickness mode perpendicular to the electrode surface.

To enhance the piezoelectric properties of the composites, the polymer matrix and the ceramic particles were poled in opposite directions. At temperatures above the Curie temperature of the polymer phase the ceramic phase was poled. Preliminary results showed that short poling times at room temperature were enough to polarize the polymer phase. We used a positive corona field to polarize the ceramic at 110 °C. At room temperature different negative corona fields were applied for 1 min to the composite in order to polarize the polymer phase. Figure 8 shows the effective d_{33} for tape cast composites from PVDF-TrFE 56:44 and 50 vol% Pz59. In case that only the ceramic phase is poled, a d_{33} of $\approx 70 \text{ pm V}^{-1}$ was obtained. When the polymer phase is poled, using a negative corona discharge process at voltages between 6 and 9 kV, a net increase in $d_{33,eff}$ to $\approx 100 \text{ pm V}^{-1}$ is obtained denoting that the polymer matrix is completely poled at 9 kV. Using higher negative voltages decreases the piezoelectric charge coefficient, which can be attributed to depolarization of the ceramic phase. The effective d_{33} of this composites is equal or larger than the values so far reported in the literature for similar composites.^[17,18,20]

As mentioned before, a high piezoelectric activity may be detrimental for pyroelectric applications. It is therefore advantageous to tune down the piezoelectric activity through a proper choice of the composite and poling conditions. From a previous work, we know that films with 20 vol% ceramic phase have low $d_{33,eff}$.^[11] As we use in this work a slightly different polymer (PVDF-TrFE 65:35 instead of the then used PVDF-TrFE 56:44) and a different ceramic phase (Pz59 instead of Pz21) we investigated the influence of composition in order to achieve low $d_{33,eff}$. Figure 9 shows this goal has been achieved with tape cast films on a 10 μm steel substrate. Compositions with 24 vol%

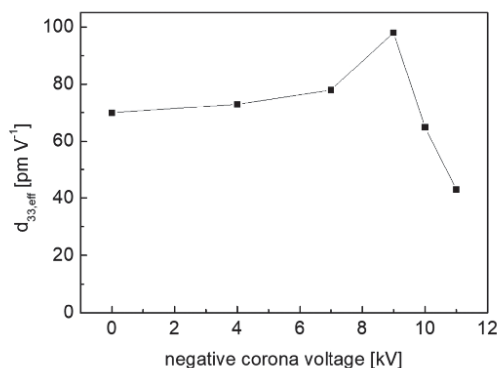


Figure 8. Effective d_{33} of the piezoelectric composite with 50 vol% Pz59 as a function of the poling conditions of the polymer phase. Highest values of about 100 pm V^{-1} were achieved with poling the polymer phase at room temperature for 1 min with 9 kV.

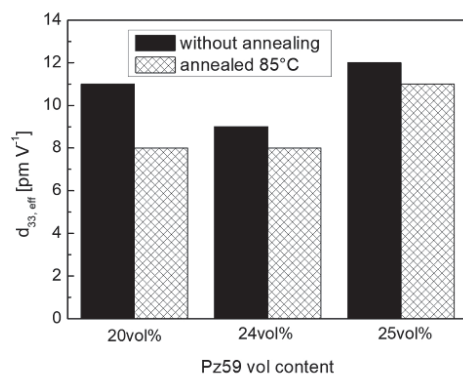


Figure 9. Piezoelectric response of composites suitable for pyroelectric applications. The samples with 24 vol% Pz59 show the lowest effective d_{33} with and without annealing.

show the lowest $d_{33,eff}$ when both phases are poled in the same directions. This makes these composites the best choice for low cost pyroelectric detectors, making a compensating element for vibrations or pressure changes unnecessary.

4. Conclusion

We prepared PVDF-TrFE-Relaxor PNN-PZT composites with different volume contents of ceramic by spin-coating and tape casting. The possibility to produce large area films by tape casting of up to $600 \times 200 \text{ mm}^2$ or spin-coating 150 mm Silicon Wafers is shown. The produced films have a good reproducibility in terms of thickness, roughness, and functional properties. By choosing an optimized poling process and composition, it is possible to boost the properties of the composites either for piezo- or pyroelectric applications. Piezoelectric charge coefficients $d_{33,eff}$ of up to 100 pm V^{-1} were obtained for optimized piezoelectric films. Low piezoelectric activity coupled with good pyroelectric performance with respect to the voltage and detectivity figure of merit were achieved for optimized pyroelectric films. These results show the suitability of such composites for low cost, large area pyro- and piezoelectric sensor and actuator applications such as active absorber for vibration control and energy harvesting or low-cost pyroelectric detectors.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The financial supports for this work by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), Grant No. 17 27X 04, and the Regional EU Funds of the Land of Schleswig Holstein are acknowledged.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

multifunctional materials, piezoelectric properties, polymer-matrix composites, pyroelectric properties, upscaled processing

Received: August 16, 2019

Revised: September 19, 2019

Published online:

- [1] E. K. Akdogan, M. Allahverdi, A. Safari, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Control* **2005**, *52*, 746.
- [2] J. F. Tressler, S. Alkoy, A. Dogan, R. E. Newnham, *Composites, Part A* **1999**, *30*, 477.
- [3] Q.-Q. Zhang, H. L. W. Chan, B. Ploss, C. L. Choy, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Control* **2001**, *48*, 154.
- [4] H. Li, C. Tian, Z. D. Deng, *Appl. Phys. Rev.* **2014**, *1*, 041301.
- [5] S. Mishra, L. Unnikrishnan, S. K. Nayak, S. Mohanty, *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, *304*, 1800463.
- [6] C. K. Jeong, J. Lee, S. Han, J. Ryu, G.-T. Hwang, D. Y. Park, J. H. Park, S. S. Lee, M. Byun, S. H. Ko, K. J. Lee, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2866.
- [7] S. Abdalla, A. Obaid, F. M. Al-Marzouki, *Results Phys.* **2016**, *6*, 617.
- [8] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 525.
- [9] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2776.
- [10] J. Belovickis, M. Ivanov, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banyas, A. V. Solnyshkin, S. A. Gavrilov, K. N. Neklyudov, V. V. Shvartsman, M. V. Silbin, *Phys. Status Solidi B* **2018**, *255*, 1700196.
- [11] M. Dietze, J. Krause, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 054113.
- [12] M. Dietze, M. Es-Souni, *Sens. Actuators, A* **2008**, *143*, 329.
- [13] T. Furukawa, J. X. Wen, K. Suzuki, Y. Takashina, M. Date, *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 829.
- [14] T. Furukawa, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **1989**, *24*, 375.
- [15] S. Bauer, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 5531.
- [16] Z.-Y. Cheng, V. Bharti, T.-B. Xu, H. Xu, T. Mai, Q.M. Zhang, *Sens. Actuators, A* **2001**, *90*, 138.
- [17] K. H. Lam, H.L.W. Chan, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 1107.
- [18] K. L. Ng, H. L. Chan, C. L. Choy, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Control* **2000**, *47*, 1308.
- [19] Meggitt A/S, Ferroperm™ Data Sheets from Meggitt Denmark, <https://www.meggittferroperm.com/resources/data-sheets/> (accessed: July 2019).
- [20] V. Tiwari, G. Srivastava, *J. Polym. Res.* **2016**, *23*, 483.
- [21] J. M. Marshall, Q. Zhang, R. W. Whatmore, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4679.
- [22] D. Waller, T. Iqbal, A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 322.
- [23] S. K. Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoerber, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 285305.
- [24] J. A. Giacometti, G. F. Leal Ferreira, B. Gross, in *6th Int. Symp. on Electrets, (ISE 6) Proc.*, IEEE, Oxford, UK **1988**, 87.
- [25] Piezotech Arkema-CRRA, Technical Data Sheets and Brochures, <https://www.piezotech.eu/en/Technical-center/Documentation/> (accessed: May 2019).
- [26] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **1935**, *416*, 636.
- [27] N. Jayasundere, B. V. Smith, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 2462.

4.5 Veröffentlichungen



- [28] R. M. Faria, J. M. G. Neto, O. N. Oliveira, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1994**, 27, 611.
- [29] A. K. Batra, M. D. Aggarwal, M. E. Edwards, A. Bhalla, *Ferroelectrics* **2008**, 366, 84.
- [30] S. B. Lang, *Phys. Today* **2005**, 58, 31.
- [31] R. W. Whatmore, *Rep. Prog. Phys.* **1986**, 49, 1335.
- [32] B. Ploss, W.-Y. Ng, H. L.-W. Chan, B. Ploss, C.-L. Choy, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, 61, 957.
- [33] R. I. Mahdi, W. C. Gan, N. A. Halim, T. S. Velayutham, W. A. H. Majid, *Ceram. Int.* **2015**, 41, 13836.
- [34] V. Y. Topolov, C. R. Bowen, P. Bisegna, *Piezo-Active Composites*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland **2018**.

4.6 Literaturverzeichnis

- [Bae2019] J.-H. Bae, S.-H. Chang, PVDF-based ferroelectric polymers and dielectric elastomers for sensor and actuator applications: a review, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 (2019) 12003. <https://doi.org/10.1088/2631-6331/ab0f48>.
- [Benz2003] M. Benz, W.B. Euler, Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 1093–1100. <https://doi.org/10.1002/app.12267>.
- [Bergmann1971] J.G. Bergman, J.H. McFee, G.R. Crane, PYROELECTRICITY AND OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS, *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 203–205. <https://doi.org/10.1063/1.1653624>.
- [Correia2005] H.M.G. Correia, M.M.D. Ramos, Quantum modelling of poly(vinylidene fluoride), *Computational Materials Science* 33 (2005) 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.12.040>.
- [Davis1978] G.T. Davis, J.E. McKinney, M.G. Broadhurst, S.C. Roth, Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride), *Appl. Phys. Lett.* 49 (1978) 4998–5002. <https://doi.org/10.1063/1.324446>.
- [Faria1994] R.M. Faria, J.M.G. Neto, O.N. Oliveira, Thermal studies VDF/TRFE copolymers, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1994) 611–615. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/3/029>.
- [Furukawa1980] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, A. Chiba, Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) L109-L112. <https://doi.org/10.1143/JJAP.19.L109>.
- [Furukawa1981] T. Furukawa, G.E. Johnson, Measurements of ferroelectric switching characteristics in polyvinylidene fluoride, *Journal of Applied Physics* 38 (1981) 1027–1029. <https://doi.org/10.1063/1.92232>.
- [Furukawa1986] T. Furukawa, K. Suzuki, M. Date, Switching process in composite systems of PZT ceramics and polymers, *Ferroelectrics* 68 (1986) 33–44. <https://doi.org/10.1080/00150198608238735>.
- [Giacometti1992] J.A. Giacometti, O.N. Oliveira, Corona charging of polymers, *IEEE Trans. Elect. Insul.* 27 (1992) 924–943. <https://doi.org/10.1109/14.256470>.
- [Hao2013] X. Hao, A review on the dielectric materials for high energy-storage application, *J. Adv. Dielect.* 03 (2013) 1330001. <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016>.
- [Harnischfeger1989] P. Harnischfeger, Nichtlineare piezoelektrische Eigenschaften von Polyvinylidenfluorid. Dissertation, Darmstadt, 1989.
- [Hill1994] R.A. Hill, A. Knoesen, M.A. Mortazavi, Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1733–1735. <https://doi.org/10.1063/1.112899>.

4.6 Literaturverzeichnis

[Kawai1969] H. Kawai, The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride), *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 975–976. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.

[Lovinger1986] A.J. Lovinger, D.D. Davis, R.E. Cais, J.M. Kometani, On the Curie temperature of poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules* 19 (1986) 1491–1494. <https://doi.org/10.1021/ma00159a036>.

[Mahadeva2013] S.K. Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber, Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) thin films using corona poling, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 285305. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/28/285305>.

[Marshall2008] J.M. Marshall, Q. Zhang, R.W. Whatmore, Corona poling of highly (001)/(100)-oriented lead zirconate titanate thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4679–4684. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.039>.

[Misra2019] S. Mishra, L. Unnikrishnan, S.K. Nayak, S. Mohanty, Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review, *Macromol. Mater. Eng.* 304 (2019) 1800463. <https://doi.org/10.1002/mame.201800463>.

[Newnham1978] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites, *Materials Research Bulletin* 13 (1978) 525–536. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7).

[Ploss2001] B. Ploss, W.-Y. Ng, H.L.-W. Chan, B. Ploss, C.-L. Choy, Poling study of PZT/P(VDF–TrFE) composites, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 957–962. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00193-7).

[Ruan2018] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang, Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride), *Polymers (Basel)* 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10030228>.

[Sebald2009] G. Sebald, D. Guyomar, A. Agbossou, On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 18 (2009) 125006. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/12/125006>.

[Yamada1981] T. Yamada, T. Kitayama, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1981) 6859–6863. <https://doi.org/10.1063/1.328679>.

5 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel sollen einige wichtige verwendete Charakterisierungsmethoden kurz vorgestellt werden.

5.1 Mikroskopie

Mikroskopische Methoden wurden allgemein zur Bewertung der Qualität der hergestellten Proben verwendet, insbesondere für die Komposite. Die Domänenstruktur der PMNT-basierenden Einkristalle wurde mittels Polarisationsmikroskopie (PLM) untersucht. Weiterhin wurden aus Messungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) am Rasterelektronenmikroskop (REM) Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Proben geschlossen.

5.1.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie (PLM) basiert auf der Eigenschaft optisch anisotroper Materialien, die Polarisation des Lichtes zu beeinflussen. In solchen Materialien unterliegt das einfallende Licht der Doppelbrechung. Dabei unterscheiden sich die Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl. Dies führt zu Amplituden- und Phasenunterschieden für beide Strahlen. Im Allgemeinen wird in der PLM linear polarisiertes Licht genutzt, welches durch einen Polarisator im Beleuchtungsstrahlengang erzeugt wird. Im Abbildungsstrahlengang befindet sich ein Analysator, der wie der Polarisator nur Licht einer Polarisationsebene passieren lässt. Sind Polarisator und Analysator in einem 90° -Winkel zueinander gedreht, so resultiert daraus bei optisch isotropen Werkstoffen ein vollständig dunkles Bild, da das Licht den Analysator nicht passieren kann. Durch die Doppelbrechung wird ein Teil des einfallenden Lichtes jedoch in seinem Polarisationszustand geändert, es resultiert elliptisch polarisiertes Licht. Dadurch kann ein Teil des Lichtes den Analysator passieren. Durch Variation des Winkels zwischen Polarisator und Analysator können z.B. Informationen über die Orientierung und Struktur von Phasen gewonnen werden. Häufig ergeben sich in der PLM Farbeffekte im Bild. Ursache hierfür ist die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten [Schumann2004].

Die PLM gehört zu den Standardmethoden für die Betrachtung ferroelektrischer Domänen [Tagentsev2010]. Die Verringerung der Symmetrie der Kristallstruktur beim Phasenübergang para-ferroelektrisch führt im Kristallgitter zu Verzerrungen entlang unterschiedlicher Richtungen. Der Kristall wird optisch anisotrop. Unterschiedlich orientierte Domänen lassen sich somit mit Hilfe der PLM unterscheiden [Ye2000].

5.1 Mikroskopie

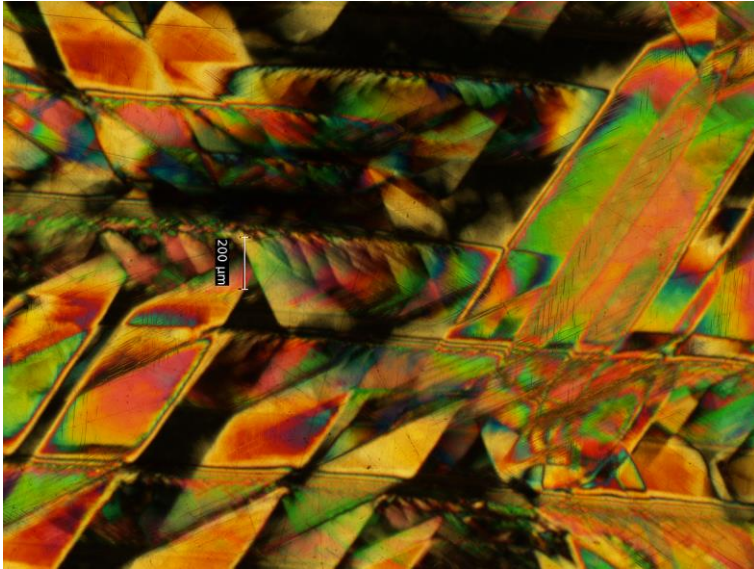


Abbildung 19: Ferroelektrische Domänen in einem PMN-PT-Einkristall.

Die PLM wurde für die PMN-PT-basierenden Einkristalle zur Bewertung der Domänenstruktur verwendet. Es wurden Auswertungen hinsichtlich der Dimensionen der Domänen, Anzahl und Orientierung vorgenommen. Abbildung 19 zeigt ein typisches Bild der Domänenstruktur. Zu erkennen sind streifenförmige Domänen mit einer Dicke von ca. 200 μm .

Für die Experimente wurde ein OLYMPUS PROVIS Auflichtmikroskop mit Polarisator und verstellbarem Analysator verwendet.

5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein gebündelter Elektronenstrahl auf die Probe gelenkt. Dieser tastet Punkt für Punkt eine bestimmte Fläche der Probe ab (rastert). Beim Auftreffen der Elektronen auf der Probenoberfläche kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen der auftreffenden Elektronen mit dem Material der Probe. Die daraus resultierenden Signale werden von verschiedenen Detektoren aufgenommen und in Bild- oder andere Informationen umgewandelt.

Es existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten, Informationen über die Probe zu erhalten. Die gebräuchlichsten sind die bildliche Darstellung der Probenoberfläche mit Hilfe von Sekundär- und Rückstreuелеktronen sowie die chemische Analyse anhand charakteristischer Röntgenstrahlung.

Sekundärelektronen sind Elektronen, welche vom Primärstrahl aus der Hülle der Probenatome herausgeschlagen werden (inelastischer Stoß). Sie besitzen typischerweise nur geringe Energie. Die Detektoren sind deshalb meist mit einem positiven elektrischen Feld versehen, um die Elektronen „anzusaugen“ und somit die Effizienz zu erhöhen. Mit Hilfe der Sekundärelektronen wird hauptsächlich die Topographie der Probenoberflächen abgebildet.

Rückstreuielektronen entstehen durch elastische Streuung der Primärelektronen am Atom. Sie sind deshalb energiereicher als Sekundärelektronen. Die Trennung von Sekundärelektronen kann durch ein dem Detektor vorgeschaltetes negatives elektrisches Feld erfolgen. Je schwerer das Atom ist, desto mehr Elektronen werden zurückgestreut. Dies bewirkt, dass von Stellen der Probe mit schweren Atomen (z.B. Blei) wesentlich mehr Elektronen vom Detektor aufgenommen werden als von Stellen mit leichten Atomen (z.B. Kohlenstoff). Auf diese Weise entsteht eine Art Elementkontrast [Goldstein2018].

Die Abbildungen in der Rasterelektronenmikroskopie entstehen durch Intensitätsunterschiede hinsichtlich der detektierten Elektronen von einem bestimmten Rasterpunkt aus. Damit können diese Abbildungen immer nur Graustufenbilder sein. Alle farblich dargestellten Abbildungen, wie sie häufig in den Medien zu sehen sind, sind immer nachbearbeitet.

Beim inelastischen Stoß der Primärelektronen können auch kernnahe Elektronen aus dem Probenmaterial herausgeschlagen werden. Diese unbesetzten Energiezustände werden innerhalb kürzester Zeit von Elektronen der äußeren Schale wieder besetzt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus wird in Form elektromagnetischer Strahlung frei. Die Wellenlänge liegt dabei im Bereich der Röntgenstrahlung. Die Energie der Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die Art des Überganges (von welcher Schale auf welche Schale, z.B. L auf K – Schale) und des chemischen Elements. Durch Auswertung der Wellenlänge bzw. Energie und Intensität der Röntgenstrahlung kann somit eine chemische Analyse der Probe durchgeführt werden. Vorteilhaft gegenüber anderen chemischen Analysemethoden ist die Möglichkeit der Analyse sehr kleiner Volumenanteile der Probe, indem der Elektronenstrahl nur auf den interessierenden Punkt gerichtet wird.

Die Auswertung dieser Röntgenstrahlung kann auf zwei Arten erfolgen. Wird die Wellenlänge der Röntgenstrahlung durch Beugungseffekte bestimmt, spricht man von Wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX). Bestimmt man mittels Halbleiterdetektoren die Energie der auftreffenden Photonen, so nennt man dies Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Die EDX ist in der Praxis stärker verbreitet, da die Detektoren einfacher aufgebaut, damit preiswerter, sind und die Messzeit mit dieser Methodik deutlich kürzer ist. Diesen Vorteilen stehen die im Vergleich zu WDX geringere Auflösung und auch etwas höhere Detektionsgrenzen gegenüber [Ul-Hamid2018].

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde in dieser Arbeit zur Bewertung der Qualität der Proben verwendet. Für die Komposite wurden insbesondere die Verteilung der keramischen Partikel, die Gleichmäßigkeit der Topographie und die Porosität untersucht. Die Qualität der Oberfläche der Einkristalle nach den Abdünnprozessen wurde ebenfalls bewertet. EDX-Untersuchungen der Einkristalle wurden mit den temperaturabhängigen Messungen der

5.2 Strukturaufklärung

Impedanz und der ferroelektrischen Hysteresen verglichen, um Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Kristalle ziehen zu können. Die Genauigkeit der EDX-Analysen wurde durch Optimierung der Strahlparameter und Standardisierung mit Proben bekannter Zusammensetzung verbessert.

Für die Messungen wurden ein Rasterelektronenmikroskop Phillips XL30 und ein hochauflösendes REM Zeiss Ultra Plus mit EDX von Oxford Instruments verwendet.

5.2 Strukturaufklärung

Mit den Strukturaufklärungsmethoden wurden die Phasenübergänge und Kristallstrukturen der Werkstoffe untersucht.

5.2.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung hat in der Strukturuntersuchung kristalliner Festkörper eine überragende Bedeutung. Dabei werden die Proben mit möglichst monochromatischer Röntgenstrahlung beauftragt. Man beobachtet entweder in Transmission oder Reflektion Beugungserscheinungen.

Im elektromagnetischen Feld der einfallenden Röntgenstrahlung werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und beginnen selbst Röntgenstrahlung in Form von kugelförmigen Wellen abzustrahlen. In einem Kristall wirkt dadurch jeder durch ein Atom besetzter Gitterpunkt als Ursprung von sekundären Kugelwellen. Da die Atomabstände in einem dreidimensional periodisch aufgebauten Kristall in der Größenordnung der Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung liegen, kommt es zu charakteristischen Interferenzerscheinungen, die man als Beugung am Kristallgitter auffassen kann. Konstruktive Interferenz erfolgt nur in jene Richtungen, für die der Gangunterschied zwischen benachbarten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Je nach Gangunterschied werden Ordnungen der Beugung ($n = 1$: erste Ordnung, $n = 2$: zweite Ordnung, ... , n -te Ordnung) unterschieden. Die Beugung am Gitter bedingt einen Richtungswechsel zwischen dem einfallenden Strahl und dem gebeugten Strahl, der mit dem Beugungswinkel 2θ charakterisiert wird. Die Bedingung für konstruktive Interferenz am Kristallgitter geht auf William Lawrence Bragg zurück und ist als Braggsche Gleichung bekannt, wobei die Ordnung der Beugung n in den Netzebenenabstand d_{hkl} einfließt:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (28)$$

mit n : Interferenzordnung, λ : Wellenlänge, d_{hkl} : Netzebenenabstand, θ : Winkel [Fultz2008].

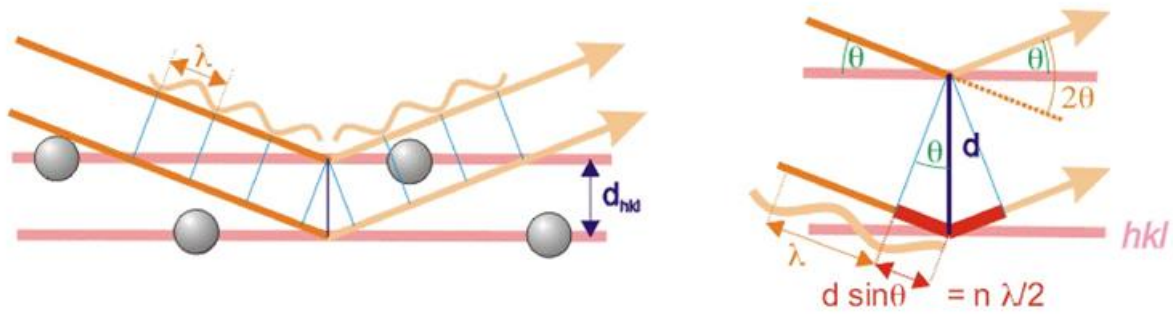


Abbildung 20: Links: Schematische Darstellung der Beugung an 2 Netzebenen. Rechts: Darstellung zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung.

Die Position der Beugungsmaxima ist spezifisch für einen bestimmten Netzebenenabstand. Aus der Analyse der Beugungsmaxima können Rückschlüsse auf die kristallographische Struktur gezogen werden. Sind die Strukturen bekannt, können sowohl qualitative als auch quantitative Messungen der vorliegenden Phasen durchgeführt werden. Röntgenbeugung ermöglicht zudem sowohl Messungen von Kristallitgrößen im Nanometerbereich durch Reflexverbreiterung als auch die Bestimmung von Eigenspannungen durch Verschiebung der Reflexlage aufgrund elastischer Dehnung.

In dieser Arbeit wurde die Röntgenbeugung zur Strukturanalyse der Einkristalle eingesetzt. Strukturänderungen der Phasen in den Kompositen ermöglichten Aussagen zum Erfolg der Polung beider Phasen. Die Messungen wurden mit einem Panalytical X'Pert MPD Pro Diffraktometer mit Cu-Röntgenröhre, Hybrid-Monochromator und Pixel-Detektor durchgeführt. Es wurde die Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie verwendet.

5.2.2 Ramanspektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der inelastischen Streuung monochromatischen Lichtes. Wird ein Molekül oder Festkörper mit monochromatischem Licht bestrahlt, so wird, in Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens des Materials, der größte Teil des Lichtes entweder transmittiert, absorbiert oder mit der gleichen Wellenlänge gestreut (Rayleigh-Streuung). Für einen kleinen Teil der Photonen kommt es jedoch zu einer Energieübertragung zum Molekül/Festkörper oder von diesem auf das Photon. Dies äußert sich in einer Frequenz- bzw. Wellenlängenverschiebung im Spektrum der Streustrahlung. Wird Energie von dem Photon auf ein Molekül übertragen und dieses dadurch in einen höheren Schwingungszustand angeregt, spricht man von Stokes-Strahlung. Gibt ein angeregtes Molekül Energie an ein Photon ab, nennt man dies Anti-Stokes-Strahlung. Die Wellenlängendifferenz von Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung zur einstrahlenden Wellenlänge ist gleich, wenn es sich um die gleiche Molekülschwingung handelt. Aus der Differenz der Wellenlänge können Rückschlüsse auf die Art der Molekülschwingung und damit auch auf die Struktur gezogen werden. Damit

5.3 Elektrische Charakterisierung

Schwingungen ramanaktiv sind, muss sich die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle ändern. Im Festkörper werden durch Ramanspektroskopie Gitterschwingungen gemessen, welche charakteristisch für bestimmte Gitterstrukturen und auch Besetzung von Gitterplätzen sind [Smith2001].

Die Ramanspektroskopie wurde in dieser Arbeit ergänzend zur Röntgenbeugung für die Strukturuntersuchungen an den Einkristallen verwendet. Es kam ein Ramanmikroskop Bruker Senterra mit einem 536 nm Laser als Anregungsquelle zum Einsatz.

5.3 Elektrische Charakterisierung

Die elektrischen Messungen lieferten wichtige Kennwerte zur Bewertung der Eignung der Materialien für pyroelektrische Detektoren.

5.3.1 Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurden Dielektrizitätskonstante ϵ_r und dielektrischer Verlust $\tan\delta$ der Werkstoffe frequenz- und temperaturabhängig bestimmt. Die Messwerte lieferten damit Kennwerte zur Berechnung der Qualitätsfaktoren der Materialien. Durch die temperaturabhängigen Messungen können anhand von Anomalien im Spektrum die Temperaturbereiche der Phasenumwandlungen bestimmt werden. Zusammen mit den Methoden der Strukturaufklärung kann somit die Sequenz der Phasenumwandlungen bestimmt werden. Es lassen sich aus diesen Messungen ebenfalls Aussagen hinsichtlich maximaler Einsatz- und Bearbeitungstemperaturen während der Detektorfertigung gewinnen.

Die Messungen wurden mit einem Impedanzanalysator Agilent 4192 durchgeführt. Es kamen zwei elektronisch gesteuerte, temperierbare, abgeschirmte Messkammern zum Einsatz. In einer Messkammer war eine klassische Widerstandsheizung für Temperaturen bis 500°C verbaut, die zweite Messkammer enthielt ein Peltierelement für den Temperaturbereich zwischen -40°C bis +50°C. Um die Kondensation von Wasser bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, konnte diese Kammer mit trockenem Stickstoff gespült werden.

5.3.2 Ferroelektrische Eigenschaften

Durch die Messung der ferroelektrischen Hysteresen konnte die Koerzitivfeldstärke E_c der Materialien bestimmt werden. Weiterhin sind Alterungs- und auch Degradationseffekte anhand der Messungen erkennbar.

Die ferroelektrischen Hysteresen wurden mit einem aixxAct TF 2000 durchgeführt. Aufgrund der notwendigen hohen Spannungen wurde ein Hochspannungsverstärker zwischen Messgerät und Probe geschaltet.

5.3.3 Messung des pyroelektrischen Koeffizienten

Die Messung des pyroelektrischen Koeffizienten wurde mit Hilfe einer dynamischen Pyrostrommethode durchgeführt. Diese basiert auf den Arbeiten von [Garn1982, Sharp1982].

Die Probe wird dabei einer langsamen sinusförmigen Temperaturänderung unterworfen und der dabei entstehende Pyrostrom gemessen. Der Phasenunterschied zwischen Temperatur und Strom sollte bei idealen Pyroelektrika 90° betragen. Weicht der Phasenwinkel von 90° ab, so tragen andere Effekte wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit des pyroelektrischen Elements, zum gemessenen Strom bei. Durch Abweichung des Phasenwinkels lässt sich auch der tertiäre pyroelektrische Effekt bei ungleichmäßiger Erwärmung detektieren. Eine Verringerung der Frequenz der Temperaturänderung minimiert diesen Effekt.

Der Aufbau besteht aus einer geschirmten Kammer mit einem Peltierelement als Wärmequelle. Dieses wird über einen Funktionsgenerator und nachgeschalteten Verstärker zu sinusförmigen Temperaturänderungen angeregt. Durch Anlegen einer zusätzlichen Bias-Spannung lässt sich die mittlere Temperatur des verwendeten Peltierelements im Bereich von -20°C bis $+60^\circ\text{C}$ variieren und somit auch temperaturabhängige Messungen des Pyrokoeffizienten realisieren. Die Probe wird auf dem Peltierelement platziert, Elektroden auf Ober- und Unterseite kontaktiert und ein Thermoelement in der Nähe der Elektrode aufgesetzt. Während der Messung werden kontinuierlich Strom und Temperatur der Probe gemessen. Die Geräte sind jeweils mit einem Rechner verbunden. Eine eigens geschriebene Software kontrolliert, dokumentiert und wertet die Messung aus. Der pyroelektrische Strom errechnet sich nach:

$$p = \frac{I_p}{\omega T_p A'} \quad (29)$$

mit p – pyroelektrischer Koeffizient, I_p – Amplitude des Stroms, T_p – Amplitude der Temperatur, A – Fläche der Elektrode, ω – Kreisfrequenz.

5.3.4 Messung der piezoelektrischen Aktivität

Für pyroelektrische Detektoren stellt die Piezoelektrizität der verwendeten Materialien immer eine Störgröße dar, siehe auch 2.1.2. Die Charakterisierung beschränkte sich in dieser Arbeit auf die Dickenschwingung, in der Realität tragen hingegen auch transversale und Scherschwingungen zur Mikrophonie der Detektoren bei.

Der effektive piezoelektrische Ladungskoeffizient in Dickenrichtung $d_{33,eff}$ der Materialien wurde mit Hilfe eines Laser-Doppler-Vibrometers bestimmt. Dazu wurden die Proben mit einem sinusförmigen elektrischen Signal angeregt und die Auslenkung der Oberfläche mittels Vibrometer gemessen. Durch Ermittlung der Auslenkung in Abhängigkeit der Anregungsamplitude lässt sich $d_{33,eff}$ über

$$d_{33,eff} = \frac{s}{U'} \quad (30)$$

5.3 Elektrische Charakterisierung

mit s – Amplitude der Auslenkung und U – Amplitude des Anregungssignals, bestimmen.

5.4 Literaturverzeichnis

[Fultz2008] B. Fultz, J.M. Howe, Transmission electron microscopy and diffractometry of materials: With numerous exercises, 3rd ed., Springer, Berlin, Heidelberg [u.a.], 2008.

[Garn1982] L.E. Garn, E.J. Sharp, Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part I. Theory, Journal of Applied Physics 53 (1982) 8974–8979. <https://doi.org/10.1063/1.330454>.

[Goldstein2018] J. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, Springer, New York, NY, 2018.

[Schumann2004] H. Schumann, Metallographie, 14. bearb. u. erw. Aufl, John Wiley & Sons, 2004.

[Sharp1982] E.J. Sharp, L.E. Garn, Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part II. Experiment, Journal of Applied Physics 53 (1982) 8980–8987. <https://doi.org/10.1063/1.330455>.

[Smith2001] E. Smith, Modern Raman spectroscopy, Wiley VCH, 2001.

[Ul-Hamid2018] A. Ul-Hamid, A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy, Springer International Publishing; Imprint: Springer, Cham, 2018.

[Ye2000] Z.-G. Ye, M. Dong, Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals, Journal of Applied Physics 87 (2000) 2312–2319. <https://doi.org/10.1063/1.372180>.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei neue Materialklassen für pyroelektrische Infrarotdetektoren untersucht.

Für hochempfindliche Detektoren sind Einkristalle aus dem System PMN-PT und verwandten Systemen betrachtet worden. Im Rahmen der Arbeit konnten die Vorstellungen zu den Phasenumwandlungen im System PMN-PT konkretisiert und eine Methode zur Herstellung einkristalliner Kristalle entwickelt werden. Durch Wahl optimierter Zusammensetzungen der Einkristalle konnte die Problematik des hohen dielektrischen Verlustes und der niedrigen Phasenumwandlungstemperaturen überwunden werden. Rhomboedrische [111]-orientierte Kristalle des Systems PIN-PMN-PT zeigen außerordentlich gute Eigenschaften für die Nutzung in Infrarotdetektoren, mit Qualitätsfaktoren, welche sogar über den von TGS liegen. Die optimierten Kristalle ermöglichten es der Firma Infratec GmbH, Detektoren mit einer spezifischen Detektivität größer $1 * 10^9 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ zu fertigen. Dies entspricht einer Steigerung der Detektivität um den Faktor 3 im Vergleich zu herkömmlichen Lithiumtantalatdetektoren. Dabei konnte der Detektoraufbau und die Aufbau- und Verbindungstechnik grundlegend beibehalten werden.

Als problematisch stellt sich der notwendige Aufwand bei der Fertigung der Detektorelemente heraus. Während Lithiumtantalat als abgedünnter, vorgepolter Wafer hoher Qualität und Reproduzierbarkeit kommerziell von mehreren Anbietern erhältlich ist, ist dies bei PMN-PT-basierten Einkristallen nicht gegeben. Zwar existieren weltweit einige Firmen, welche solche Kristalle züchten, jedoch sind diese meist für piezoelektrische Anwendungen ausgelegt. Damit sind Zusammensetzung und Kristallorientierung für die pyroelektrische Anwendung nicht passend. Des Weiteren werden die Kristalle nicht stark genug abgedünnt angeboten. Im Verlauf der Arbeit hat sich gezeigt, dass aufgrund des geringeren Volumens des pyroelektrischen Marktes im Vergleich zum piezoelektrischen Markt die Fertigung der optimierten Einkristalle nicht so gut reproduzierbar ist wie gewünscht. Die Degradationserscheinungen durch das starke Abdünnen konnten durch die Ergebnisse dieser Arbeit eliminiert werden. Es sind in diesem Fall aber zusätzliche Arbeitsschritte notwendig, die wiederum die Kosten der Detektoren erhöhen.

Trotz allem wurde die Firma Infratec GmbH durch diese Entwicklung in die Lage versetzt, Detektoren dieser Bauart kommerziell anzubieten. Erste Muster sind bereits an Referenzkunden versandt worden. Die zu erwartende weitere Optimierung der Fertigungsprozesse stellt eine Verbesserung der Einkaufsmöglichkeiten für die Einkristalle in Aussicht. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung der Einkristalle ist mit weiteren Verbesserungen der Eigenschaften zu rechnen.

In einer zweiten Materialklasse wurden 0-3-Komposite aus ferroelektrischen Keramiken in einer PVDF-TrFE-Matrix untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Komposite mittels einfacher, preiswerter Fertigungsmethoden herstellbar sind. Ebenso wurde die Möglichkeit des Up-Scalings der Fertigung nachgewiesen. Durch Optimierung von Zusammensetzung und Polungsbedingungen konnten Komposite mit vielversprechenden Eigenschaften für preiswerte pyroelektrische Infrarotdetektoren gefertigt werden. Messungen an Detektoren mit diesen Kompositen zeigten spezifische Detektivitäten von bis zu $1 * 10^8 \frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$. Es wurde ebenfalls nachgewiesen, dass die Detektoren bei Schwingungen in Dickenrichtung einen deutlich geringeren Mikrophonieeffekt als Standarddetektoren zeigen. Trotz dieser guten Ergebnisse sind die Komposite noch nicht als Detektormaterial bei Infratec im Einsatz. Die notwendigen Änderungen in der Aufbau- und Verbindungstechnik, der niedrigen Curietemperatur der Polymermatrix und der daraus folgenden Entpolung geschuldet, sind momentan zu kostspielig.

Das Anwendungsgebiet der Komposite ist jedoch nicht auf pyroelektrische Detektoren beschränkt. Die ebenfalls im Verlauf dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur Optimierung der piezoelektrischen Eigenschaften öffnen ein deutlich größeres Anwendungsfeld. Insbesondere für die Anwendung im Bereich der Energieerzeugung für autonome Sensoren oder auch Aktoren könnten die entwickelten Komposite gut geeignet sein.

Liste weiterer Publikationen mit eigener Beteiligung:

Peer-Review Artikel

U.Aust, S.Benfer, M.Dietze, A.Rost, G.Tomandl; Development of microporous ceramic membranes in the system TiO₂/ZrO₂; Journal of Membrane Science 281, 463 (2006)

A. Lahmar, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni; Effects of rare earth manganites on structural, ferroelectric, and magnetic properties of BiFeO₃ thin films; Applied Physics Letters 94, 012903 (2009)

S. Habouti, A. Lahmar, M. Dietze, C. Solterbeck, V. Zaporojtchenko, M. Es-Souni; Substrate heterostructure effects on interface composition, microstructure development and functional properties of PZT thin films; Acta Materialia 57, 2328 (2009)

M. Es-Souni, Ma. Es-Souni, S. Habouti, N. Pfeiffer, A. Lahmar, M. Dietze, C-H. Solterbeck; Brookite Formation in TiO₂ - Ag Nanocomposites and Visible-light-Induced Templated Growth of Ag Nanostructures in TiO₂; Adv. Funct. Mater. 20, 377 (2010)

A. Lahmar, S. Habouti, C-H. Solterbeck, M. Dietze, and M. Es-Souni; Multiferroic properties of Bi_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃ thin film; Journal of Applied Physics 107, 024104 (2010)

A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C-H. Solterbeck, and M. Es-Souni; Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films, Solid State Ion. 202, 1 (2011)

M. Es-Souni, Ma. Es-Souni, and M. Dietze; A universal, template-free approach to Porous oxide and Polymer film processing; RSC Adv. 1, 579 (2011)

L. Luo, M. Dietze, Cl.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, and H. Luo; Orientation and phase transition dependence of the electrocaloric effect in 0.71PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.29PbTiO₃ single crystal; Appl. Phys. Lett. 101, 062907 (2012)

M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou, and M. Es-Souni; Structural, optical, and electrical properties of Nd-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃; Materials Chemistry Physics 134, 829 (2012)

K. R. Moonosawmy, H. Katzke, Ma. Es-Souni, M. Dietze, and M. Es-Souni; Mesoporous and Macroporous Brookite Thin Films Having a Large Thermal Stability Range; Langmuir 28, 6706 (2012)

F. I. Dar, S. Habouti, R. Minch, M. Dietze, and M. Es-Souni; Morphology control of 1D noble metal nano/heterostructures towards multi- functionality; J. Mater. Chem. 22, 8671 (2012)

J. Mani, H. Katzke, S. Habouti, K. R. Moonosawmy, M. Dietze, and M. Es-Souni; A template-free synthesis and structural characterization of hierarchically nano-structured lithium-titanium-oxide films; J. Mater. Chem. 22, 6632 (2012)

J. Mani, H. Sakeek, S. Habouti, M. Dietze, and M. Es-Souni; Macro-meso-porous TiO₂, ZnO and ZnO-TiO₂- composite thick films. Properties and application to photocatalysis; Catal. Sci. Technol. 2, 379 (2012)

K. R. Moonosawmy, Ma. Es-Souni, R. Minch, M. Dietze, and M. Es-Souni; Template-Assisted Generation Of Three-Dimensionally Branched Titania Nanotubes On A Substrate; *CrystEngComm* 14, 474 (2012)

L. Luo, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, H. Luo and M. Es-Souni; Tuning the functional properties of PMN-PT single crystals via doping and thermoelectrical treatments; *Journal of Applied Physics* 114, 224112 (2013)

M. Zannen, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou, M. Es-Souni; The erbiums amphoteric behavior effects on sodium bismuth titanate properties; *Ceramics International*, 40, 13461 (2014)

M. Zannen, M. Dietze, H. Khemakhem and M. Es-Souni; Ferroelectric (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ thin films showing photoluminescence properties; *Applied Physics A* 117, 1485 (2014)

M. Es-Souni, D. Schopf, C. Solterbeck and M. Dietze; Novel Approach to the Processing of Meso-Macroporous Thin Films of Graphite and in-situ Graphite-Noble Metal Nanocomposites; *RSC Adv.* 4, 17748 (2014)

S. El-Kacemi, H. Zazou, N. Oturan, M. Dietze, M. Hamdani, M. Es-Souni, M. A. Oturan; Nanostructured ZnO-TiO₂ thin film oxide as anode material in electrooxidation of organic pollutants. Application to the removal of dye Amido black 10B from water; *Environmental Science and Pollution Research* 24, 1442 (2017)

E. Wassel, Ma. Es-Souni, N. Berger, D. Schopf, M. Dietze, C.-H. Solterbeck and M. Es-Souni; Nanocomposite Films of Laponite/ PEG-Grafted Polymers and Polymer Brushes with Non-Fouling Properties; *Langmuir* 33, 6739 (2017)

K. El Maalam, M. Balli, S. Habouti, M. Dietze, M. Hamedoun, E. Hlil, M. Es-Souni, A. El Kenz, A. Benyoussef, O. Mounkachi; Composite (La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃/5CuO materials for magnetic refrigeration applications; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 449, 25 (2018)

E. Wassel, Ma. Es-Souni, A. Laghrissi, A. Roth, M. Dietze, M. Es-Souni; Scratch resistant non-fouling surfaces via grafting non-fouling polymers on the pore walls of supported porous oxide structures; *Materials & Design* 163, 107542 (2018)

E. Wassel, Ma. Es-Souni, A. Laghrissi, A. Roth, M. Dietze, M. Es-Souni; Data supporting polymerization of anti-fouling polymer brushes polymerized on the pore walls of porous aluminium and titanium oxides; *Data in Brief*, 103702 (2019)

E. Wassel, Ma. Es-Souni, M. Dietze, A. Laghrissi and M. Es-Souni; A Non-Fouling Multilayer Structure Based on LAPONITE®/PEG-Brushes showing high Stiffness and Hardness; *Progress in organic coatings* 132, 108 (2019)

Ma. Es-Souni, E. Wassel, M. Dietze, A. Laghrissi, F. Klöhn, T. Weyrich and M. Es-Souni; Processing of nanotubes on NiTi-shape memory alloys and their modification with photografted anti-adhesive polymer brushes. Towards smart implant surfaces; *Materials & Design* 182, 108031 (2019)

Konferenzbeiträge

Konferenzbeiträge

M. Dietze, M. Es-Souni; Thin film ceramic – polymer composites for pyroelectric applications; ICSD, Berchtesgarden, 2007 (Poster)

M. Dietze, A. Piorra, M. Es-Souni, Dielectric and Pyroelectric Properties of Thick and Thin Film of PZT/PVDF-TrFE Composites, 11. EMF, Bled – Slowenien, 2007 (Poster)

M. Dietze, E. Ringgaard, M. Es-Souni; Sintering and Poling Behavior of a new commercial PNN-PZT powder; 2. SMS, Kiel, 2007 (Poster)

M. Dietze, A. Piorra, M. Es-Souni; Preparation and Properties of 0-3-type PVDF-TrFE/PZT composites for pyroelectric applications; 2. SMS, Kiel, 2007 (Vortrag)

M. Dietze, M. Es-Souni; Screen-Printed PVDF-TrFE-PZT Composites; PACRIM7; Shanghai – China, 2007 (Vortrag)

M. Dietze, T. Tansel, S. Hoppe, N. Neumann, M. Es-Souni; Preparation and Properties of 0-3-type PVDF-TrFE/PNN-PZT composites for pyroelectric applications; 3. SMS, Kiel, 2009 (Poster)

M. Dietze, N. Neumann, M. Es-Souni; PMN-PT based single crystals for pyroelectric applications; 4. SMS, Agadir – Marokko, 2011 (Vortrag)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, nach Inhalt und Form selbständig verfasst habe. Weder diese Arbeit noch Teile dieser Arbeit haben in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile der Arbeit wurden veröffentlicht und als solche kenntlich gemacht. Die Ausarbeitung entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Ort, Datum

Matthias Dietze