

# **Ermüdung von $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ für unterschiedliche elektrische Belastungsformen**

vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der  
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor - Ingenieur**

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Ing. Nina Balke**

aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr. Jürgen Rödel

Korreferent: Prof. Dr. Heinz von Seggern

Tag der Einreichung: 06. Juni 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juli 2006

Darmstadt 2006

**D17**

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe in der Zeit von Juni 2003 bis Mai 2006 unter der Betreuung von Prof. Dr. Jürgen Rödel angefertigt.

# Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Jürgen Rödel für die Möglichkeit, bei ihm mit diesem Projekt zu promovieren, danken. Die Arbeit hat mir immer großen Spaß gemacht, was besonders an seinem Humor und seiner Führung der Arbeitsgruppe lag, wodurch er stets ein sehr gutes Arbeitsklima förderte.

Meinem Betreuer (mittlerweile Prof.) Doru Constantin Lupascu möchte ich sehr für die gemeinsame Zeit und für seine Hilfestellung in allen Lebenslagen danken. Ebenso möchte ich seinem "Nachfolger" Torsten Granzow danken, dass er mich ebenfalls hervorragend betreut hat.

Herrn Prof. Heinz von Seggern danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke Prof. Alexei Gruverman, Brian Rodriguez, Tom Blair and Jacquie Hanson von der North Carolina State University (NCSU, Raleigh, USA) für die hervorragende Kooperation und die Hilfe bei der Durchführung der PFM-Messungen. Ich hatte dank ihnen eine tolle Zeit in den USA, die ich nicht vergessen werde.

Einen ganz besonderen Dank gilt natürlich der Arbeitsgruppe NAW. Unter ihnen möchte ich speziell Sergio Lucato, Cyril Verdier, Susan Galal Yousef, Jens Eichler, Ilona Westram, Jean-Baptiste Ollagnier, Thorsten Schlegel, Klaus Seifert, Lotta Gaab und Alain Kounga für die tolle Arbeitsatmosphäre danken. Ich bedanke mich besonders bei meiner Bürokollegin Johanna Wallot, weil sie mich immer ertragen musste. Ich danke auch Roswitha Geier und Gila Völzke für die Hilfe bei der Erledigung sämtlichen Papierkrams. Emil Aulbach und Herbert Hebermehl danke ich

für die tatkräftige Hilfe bei allen Fragen rund um Probenpräparation und Messkonstruktionen.

Ich danke ebenso vielen anderen Leuten aus dem Institut der Materialwissenschaft für alle willkommenen und nötigen Ablenkungen von der Arbeit durch Kaffeepausen oder Gespräche: Paul Erhart, Arne Fleissner, Jean-Christophe Jaud, Verena Liebau, Johannes Luschitz, Kristin Schönau, Christopher Siol, Ralf Theissmann und wen ich sonst noch vergessen habe.

Ich danke den zahlreichen Hiwis für die Hilfe bei vielen ungeliebten Arbeiten, unter ihnen besonders Jonathan Schäfer, Stefan Calutu, Peter Agoston und Thorsten Leist.

Außer Konkurrenz danke ich meinen Eltern, ohne die das Studium nicht möglich gewesen wäre.

DANKE!

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie und Literaturüberblick</b>	<b>3</b>
2.1 Piezoelektrizität und Ferroelektrizität . . . . .	3
2.2 Ferroelektrische Materialien . . . . .	6
2.3 Defektchemie für PZT . . . . .	10
2.3.1 Einflüsse der Dotierung auf Materialeigenschaften . . . . .	13
2.4 Elektrische Ermüdung . . . . .	14
2.4.1 Allgemein . . . . .	15
2.4.2 Charakteristika und makroskopische Beschreibung . . . . .	16
2.4.3 Einflussgrößen auf bipolare Ermüdung . . . . .	19
2.4.4 Modelle der bipolaren Ermüdung . . . . .	25
2.4.5 Einflussgrößen auf unipolare Ermüdung . . . . .	34
2.4.6 Modelle der unipolaren Ermüdung . . . . .	36
2.4.7 Sesquipolare Ermüdung . . . . .	36
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1 Probenbeschreibung . . . . .	37
3.2 Messablauf . . . . .	40
3.2.1 Zyklisierung . . . . .	40
3.2.2 Polarisierung und Dehnung . . . . .	41
3.2.3 Dielektrische und piezoelektrische Konstante . . . . .	42
3.2.4 Piezokraftmikroskopie (PFM) . . . . .	46
3.3 Ermüdungsparameter . . . . .	52

---

<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>55</b>
4.1	Charakterisierung der unermüdeten Materialien . . . . .	55
4.1.1	PIC151 . . . . .	56
4.1.2	Selten-Erd-dotiertes PZT . . . . .	58
4.2	Änderung des Probenverhaltens unter Gleichfeldbelastung . . . . .	62
4.2.1	Experimentelles . . . . .	63
4.2.2	Ergebnisse . . . . .	64
4.3	Unipolare Ermüdung . . . . .	69
4.3.1	Experimentelles . . . . .	69
4.3.2	Ergebnisse . . . . .	70
4.4	Sesquipolare Ermüdung . . . . .	73
4.4.1	Experimentelles . . . . .	74
4.4.2	Ergebnisse . . . . .	76
4.5	Bipolare Ermüdung . . . . .	84
4.5.1	Experimentelles . . . . .	85
4.5.2	Ergebnisse der PIC151-Proben . . . . .	86
4.5.3	Ergebnisse der Selten-Erd-dotierten Proben . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>111</b>
5.1	Ermüdung ohne Domänenschalten: Ladungsträgertrennung . . . . .	111
5.2	Bipolare Ermüdung . . . . .	128
5.2.1	Mechanische Degradation und Grenzflächenphänomene . . . . .	129
5.2.2	Domänenklemmung . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>141</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>152</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>155</b>

# 1 Einleitung

Die Entdeckung der Ferroelektrizität des Rochelle-Salzes 1921 führte zu der intensiven Untersuchung von ferroelektrischen Materialien seit den 40er Jahren und es eröffnen sich immer neue Anwendungsgebiete für diese Materialklasse. Aufgrund ihrer vielfältigen Materialeigenschaften finden sie Anwendung in der Aktuatorik, Sensorik, bei Ultraschallmotoren oder ferroelektrischen Speichern (Ferroelectric Random Access Memories). Für Aktuatoren nutzt man den piezoelektrischen Effekt aus, und es werden hauptsächlich Massivwerkstoffe eingesetzt, die mit unipolaren elektrischen Signalen angesteuert werden. Im Vergleich dazu werden bei den ferroelektrischen Speichern hauptsächlich dünne Filme eingesetzt, bei denen die zwei unterschiedlichen Polarisationszustände  $+P_r$  und  $-P_r$  als Informationsträger genutzt werden. Um den einen Polarisationszustand in den anderen zu überführen, müssen bipolare elektrische Signale verwendet werden.

Die Langzeitstabilität von ferroelektrischen Bauteilen ist ein wichtiges Einsatzkriterium für die unterschiedlichen Anwendungen. Die wichtigsten Phänomene, die die Langzeitstabilität beeinflussen, sind Alterung und Ermüdung. Alterung ist die zeitliche Änderung der Materialeigenschaften, und Ermüdung ist die Änderung der Materialeigenschaften aufgrund von zyklischer elektrischer Belastung. Als Ermüdung wird auch oft der Vorgang des Anlegens von zyklischen Feldern bezeichnet. Trotz intensiver Untersuchungen dieser Phänomene sind die genauen Ursachen und Mechanismen nur teilweise verstanden.

Obwohl die unipolare Ansteuerung von großem Interesse für die Industrie, zum Beispiel die Automobilindustrie, ist, wird die elektrische Ermüdung mit unipolaren Signalen in der Fachliteratur kaum untersucht und diskutiert. Ähnliches gilt für die bipolare Ermüdung von Massivwerkstoffen, die im Gegensatz zur bipolaren Ermüdung von dünnen Filmen weitaus weniger untersucht wurde.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der elektrischen Ermüdung des Systems  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT), welches in den oben genannten Anwendungsgebieten das am häufigsten eingesetzte System ist. PZT-Keramiken werden unipolar und bipolar ermüdet, und die Veränderungen der typischen ferroelektrischen Materialparameter werden gemessen, um daraus auf die Mechanismen zu schließen, die für die Ermüdung verantwortlich sind. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien und verschieden dotierter Proben. Zusätzlich wird eine dritte Form eines elektrischen Signals eingeführt. Dieses wird als sesquipolares Signal bezeichnet (sesqui = 1,5 auf lateinisch) und beschreibt eine Belastung zwischen der reinen unipolaren und der bipolaren Belastung. Diese Ansteuerung ist besonders attraktiv für die Aktuatoranwendungen, weil durch eine sesquipolare Ansteuerung die erreichbare Dehnung des Werkstoffs im Vergleich zu einer unipolaren Ansteuerung erhöht wird. Die Ermüdung unter sesquipolaren Signalen ist bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben.



## 2 Theorie und Literaturüberblick

Im Folgenden soll kurz auf die Theorie von ferroelektrischen Materialien eingegangen werden, die im Detail in verschiedenen Büchern nachgelesen werden kann [1, 2, 3, 4]. Außerdem wird ein Überblick über die Literatur auf dem Gebiet der elektrischen Ermüdung gegeben.

### 2.1 Piezoelektrizität und Ferroelektrizität

Die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  ist allgemein durch die Dichte freier Ladungsträger in einem Material  $\rho_{frei}$  mit der 1. Maxwell'schen Gleichung definiert (Gauß'sches Gesetz):

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{frei} \quad (2.1)$$

An Ober- oder Grenzflächen wird diese Gleichung zu

$$\vec{D} \cdot \vec{n} = \sigma_{frei} \quad (2.2)$$

mit  $\vec{n}$  als Normalenvektor auf die Ober- bzw. Grenzfläche und  $\sigma_{frei}$  als Ladungsdichte freier Ladungsträger auf einem Kondensator. Die freien Ladungsträger erzeugen im Vakuum ein elektrisches Feld  $\vec{E}$ , das über die Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  mit der

dielektrischen Verschiebung verknüpft ist:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.3)$$

Befindet sich ein dielektrisches Material in dem Kondensator, so werden Ladungsschwerpunkte in dem Dielektrikum relativ zueinander verschoben und das Material wird polarisiert. Die Polarisation  $\vec{P}$  wird zu der dielektrischen Verschiebung, die sich in einem Kondensator ohne dielektrisches Material einstellt, addiert, um die totale dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  zu beschreiben. Zur Vereinfachung sind die folgenden Gleichungen in Indexschreibweise angegeben:

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (2.4)$$

Im Falle eines linearen Dielektrikums ist die Polarisation selbst dem elektrischen Feld proportional  $P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j$ . Zusammen mit Gleichung 2.4 wird daraus:

$$D_i = \varepsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.5)$$

$\chi_{ij}$  die dielektrische Suszeptibilität und beschreibt die makroskopische Polarisierbarkeit des Materials und  $\varepsilon_{ij}$  ist die relative Permittivität und wird auch dielektrische Konstante genannt. Bei der induzierten Polarisation unterscheidet man zwischen Elektronen-, Ionen-, Orientierungs- und Raumladungspolarisation. Bei der Elektronenpolarisation wird die Ladungswolke der Elektronen gegenüber dem positiven Atomkern durch das elektrische Feld verschoben. Wird die Lage von Ionen in ionischen Kristallen, wie z. B. NaCl, verschoben, so spricht man von der Ionenpolarisation. Bei der Orientierungspolarisation werden bereits vorhandene Dipole im Material ausgerichtet, und die Raumladungspolarisation tritt auf, wenn im Material räumlich begrenzte Bereiche existieren, in denen freie Ladungsträger durch ein äußeres elektrisches Feld getrennt werden können. Um eine Verwechslung in späteren Teilen dieser Arbeit vorzubeugen, wird diese Begrifflichkeit der Raumladungspolarisation im Folgenden nicht weiter verwendet.

Wird ein elektrisches Feld an ein Material angelegt, tritt immer Elektrostriktion auf. Bei der Elektrostriktion dehnt sich das Material aus, wenn ein elektrisches Feld

angelegt wird, wobei die Dehnung proportional zum Quadrat des angelegten Feldes ist.

$$S_{kl} = M_{ijkl} E_i E_j = Q_{ijkl} P_i P_j, \quad (2.6)$$

hierbei sind  $M_{ijkl}$  und  $Q_{ijkl}$  die Elektrostriktionskoeffizienten, die über die dielektrische Suszeptibilität verknüpft sind. Die Ursache der Elektrostriktion ist die räumliche Verschiebung von Ladungsschwerpunkten und tritt somit in allen Materialien unabhängig von der Kristallstruktur oder dem Aggregatzustand auf. Im Allgemeinen ist sie aber nur in isolierenden Werkstoffen beobachtbar, da in Leitern die elektrischen Felder durch freie Ladungsträger abgeschirmt werden.

Abhängig von der Kristallstruktur unterscheidet man zentrosymmetrische und nicht-zentrosymmetrische Kristalle. Letztere haben die Eigenschaft, dass eine Polarisationsänderung auch mit einer mechanischen Spannung  $\vec{\sigma}$  erzeugt werden kann (gilt nicht für die Punktgruppe (432)). Diese Eigenschaft nennt man Piezoelektrizität und wird mit  $P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$  beschrieben.  $(d)_{ijk}$  wird als piezoelektrischer Tensor bezeichnet und ist ein Tensor dritter Stufe. Oft wird dieser auch in einer reduzierten Tensorschreibweise mit nur zwei Indizes angegeben [5]. Damit ergibt sich für die dielektrische Verschiebung als Funktion des elektrischen Feldes und der mechanischen Spannung:

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + d_{ikl} \sigma_{kl} \quad (2.7)$$

Der inverse piezoelektrische Effekt beschreibt die Dehnung  $S$  eines piezoelektrischen Werkstoffs als Antwort auf ein angelegtes elektrisches Feld  $E$ .

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (2.8)$$

Eine Untergruppe der Piezoelektrika sind die Pyroelektrika. Bei diesen kann sich aufgrund von kristallographischen Umwandlungen eine spontane Polarisierung  $P = P_s$  bilden, die nicht durch ein angelegtes elektrisches Feld getrieben wird. Insgesamt gibt es 10 Kristallklassen, die pyroelektrisch sind. Für diesen Fall können auch große

Ladungsverschiebungen  $\Delta\sigma$  ohne angelegtes elektrisches Feld, zum Beispiel bei Temperaturänderungen auftreten. In den meisten Fällen sinkt die spontane Polarisierung mit steigender Temperatur, und es gibt die sogenannte Curietemperatur  $T_c$ , oberhalb derer keine spontane Polarisierung mehr auftritt. Bei ferroelektrischen Materialien, die eine Untergruppe der Pyroelektrika darstellen, kann man die Richtung der spontanen Polarisierung durch ein äußeres elektrisches Feld umorientieren. In Ferroelektrika können Bereiche mit verschiedenen Orientierungen der Polarisierung nebeneinander vorliegen. Einen solchen Bereich einheitlicher Polarisationsrichtung bezeichnet man als ferroelektrische Domäne. Durch angelegte elektrische Felder können die Grenzen zwischen diesen Domänen, die Domänenwände, verschoben werden und verschiedene Polarisationsgrade eingestellt werden. Dies führt zur sogenannten ferroelektrischen Polarisationshysterese  $P(E)$ . Wie leicht einzusehen ist, kann der lineare Zusammenhang zwischen Polarisierung und elektrischem Feld in diesem Fall nicht aufrecht erhalten werden. Gleiches gilt für den Zusammenhang zwischen Dehnung und elektrischem Feld. Die piezoelektrische und dielektrische Konstante sind in diesem Fall feldabhängig und zeigen ebenfalls ein hysteretisches Verhalten. Die Details des ferroelektrischen Verhaltens werden im Folgenden am Beispiel von Ferroelektrika mit Perowskitstruktur vorgestellt.

## 2.2 Ferroelektrische Materialien

Kristalle mit einer Perowskitstruktur mit der allgemeinen Bezeichnung  $ABO_3$  stellen eine wichtige Klasse im Bereich der ferroelektrischen Materialien dar. Die kubische und tetragonale Kristallstruktur von Perowskiten sind in Abbildung 2.1 gezeigt.

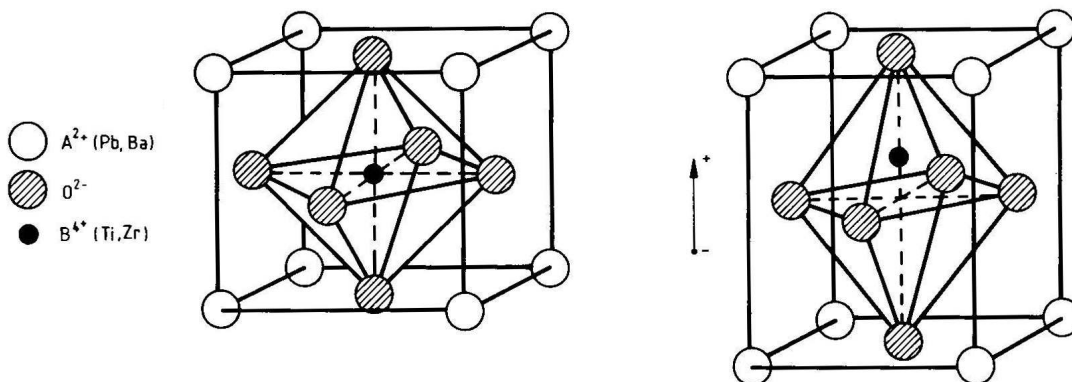
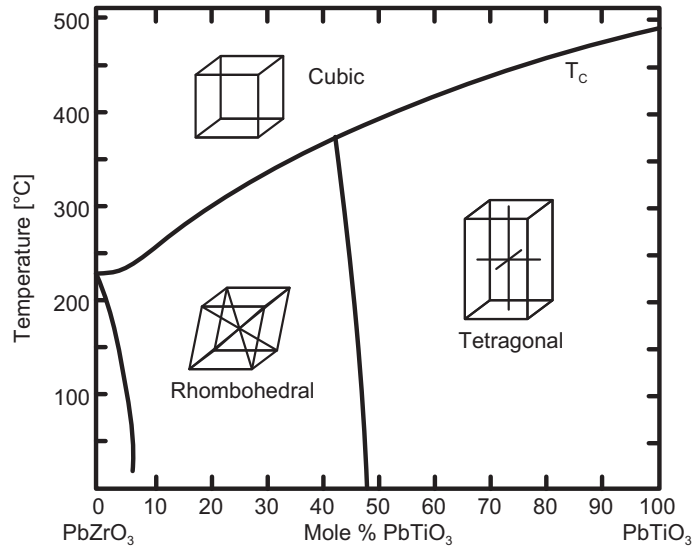


Abbildung 2.1: Kubische (links) und tetragonale (rechts) Perowskitstruktur.

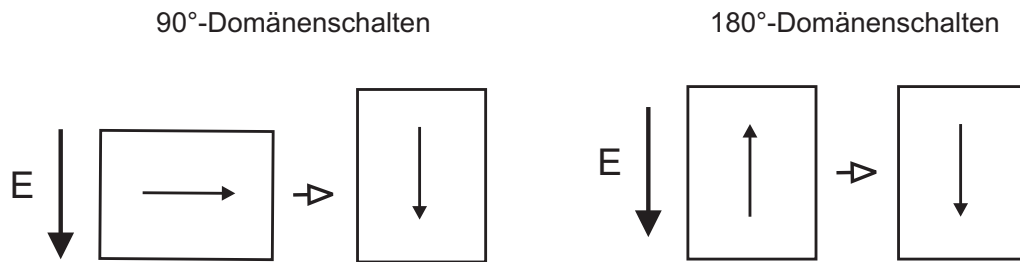
Typische ferroelektrische Materialien mit Perowskitstruktur sind  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{PbTiO}_3$ . Besonders die Mischkristalle von  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  (PZT) haben in der Anwendung eine besondere Bedeutung und stellen eine wichtige Materialklasse dar. Das Phasendiagramm von PZT ist in Abbildung 2.2 gezeigt.



**Abbildung 2.2:** Phasendiagramm des Systems  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  [4].

Oberhalb der Curie-Temperatur  $T_c$ , die von der genauen Zusammensetzung abhängt, ist der Kristall kubisch, und es tritt keine Piezo- oder Ferroelektrizität auf. Diese Phase wird auch als paraelektrische Phase bezeichnet. Unterhalb von  $T_c$  kommt es zu einer Phasenumwandlung in eine ferroelektrische Phase. Je nach Zusammensetzung ist die Struktur in dieser Phase rhomboedrisch oder tetragonal. Im Falle der tetragonalen Einheitszelle, wie sie in Abbildung 2.1 rechts gezeigt ist, kommt es zur Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Ionen gegeneinander bei Temperaturen unterhalb  $T_c$ , und es bildet sich die spontane Polarisation entlang der  $[001]$ -Richtung. In Abbildung 2.1 ist dies durch die Verschiebung des Zr- oder Ti-Ions dargestellt. Ausgehend von einer ideal kubischen Struktur gibt es sechs äquivalente Orientierungen für die spontane Polarisation beim Phasenübergang in die tetragonale Phase. Die verschiedenen Polarisationsrichtungen bilden Winkel von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  zueinander. Die Richtung der spontanen Polarisation kann durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden. Verändert man durch ein von außen angelegtes Feld die Polarisationsrichtung um  $90^\circ$  oder  $180^\circ$ , wie es in Abbildung 2.3 gezeigt ist, so spricht man von einem  $90^\circ$ - oder  $180^\circ$ -Schalten.

In der rhomboedrischen Kristallstruktur bildet sich die spontane Polarisation entlang

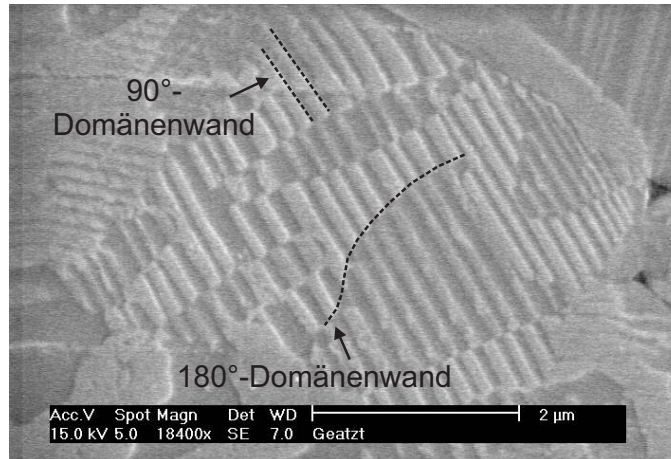


**Abbildung 2.3:** 90°- und 180°-Domänenschalten.

der  $[111]$ -Richtung aus, und es gibt acht äquivalente Richtungen, deren Orientierungen Winkel von  $180^\circ$ ,  $109^\circ$  oder  $71^\circ$  zueinander bilden. Die Grenze zwischen der tetragonalen und der rhomboedrischen Phase ( $\approx 48\%$   $\text{PbTiO}_3$ ) ist die morphotrope Phasengrenze (MPB). Die besondere Bedeutung von Zusammensetzungen nahe der MPB resultieren aus den erhöhten dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften aufgrund der Kopplung zweier äquivalenter Zustände, hier die tetragonale und die rhomboedrische Phase. Dies erlaubt eine optimierte Ausrichtung der Gesamtpolarisation der Probe beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Ist der Kristall nicht optimal bezüglich der Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet, d. h. zeigt die  $[001]$ - oder  $[111]$ -Richtung nicht entlang  $\vec{E}$ , so bildet sich die Polarisation in eine Richtung aus, die den kleinsten Winkel zu  $\vec{E}$  bildet. Aufgrund der insgesamt 14 äquivalenten Richtungen, die von der Polarisation eingenommen werden können, können die Polarisationsvektoren besser ausgerichtet werden, als nur mit 6 bzw. 8 Richtungen alleine.

Wie schon erwähnt treten in ferroelektrischen Materialien Domänen auf. Die Größe der Domänen wird durch die mit ihrer Größe zunehmende elektrostatische Energie und mechanischen Spannungsfehlpassungen zu anderen Domänen begrenzt. Die elektrostatische Energie wird dabei durch das elektrische Feld in den Domänen bestimmt, welches mit der Polarisation durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte einhergeht. In Abbildung 2.4 sind die Domänen in einem PZT-Korn gezeigt. Die Domänen wurden durch Ätzen der Keramik mit einer Mischung aus HCl und HF sichtbar gemacht.

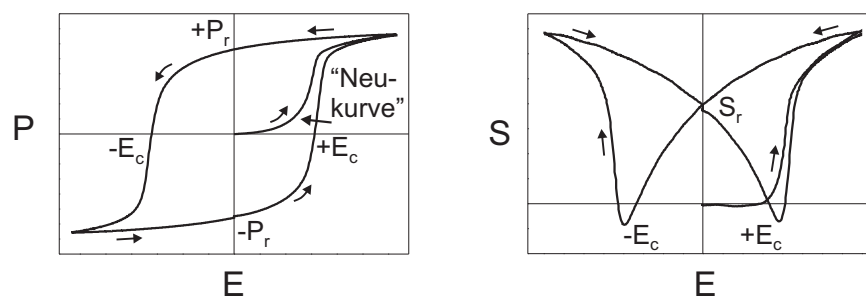
Man erkennt auf dem Bild 90°- und 180°-Domänenwände. Bei einer 90°-Domänenwand sind die Polarisationsvektoren von benachbarten Domänen um  $90^\circ$  zueinander gedreht, und bei einer 180°-Domänenwand liegen die Polarisationsvektoren benachbarter Domänen antiparallel zueinander. Die 90°-Domänen treten typischerweise in einem Streifenmuster auf, wie es in Abbildung 2.4 zu sehen ist.



**Abbildung 2.4:** Ferroelektrische Domänen in einem PZT-Korn (ungepolte Probe).

Die Gleichungen 2.5 und 2.8 gelten nur für kleine elektrische Felder, da die dielektrische und piezoelektrische Konstante von dem Polarisationszustand des Materials abhängt. Daraus resultiert das charakteristische hysteretische Verhalten der Dehnung und der Polarisation als Funktion des angelegten elektrischen Feldes für ferroelektrische Materialien (siehe Abbildung 2.5).

Die Orientierungen der Körner und der Domänen sind nach der Herstellung einer ferroelektrischen Keramik statistisch verteilt, und die makroskopische Gesamtpolarisation und Dehnung sind Null. Legt man das erste Mal ein elektrisches Feld an eine ferroelektrische Keramik an, so durchfährt man die so genannte Neukurve und richtet mit steigendem Feld die Domänen im Material in Richtung des Feldes aus. Das Ausrichten von Domänen erfolgt durch die Bewegung von Domänenwänden, so dass Domänen, die eine günstige Orientierung bezüglich des angelegten Feldes haben, auf Kosten anderer Domänen, die nicht günstig orientiert sind, wachsen. Bei hohen Fel-



**Abbildung 2.5:** Ferroelektrische Hysteresen  $P(E)$  und  $S(E)$ .

dern erreicht man eine Sättigungspolarisation. Bei Wegnahme des Feldes bleibt die Mehrzahl der Domänen ausgerichtet, während ein geringer Teil der Domänen zurückklappt, so dass bei  $E = 0$  eine remanente Polarisation  $P_r$  und eine entsprechende remanente Dehnung zurückbleibt. Wird ein elektrisches Feld in die entgegengesetzte Richtung angelegt, so wird die Polarisation abgesenkt, bis bei der negativen Koerzitivfeldstärke  $-E_c$  die Domänen umschalten und sich das Vorzeichen der Polarisation ändert. Die Polarisationsumkehr kann man sich durch Nukleation von neuen Domänen oder durch das Wachstum von den Domänenbereichen, die bereits in die richtige Richtung ausgerichtet sind (residual domains), vorstellen. Im ersten Fall läuft das Schalten der Polarisation in drei Schritten ab [6]. Erst findet die Bildung von neuen Domänen statt, die dann durch die Probe wachsen, bevor eine Seitwärtsbewegung der Domänenwände stattfindet. Bei hohen negativen Feldern erreicht man wieder eine Sättigungspolarisation. Ein erneutes Anlegen eines positiven Feldes führt letztendlich zu einer geschlossenen P(E)-Hysterese. Die dazugehörige Dehnungshysterese ist schmetterlingsförmig und hat bei den Koerzitivfeldstärken ihr Minimum.

Die Mechanismen, die zur makroskopischen Polarisation und Dehnung beitragen, werden in intrinsische und extrinsische Beiträge eingeteilt. Die intrinsischen Beiträge stammen aus den Längenänderungen der Einheitszellen durch ein angelegtes elektrisches Feld, wohingegen die Beiträge von  $180^\circ$ - oder Nicht- $180^\circ$ -Domänenschalten als extrinsischer Effekt bezeichnet werden.

## 2.3 Defektchemie für PZT

Die Dotierung von PZT ist ein wichtiges Mittel zum Einstellen bestimmter Materialeigenschaften. Durch die Veränderung der Defektchemie des Materials wird jedoch auch sein Langzeitverhalten in der Anwendung verändert. Der Einfluss von Defekten auf die elektrische Ermüdung wurde intensiv untersucht, jedoch sind die genauen Mechanismen unklar. Um sich ein Bild von den Defekten in PZT machen zu können, muss man sich mit der Defektchemie befassen.

In Kristallen gibt es verschiedene Arten von Punktdefekten: Leerstellen, Zwischengitteratome, substituierte Atome und Elektronen bzw. Löcher, die alle durch die Kröger-Vink-Notation beschrieben werden können. Die zwei wichtigsten strukturellen Fehlorderungen sind die Schottky- und Frenkel-Fehlordnung. Man spricht von



Schottky-Fehlordnung, wenn im Gitter Leerstellen vorhanden sind und von Frenkel-Fehlordnung, wenn ein Gitteratom von seinem regulären Gitterplatz ausgebaut und interstitiell im Kristallgitter wieder eingebaut wird. Frenkel-Fehlordnungen treten im Allgemeinen nicht in PZT auf, weil das Ti-Ion aufgrund seiner Ionengröße das einzige Ion ist, welches interstitiell im Gitter eingebaut werden könnte. Dies ist aber energetisch sehr ungünstig, weil die Lage des Ions stark durch den umgebenden Sauerstoffoktaeder fixiert ist.

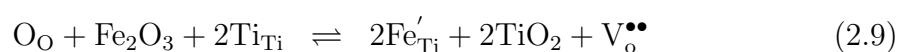
Die Defektgleichgewichte in undotiertem PZT lassen sich mit vier intrinsischen Defekt-Reaktionsgleichungen beschreiben: Schottky-Gleichgewicht, Gasphasen-Gleichgewicht, Ionisations-Gleichgewicht und elektronisches Gleichgewicht. Die vier Gleichgewichtsreaktionen sind in Tabelle 2.1 angegeben. Zusätzlich zu diesen Gleichgewichten muss auch immer die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt sein.

Gleichgewichtsreaktion	Art
$O_o + Pb_{Pb} \rightleftharpoons V_o^{\bullet\bullet} + V_{Pb}'' + PbO$	Schottky
$\frac{1}{2}O_2(g) + V_o^{\bullet\bullet} + 2e' \rightleftharpoons O_o$	Gasphase
$V_{Pb}'' \rightleftharpoons V_{Pb}' + e' , \text{ etc.}$	Ionisation
$e' + h^{\bullet} \rightleftharpoons \text{nil}$	Elektronisch

**Tabelle 2.1:** Intrinsische Defektgleichgewichte in undotiertem PZT.

Die Schottky-Fehlordnung spielt in PZT aufgrund der Flüchtigkeit von PbO eine große Rolle und muss bei der Herstellung von PZT beachtet werden.

Durch eine geeignete Wahl der Dotierungselemente kann die Anzahl der Defekte erheblich verändert werden. Dabei ergeben sich weitere chemische Gleichgewichte, die als extrinsische Gleichgewichte bezeichnet werden. Bei einer Dotierung wird ein Element durch ein anderes mit einer anderen chemischen Wertigkeit ersetzt, und man unterscheidet zwischen einer Akzeptor- und Donatordotierung. Man spricht auch von harten und weichen Dotierungen.  $Fe^{3+}$  ist ein typisches Akzeptor-Ion und wird aufgrund seines Ionenradius auf einem  $Zr^{4+}$ - oder  $Ti^{4+}$ -Platz eingebaut. Der Einfachheit halber ist hier nur der Einbau auf einen Ti-Platz gezeigt:

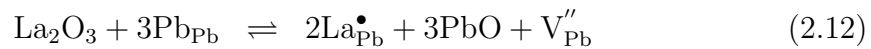
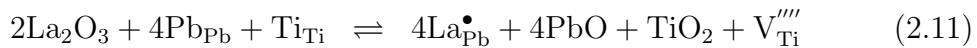


Die überschüssige Ladung wird durch Sauerstoffleerstellen  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  kompensiert, wobei auf zwei eingebaute Eisenionen eine Sauerstoffleerstelle kommt. Man kann also über eine hohe Konzentration an Akzeptorionen die Konzentration der Sauerstoffleerstellen einstellen. Die Akzeptorionen können mit den Sauerstoffleerstellen Defektdipole bilden, die sich unter einem elektrischen Feld ausrichten können. Diesen Defektdipolen spricht man eine große Rolle im Bereich der Alterung und der elektrischen Ermüdung zu [7].

Eine typische Donatordotierung für PZT ist der Einbau von  $\text{La}^{3+}$  oder  $\text{Gd}^{3+}$ . Aufgrund der Ionenradiengröße von 116 pm ersetzen diese Ionen die Blei-Ionen mit einem Ionenradius von  $r = 119$  pm. Bei der Donatordotierung gibt es zwei Möglichkeiten der Ladungskompensation. Die erste ist die der Kompensation durch freie Elektronen, die vorwiegend bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auftritt (Gasphasengleichgewicht zur linken Seite verschoben).



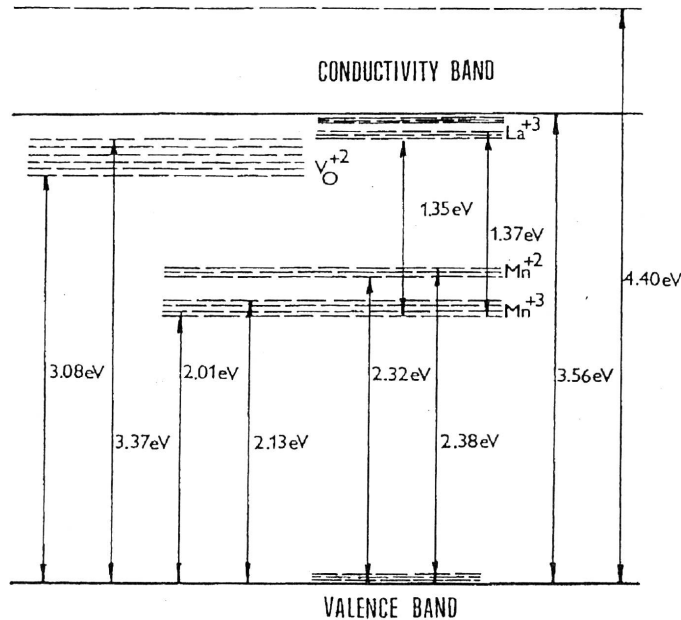
Die zweite ist die der Kompensation durch Metalleerstellen  $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$  und  $V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$  bei hohen  $p(\text{O}_2)$ , wie sie in Defektgleichung (2.11) und (2.12) gezeigt sind.



Neben der bereits erwähnten extrinsischen Akzeptordotierung kommt häufig auch eine intrinsische Akzeptordotierung in ansonsten undotierten Keramiken vor. Diese Dotierung stammt von Verunreinigungen, die bei der Herstellung ins Material gelangen. Hierbei entsteht meist eine Akzeptorverunreinigung, weil die in der Natur häufigen Verunreinigungselemente überwiegend von niedriger Valenz sind und somit nach Einbau auf einem regulärem Gitterplatz relativ zum Gitter negativ geladen sind.

Die verschiedenen Defekte können Energieniveaus in der Bandlücke bilden. Dadurch kann der Transportmechanismus von elektronischen Ladungsträgern im Material

und das Ladungsträgerinjektionsverhalten von der Elektrode in das Material verändert werden. Arbeiten zu diesem Thema wurden zum Beispiel von Raymond und Smyth [8], Prisedsky et al. [9], Warren et al. [10] oder Robels et al. [11, 12] durchgeführt. Ein Vorschlag der Bandstruktur für dotiertes PZT mit einigen möglichen Defektniveaus ist in Abbildung 2.6 gezeigt [13].



**Abbildung 2.6:** Bandstruktur für  $\text{PbZr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3 + 0,015 \text{MnO}_2 + y \text{LaO}_{1,5}$  mit  $y \in \{0;0,045\}$  [13].

### 2.3.1 Einflüsse der Dotierung auf Materialeigenschaften

Die erhöhte piezoelektrische Aktivität eines ferroelektrischen Materials nahe der morphotropen Phasengrenze kann durch Veränderung der Curietemperatur beeinflusst werden [14]. Mit sinkendem  $T_c$  steigt die piezo- und dielektrische Konstante bei Raumtemperatur. Modifiziert man die Keramik zum Beispiel durch Dotierung so, dass  $T_c$  möglichst tief liegt, so erhält man eine "weiche" Keramik. Die Nachteile sind stark temperaturabhängige Materialeigenschaften und weniger Stabilität der Polarisation. Außerdem führt eine weiche Dotierung zu einem niedrigen  $E_c$ . Das Einsatzgebiet solcher Materialien liegt im Bereich der Aktuatorik. "Harte" Keramiken mit einer hohen Curietemperatur zeigen weniger starkes hysteretisches Verhalten, jedoch haben sie geringere piezo- und dielektrische Konstanten. Allgemein wird  $E_c$  erhöht, und die hart dotierten Materialien haben eine hohe mechanische Schwinggüte. Sie werden deswegen oft im Ultraschallbereich eingesetzt. Takahashi fand heraus,

dass eine harte Dotierung mehr Raumladungen im Material verursacht als eine weiche Dotierung [15, 16]. Die inneren Felder, die dadurch aufgebaut werden, behindern die Domänenbewegung, wodurch beispielsweise die Erhöhung von  $E_c$  bei einer harten Dotierung erklärt werden kann. Das Polen solch harter Keramiken ist schwierig und meist nur bei hohen Temperaturen möglich, wenn der Widerstand der Probe abgesenkt wird und sich die Raumladungen leichter bewegen können.

Hagimura und Uchino untersuchten die unipolar gemessene Dehnung für unterschiedlich dotierte  $(\text{Pb}_{0,73}\text{Ba}_{0,27})(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ -Keramiken [17]. Durch das Einbringen von Donatordotierungen mit hohen Valenzen auf den B-Platz der Perowskitstruktur  $\text{ABO}_3$  (z. B.  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) wurde die unipolar erreichbare Dehnung im Vergleich zur undotierten Keramik fast verdoppelt. Gleichzeitig wurde das hysteretische Verhalten verringert. Das hysteretische Verhalten wurde durch die Öffnung der unipolaren Dehnungshysterese bei der Hälfte des maximal angelegten elektrischen Feldes charakterisiert. Eine Akzeptordotierung mit Ionen niedriger Valenzen verringert die Dehnung und erhöht das hysteretische Verhalten und die Koerzitivfeldstärke. Hoffmann et al. zeigten, dass mit unterschiedlicher La-Dotierung in PZT Keramiken unterschiedlicher Zusammensetzung die Korn- und die Domänengröße beeinflusst werden können [18]. Diese hängen über  $d \propto g^{1/2}$  zusammen, wobei  $d$  die Domänen- und  $g$  die Korngröße ist. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die Koerzitivfeldstärken und die erreichbaren Dehnungen. Hoffmann et al. zeigten auch, dass das mikroskopische Dehnungsverhalten, das mittels Röntgenmessungen unter einem elektrischen Feld bestimmt wurde, und das makroskopische Dehnungsverhalten sich ähnlich bezüglich des Einflusses der Dotierung verhalten. Die Koerzitivfeldstärke ist für feinkörnige PZT-Keramiken größer, was auf erhöhte interne Spannungen zurückgeführt werden kann.

## 2.4 Elektrische Ermüdung

In diesem Kapitel soll das Phänomen der elektrischen Ermüdung vorgestellt werden. Dazu gehört die allgemeine Beschreibung der Ermüdung mit bipolaren, unipolaren und sesquipolaren Signalen (Kapitel 2.4.1) und deren Auswirkung auf die ferroelektrischen Hysteresen und auf charakteristische Materialparameter (Kapitel 2.4.2). In Kapitel 2.4.3 sollen die wichtigsten Faktoren vorgestellt werden, die das bipolare Ermüdungsverhalten beeinflussen. Beispiele sind die Form des elektrischen Signals, die

Temperatur oder das Elektrodenmaterial. Zu den einzelnen Faktoren werden kurz die Modelle genannt, die in der Literatur zur Erklärung der jeweiligen Einflüsse herangezogen wurden. Auf diese Modelle der bipolaren Ermüdung wird dann in Kapitel 2.4.4 ausführlicher eingegangen. Die elektrische Ermüdung unter unipolaren Feldern wird in Kapitel 2.4.5 und 2.4.6 behandelt. Das erste beschreibt wieder die Parameter, die die Ermüdung beeinflussen, und das zweite Kapitel stellt kurz die Modelle der unipolaren Ermüdung vor. Auf die Ermüdung unter sesquipolaren Feldern wird kurz in Kapitel 2.4.7 eingegangen.

### 2.4.1 Allgemein

Die elektrische Ermüdung ist eine Veränderung der Materialeigenschaften unter zyklisch variierenden elektrischen Feldern. In der Literatur wird zwischen unipolarer und bipolarer Ermüdung unterschieden, je nachdem ob unipolare oder bipolare elektrische Felder verwendet werden, um die Proben zu ermüden. Gerade im Bereich der Aktuatorik, bei der unipolare Signale zum Ansteuern verwendet werden, ist eine Erhöhung der Werkstoffdehnung von Interesse. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Dehnung eines Aktuatorwerkstoffs, ohne die Zusammensetzung zu ändern und ohne bipolare elektrische Felder zu verwenden, ist das gleichzeitige Aufgeben von mechanischem Druck [19] oder das Verschieben der unteren Grenze des angelegten Feldes  $E_{min}$  von Null (unipolar) zu negativen Feldern, wobei die obere Grenze des Feldes  $E_{max}$  weit oberhalb der positiven Koerzitivfeldstärke bleibt (siehe Abbildung 2.7). In diesem Fall wird ein größerer Bereich der Dehnungshysterese ausgenutzt und so die Dehnung erhöht im Vergleich zu einer Hysterese bei unipolaren Feldern. Diese Art Ermüdungssignal wurde von Lupascu und Rödel als sesquipolares Signal bezeichnet [20].

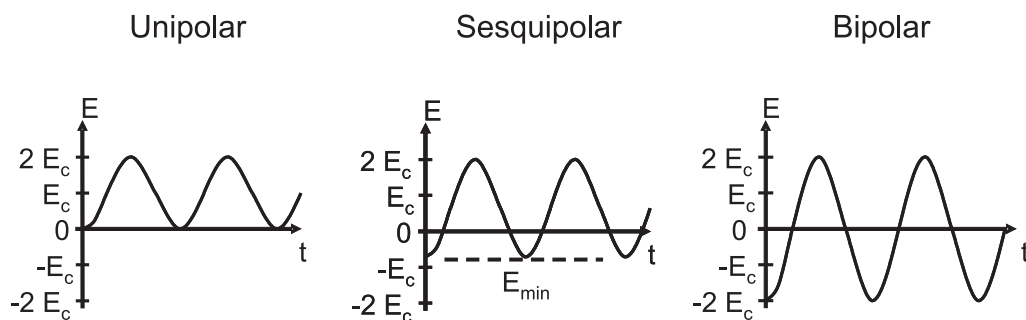


Abbildung 2.7: Definition eines sesquipolaren Signals.

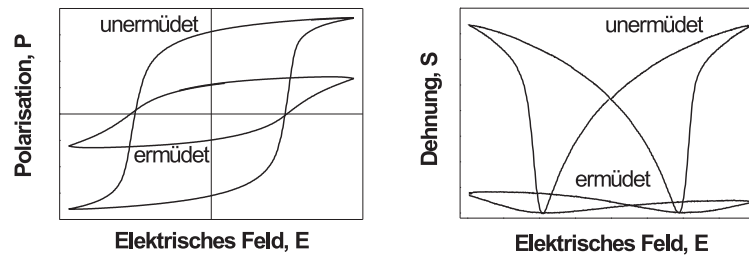
Eine Probe, die mit einem sesquipolaren Signal belastet wird, wird in eine Richtung vollständig, in die entgegengesetzte Richtung nur teilweise geschaltet. Im Gegensatz dazu hat ein bipolares Signal die gleiche Amplitude in positive und negative Feldrichtung, die im Allgemeinen so hoch ist, dass die Polarisation einer Probe pro Zyklus zweimal umgeschaltet wird.

Die elektrische Ermüdung von Perowskiten wurde seit den 70er Jahren intensiv untersucht. Dabei wurde vor allem die bipolare Ermüdung dünner Filme betrachtet. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Massivwerkstoffe ermüdet, daher soll auch im Theorieteil dieser Arbeit hauptsächlich auf PZT-Massivwerkstoffe eingegangen werden. Die Besonderheit dünner Filme wird vereinzelt kurz genannt.

## 2.4.2 Charakteristika und makroskopische Beschreibung

### Bipolare Ermüdung

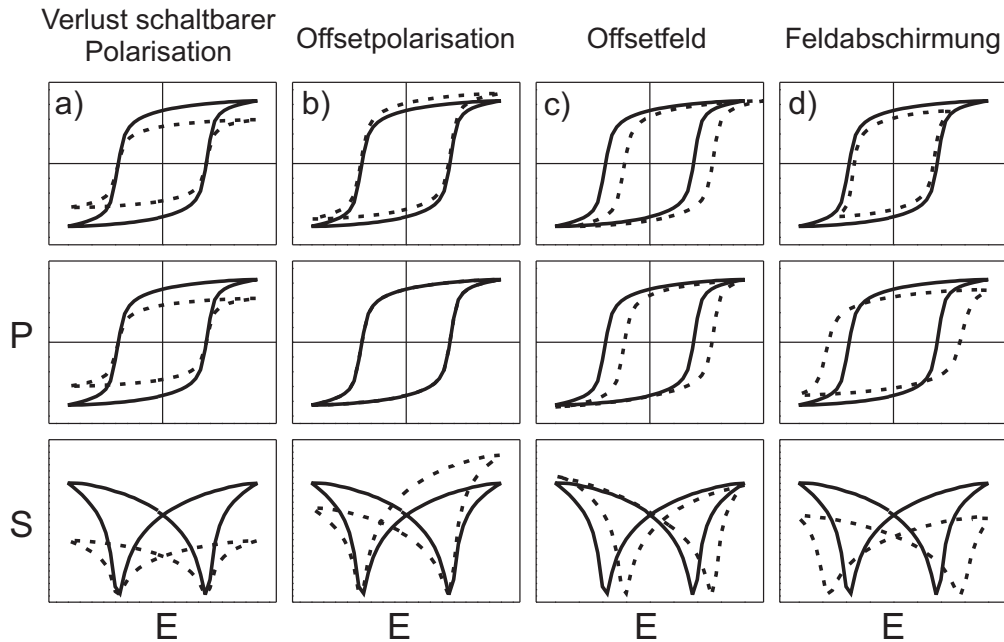
Die Veränderungen der ferroelektrischen Hysteresen durch eine bipolare Ermüdung sind schematisch für  $P(E)$  und  $S(E)$  in Abbildung 2.8 gezeigt.



**Abbildung 2.8:** Auswirkung der bipolaren Ermüdung auf die Polarisations- und Dehnungshysterese.

Die schaltbare Polarisation  $2P_r$  sinkt drastisch, und die Koerzitivfeldstärken können sich mehr oder weniger stark ändern. In Abbildung 2.8 sind ferroelektrische Hysteresen ermüdeter Proben gezeigt, bei denen sich die Koerzitivfeldstärken nicht ändern. Die Amplituden der Dehnungshysterese für positive und negative Felder gehen ebenfalls stark zurück, und die Hysterese wird asymmetrisch. Die in Abbildung 2.8 gezeigten Hysteresen sind nur Beispiele, die Änderungen der Hysteresen können auch drastischer oder weniger stark ausfallen. Die Verformungen der fer-

roelektrischen Hystereseen können auf vier Phänomene, die während der Ermüdung auftreten können, zurückgeführt werden, die mit ihren Auswirkungen auf die gemessenen Polarisations- und Dehnungshystereseen schematisch in Abbildung 2.9 gezeigt sind.



**Abbildung 2.9:** Mögliche Ursachen der Verformung der Polarisations- und Dehnungshysterese als Resultat der Ermüdung (durchgezogene Linien: ursprüngliche unermüdete Hystereseen; gestrichelte Linien: tatsächliche Hysterese aufgrund des beschriebenen Phänomens für die erste Reihe oder tatsächlich gemessene Hystereseen für die zweite und dritte Reihe).

Ein Verlust an schaltbarer Polarisation führt zu einer Stauchung der Polarisationshysterese entlang der Polarisationsachse (gestrichelte Linie in Abbildung 2.9 a), erste Reihe). Diese Veränderung kann man durch die Messung von  $P(E)$  direkt sehen (zweite Reihe, erste Abbildung von links). Nimmt man in erster Näherung einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Dehnung an, wie er in Gleichung 2.6 gegeben ist, so führt der Verlust an schaltbarer Polarisation zu einer Verringerung der Dehnungsamplituden auf beiden Seiten der Dehnungshysterese (dritte Reihe, erste Abbildung von links).

Eine sich ausbildende Offsetpolarisation  $\pi$ , das heißt eine Verschiebung der gesamten Polarisationshysterese entlang der Polarisationsachse (gestrichelte Linie in Abbildung 2.9 b), erste Reihe), ist mit der hier durchgeführten Polarisationsmessung

durch Detektion von Oberflächenladungen nicht erfassbar, da die Änderung der Probenpolarisation relativ und nicht absolut gemessen wird (zweite Reihe, zweite Abbildung von links). Ist eine Offsetpolarisation  $\pi$  vorhanden, so wird aus Gleichung 2.6 in vereinfachter Schreibweise:

$$S_3 = Q_{33} (P_3 + \pi)^2 \quad (2.13)$$

Das bedeutet die Quadrierung der verschobenen Polarisationshysterese führt zu einer deutlichen Dehnungsasymmetrie. Bei einer positiven Offsetpolarisation wird der rechte Ast der Dehnungshysterese erhöht, der linke Ast erniedrigt (dritte Reihe, zweite Abbildung von links).

Eine Verschiebung der Polarisationshysterese entlang der Feldachse wird als Offsetfeld  $E_{bias}$  beschrieben (2.9 c)). Das Offsetfeld kann aufgrund der verschobenen Koerzitivfeldstärken aus der Messung von  $P(E)$  direkt abgelesen werden. Ist die Offsetpolarisation groß genug, so hat diese einen Einfluss auf die Symmetrie der Dehnungshysterese. Misst man die Hysterese mit gleichbleibendem externen Maximalfeld  $\pm E_{max}$ , so erfährt die Probe ein effektives Feld zwischen  $E_{max} + E_{bias}$  und  $-E_{max} + E_{bias}$ . Ist  $E_{bias}$  nahe der Koerzitivfeldstärke, so ist ein Ast der Dehnungshysterese stark deformiert. Ein positives Offsetfeld führt zu einer Verschiebung der gemessenen Polarisationshysterese zu negativen Feldern, weil in positiver Feldrichtung bereits ein Feld wirkt und man von außen weniger Feld anlegen muss, um die Probe zu schalten.

Den größten Einfluss auf die gemessenen Hysterese hat eine mögliche Feldabschirmung (Abbildung 2.9 d)). Fällt ein Großteil des angelegten Feldes über einer dünnen Randschicht der Probe ab, erfährt das übrige Probenvolumen deutlich kleinere Felder, die gegebenenfalls nicht mehr zum Umschalten der Polarisation ausreichen. Da das Ausmaß der Abschirmung im allgemeinen nicht quantifiziert werden kann, führt dieser Effekt zu einer scheinbaren Änderung der schaltbaren Polarisation und der Koerzitivfeldstärken. Dies hat natürlich auch Auswirkungen auf die Dehnungshysterese und ist stark von dem Polarisationszustand der Probe zum Zeitpunkt des Beginns der Feldabschirmung abhängig. Dieser Effekt wird in Abbildung 2.9 d) verdeutlicht, indem eine mit kleiner Feldamplitude aufgenommene Polarisationshysterese durch Umskalieren der Feldachse gestreckt wurde.



## Unipolare Ermüdung

Unipolare Ermüdung hingegen führt zu vergleichsweise geringen Änderungen der ferroelektrischen Hysterese. Die schaltbare Polarisierung nimmt kaum ab, und im Wesentlichen entwickelt sich eine Dehnungsasymmetrie. Dabei geht der Ast der Hysterese auf negativer Feldseite zurück, wenn ein positives Feld zur Ermüdung angelegt wurde [21]. Außerdem baut sich während der unipolaren Ermüdung ein geringes Offsetfeld auf. Die Richtung des Offsetfelds hat dabei die gleiche Richtung wie das angelegte unipolare Feld. Dies hat zur Folge, dass die gemessene positive Koerzitivfeldstärke verringert und die negative Koerzitivfeldstärke erhöht wird.

### 2.4.3 Einflussgrößen auf bipolare Ermüdung

Die Einflussgrößen auf die bipolare Ermüdung können in zwei Bereiche eingeteilt werden. Der erste sind die Lastparameter, die das elektrische Feld, mit dem der Werkstoff ermüdet wird, oder die Probenumgebung beschreiben. Zu diesen Parametern gehören beispielsweise die Frequenz  $\nu$ , die Amplitude  $A$  und die Form des elektrischen Signals, oder auch eine mechanische Vorspannung, die Umgebungstemperatur oder die Umgebungsatmosphäre. Der zweite Bereich wird durch Bauteileigenschaften beschrieben. Dazu gehört die chemische Zusammensetzung der Probe, die Mikrostruktur, das verwendete Elektrodenmaterial oder die Elektrodenbeschaffenheit. In der Literatur werden oft gegenläufige Tendenzen für diese Einflussgrößen beschrieben. Das Problem hierbei ist, dass verschiedene Untersuchungen selten vergleichbar sind, weil nicht alle Lastparameter oder Bauteileigenschaften gleich sind.

Im Folgenden werden die wichtigsten Einflüsse auf die bipolare Ermüdung von Massivwerkstoffen beschrieben. In dieser Arbeit wurden verschiedene Elektroden auf die Proben aufgebracht, um sie zu ermüden, und es wurden Proben mit unterschiedlichen Dotierungen verwendet. Aus diesem Grund wird auf den Einfluss dieser zwei Punkte auf die Ermüdung im Folgenden ausführlicher eingegangen.

## Lastparameter

Das elektrische Feld, mit dem die Probe ermüdet wird, ist bestimmt durch Amplitude, Frequenz und Form. Nuffer et al. und Wang et al. zeigten, dass bipolare Ermüdung erst auftritt, wenn die Amplitude eines sinusförmigen Ermüdungsfelds größer als die Koerzitivfeldstärke ist [22, 23]. Das bedeutet, dass das Domänenschalten eine wichtige Voraussetzung für den bipolaren Ermüdungsprozess darstellt.

Li und Zhang [24] zeigten an PZT-Keramiken, dass mit steigender Frequenz des Ermüdungssignals der Verlust der schaltbaren Polarisierung in PZT mit niedriger La-Dotierung (PZT:La) abnimmt. Frequenzen zwischen 50 Hz und 1 kHz führten zu einer deutlichen Ermüdung, wobei die Ermüdung mit den höheren Frequenzen etwas verringert wurde. Bei einer Frequenz von 5 kHz oder 10 kHz trat keine Ermüdung mehr auf. Sie führten die Frequenzabhängigkeit der Ermüdung auf Sauerstoffleerstellen im Material zurück, die nur Feldern mit kleinen Frequenzen folgen können. Es wird angenommen, dass die Sauerstoffleerstellen die Domänenwände fixieren und so für die Ermüdung verantwortlich sind. Eine andere Erklärung für die Frequenzabhängigkeit der Ermüdung wurde von Zhang et al. geliefert [25]. Bei Frequenzen oberhalb von 100 kHz beobachteten sie keine Ermüdung mehr für PZT (70/30) mit 2% La-Dotierung und führten das darauf zurück, dass die Domänen bei solch hohen Frequenzen nicht mehr dem äußeren elektrischen Feld folgen können. Bei dünnen Filmen wurden jedoch auch andere Tendenzen beobachtet. Grossmann et al. sahen beispielsweise keine Frequenzabhängigkeit der Ermüdung für dünne PZT-Filme in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 1 MHz [26].

Der Einfluss der Form des elektrischen Ermüdungssignals auf die Ermüdung ist nur an dünnen Filmen untersucht worden. Colla et al. ermüdeten dünne PZT-Filme mit zwei unterschiedlichen elektrischen Signalen bei der gleichen Frequenz von 1,7 mHz [27]. Die verwendeten Ermüdungssignale unterschieden sich in der Form. Eine Rechtecksfunktion, bei der das Koerzitivfeld sehr schnell durchfahren wurde, führte zu keiner Ermüdung. Ein Signal, welches auf einer Stufe mit einer Dauer von 300 Sekunden bei  $E_c$  gehalten wurde und danach sprunghaft auf das gleiche maximale Feld anstieg wie die Rechtecksfunktion, führte zu einer sehr starken Probenermüdung. Bei Feldern um die Koerzitivfeldstärke herum ist die Dichte an Domänenwänden im Material sehr hoch, und mobile Ladungsträger können zu diesen migrieren und diese fixieren. Mit dieser Begründung erklärten die Autoren auch die Frequenzabhängigkeit der Ermüdung. Bei niedrigen Frequenzen ist die Probe länger dem

Koerzitivfeld ausgesetzt als bei hohen Frequenzen und ermüdet schneller, sofern die Zahl der Ermüdungszyklen konstant gehalten wird.

Der Einfluss der Temperatur auf PZT-Keramiken mit hoher La-Dotierung (PLZT) wurde zum Beispiel von Jiang et al. untersucht [28]. Sie ermüdeten unter anderem PLZT 7/65/35 bei Temperaturen zwischen 30 °C und 167 °C und sahen eine geringere Ermüdung mit steigender Temperatur. Sie führten das darauf zurück, dass die Polarisierung mit steigender Temperatur abnimmt und somit weniger Domänen vorhanden sind, die fixiert werden können. Auch Wang et al. sahen in PZT eine geringere Ermüdung bei höheren Temperaturen [23]. Sie untersuchten zusätzlich die piezoelektrischen Konstanten  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  und  $d_{15}$  und die dielektrische Konstante  $\epsilon_{33}$  als Funktion der Temperatur. Mit steigender Temperatur steigen alle Konstanten bis auf  $d_{31}$  an. Mit den ermittelten Konstanten konnte das Dehnungsverhalten einer Probe bei verschiedenen Temperaturen und elektrischen Feldern gut wiedergegeben werden. Die geringere Ermüdung bei höheren Temperaturen wird von den Autoren dadurch erklärt, dass bei höheren Temperaturen mechanische Spannungen im Material um Poren oder allgemein um Anomalien in der Mikrostruktur herum reduziert sind und so weniger Risse initiiert werden. Diese Risse schirmen die von außen angelegten elektrischen Felder ab, so dass die Domänen in Körnern unter Umständen nicht mehr schalten und so die gemessene Polarisierung abnimmt. Die beobachteten Risse traten hauptsächlich nahe und parallel zu den Elektroden auf. Während der bipolaren Ermüdung kann sich die Probe auch aufheizen. Lente und Eiras ermüdeten PZT-Keramiken mit Nb-Dotierung bei 60 Hz in einem Silikonölbad und stellten fest, dass sich die Probe sofort nach Beginn der Ermüdung auf fast 90 °C aufheizt und sich dann nach ca.  $7,5 \times 10^5$  Zyklen eine Gleichgewichtstemperatur von 60 °C einstellt [29]. Bei einer Ermüdungsfrequenz von 100 mHz hingegen trat keine Probenerwärmung auf, und die Probe ermüdete nicht so stark wie bei 60 Hz. Die beobachtete Frequenzabhängigkeit widerspricht somit dem beobachteten Ermüdungsverhalten von Colla et al. [27]. Die Schaltfähigkeit der Domänen wurde durch Aufheizen über die Curietemperatur  $T_c$  vollständig wieder hergestellt. Nuffer et al. fanden hingegen, dass nach Aufheizen einer stark ermüdeten Probe auf über 500 °C die schaltbare Polarisierung nur 70% ihres Anfangswerts erreichte [30].

## Bauteileigenschaften

Die Mikrostruktur spielt im Falle der Ermüdung auch eine wichtige Rolle. Die charakteristischen Größen der Mikrostruktur, die einen Einfluss auf die Ermüdung haben, sind die Korngröße und die Dichte.

Jiang und Cross stellten PLZT-Keramiken unterschiedlicher Dichte her und untersuchten das Ermüdungsverhalten [31]. Mit sinkender Dichte ermüdete das Material schneller. Die schaltbare Polarisierung nahm ab, wohingegen sich die Koerzitivfeldstärke erst unterhalb einer Dichte von 93% signifikant mit der Zyklenzahl änderte. Zum einen sind bei einer porösen Probe mehr freie Oberflächen vorhanden, die mit Ladungsträgern kompensiert werden müssen, was zu mehr Raumladungen führt, die die Domänenwände beim Schalten behindern können, zum anderen entsteht in diesen Proben mehr mechanische Materialschädigung aufgrund von Spannungsüberhöhungen an den Poren. Ähnlich wie Poren wirken auch Risse in der Probe. An Risspitzen treten auch Spannungsüberhöhungen auf, die eine weitere Materialschädigung verursachen können.

Der Einfluss der Korngröße auf die Ermüdung von PLZT wurde ebenfalls von Jiang et al. untersucht [32]. Die Untersuchungen wurden an transparenten PLZT-Keramiken 7/68/32 durchgeführt, welche nahezu porenfrei waren. Es wurden Keramiken mit verschiedenen Korngrößen durch unterschiedliche Sinterbedingungen hergestellt ( $5\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $18\ \mu\text{m}$  und  $25\ \mu\text{m}$ ). Mit steigender Korngröße stieg der Verlust der schaltbaren Polarisierung während der Ermüdung. Ab einer kritischen Korngröße entstehen im Material während des Schaltens große Verspannungen zwischen den Körnern, und Mikrorisse werden gebildet. Auch hier traten die Risse parallel zu den Elektroden in einem elektrodennahen Bereich auf. Auf der Basis eines Energiekriteriums schätzten sie die kritische Korngröße ab der Mikrorissbildung stattfindet mit ungefähr  $7\ \mu\text{m}$  ab, was sich gut mit den experimentellen Ergebnissen deckte. Die Risse traten entlang von Korngrenzen auf, so dass sich ein intergranulares Bruchbild ergab. Im Gegensatz dazu berichteten Levstik et al., dass während der Ermüdung von PLZT 8/65/35 keine mechanische Degradation stattfand [33]. In diesem Fall war die Ermüdung nur durch die Reduktion der Kleinsignalparameter  $d_{31}$  und  $\varepsilon_{33}$  mit steigender Zyklenzahl bestimmt. Die elastische Konstante  $s_{11}$  blieb während der Ermüdung nahezu konstant, woraus die Autoren schlossen, dass die Probe mechanisch nicht degradiert.

Natürlich spielt die Materialzusammensetzung auch eine große Rolle. Mit der Zusammensetzung ändern sich die Kristallstruktur und die ferroelektrischen Eigenschaften, wodurch die Vergleichbarkeit von Ermüdungsmessungen noch schwieriger wird. Für weitere Informationen seien hier beispielsweise die Arbeiten von Jiang et al. oder Liu et al. genannt [28, 34].

#### *Einfluss des Elektrodenmaterials*

Der Einfluss des Elektrodenmaterials auf das Ermüdungsverhalten wurde vor allem für dünne Filme untersucht. In diesen Systemen tritt aufgrund der Spannungsverteilung in den Proben keine mechanische Schädigung auf, so dass der Einfluss der Elektroden stärker zum Tragen kommt. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden in das PZT [35, 36]. Aufgrund des Schottkykontakts an der Grenzfläche Elektrode/PZT, der durch die Schottkybarrierenhöhe die Anzahl injizierter Ladungsträger bestimmt, ist anzunehmen, dass das Elektrodenmaterial eine Rolle bei der Ermüdung spielt.

Zu dem Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Ermüdung von PZT-Massivproben ist weit weniger veröffentlicht worden als für dünne Filme. Fraser und Maldonado untersuchten bereits 1970 den Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Ermüdung von PZT-Keramiken [37]. Es wurden Cr-Au-, Pb-, PbO-Ag-, Sn-Ag-, Al-, Ag-, Ga- und In-Elektroden aufgedampft. Die Pb-Elektroden führten zu der stärksten Ermüdung, und Proben mit In-Elektroden zeigten die geringste Ermüdung. Die Proben mit verschiedenen Elektroden hatten unterschiedliche Koerzitivfeldstärken. Die Autoren schlossen auf einen besseren elektrischen Kontakt zwischen Elektrode und PZT bei kleineren Koerzitivfeldstärken. In- und Ga-Elektroden hatten die kleinsten Koerzitivfeldstärken und führten auch zu der geringsten Ermüdung. Ein Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit der Metallelektrode und dem Ermüdungsverhalten konnte jedoch nicht hergestellt werden. Jiang et al. untersuchten den Einfluss von unterschiedlich aufgetragenen Goldelektroden auf das Ermüdungsverhalten von PLZT 7/65/35 und verglichen das Ergebnis mit einer Silberpaste als Elektrodenmaterial [38]. Die Goldelektroden wurden einmal aufgedampft und einmal gesputtert. Die Bedampfung führte zu einem eher schlechten elektrischen Kontakt zu der Probe, was sich in einer schnellen Ermüdung widerspiegelte. Eine eingebrannte Silberpaste als Elektrodenmaterial führte zu einem schlechteren Ermüdungsverhalten als das gesputterte Gold. Im Gegensatz dazu zeigte eine Probe mit aufgedampfter In-Ga-Elektrode keine messbare Ermüdung. Das unterschiedliche Ermüdungsver-

halten wurde auf die unterschiedliche Kontaktqualität zwischen Elektrode und PZT zurückgeführt. Ein schlechter elektrischer Kontakt führt dabei zu einer wesentlich schnelleren Ermüdung. Im Gegensatz dazu fanden Pan et al. in  $(\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,02})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ -Keramiken keinen Unterschied im Ermüdungsverhalten bei Verwendung von gesputterten Au, bedampften In oder einer bei Raumtemperatur getrockneten Silberpaste als Elektrodenmaterial [39].

Neben der Wahl des Elektrodenmaterials ist auch die Oberflächenrauigkeit [39] oder die Probenreinigung vor dem Aufbringen der Elektroden entscheidend [40]. An einer rauerer Oberfläche können leichter Risse initiiert werden. Durch die lokale Feldüberhöhung aufgrund der rauen Oberfläche kann sich lokal auch das Ladungsträgerinjektionsverhalten ändern. Auch "verschmutzte" Oberflächen vor Aufbringen der Elektroden führen zu einem schlechten elektrischen Kontakt und schneller Probenermüdung.

Der Vollständigkeit halber muß noch erwähnt werden, dass nicht nur das Elektrodenmaterial, sondern auch die Größe der Elektrode einen Einfluss auf die Dehnung und  $d_{33}$  bzw.  $\epsilon_{33}$  hat. Gerber et al. zeigten für dünne PZT-Filme, dass die piezoelektrischen Größen sehr stark von der aufgesputterten Elektrodengröße abhängen [41]. Sie fanden heraus, dass dies ein Effekt der Schichtstruktur Substrat/PZT/Elektrode ist und stark von den Steifigkeiten des Substrats und der Keramik beeinflusst wird. Ein anderer Punkt sind die Feldinhomogenitäten bei einer Elektrode, die nicht die ganze Probe bedeckt. Durch die inhomogenen Felder können leicht Risse initiiert werden. Nuffer et al. beobachteten in transparentem PLZT 9,5/65/35 die Entwicklung von Mikrorisswolken ausgehend von den Elektrodenkanten [42].

### *Einfluss der Dotierung*

Die Dotierung hat einen starken Einfluss auf die Ermüdung, da die Dotierung viele Materialeigenschaften verändert, die wiederum die Ermüdung beeinflussen. Lente et al. machten Untersuchungen zu dem Einfluss der Dotierung auf die Ermüdung in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Keramiken mit einer weichen (Nb) und einer harten Dotierung (Fe)[43]. Weich dotierte Keramiken zeigten eine Abnahme der Polarisierung und einen Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit steigender Zyklenzahl. Die Raumladungen, die aufgrund der Dotierung im Material vorhanden sind, werden an Domänenwänden festgehalten und blockieren so deren Bewegung. Bei hart dotiertem PZT wird angenommen, dass die Sauerstoffleerstellen mit anderen Defekten Defektdipole bilden,

die die Domänenwandbewegung behindern können. Wird ein Wechselfeld an die Probe angelegt, so orientieren sich die Defektdipole um, vorher festgehaltene Domänenwände sind wieder frei beweglich, und die gemessene Polarisierung wird erhöht. Hierbei sprechen die Autoren von einem Depinning-Mechanismus. Dieser Effekt wird in der Literatur auch als Entalterung bezeichnet. Die Entalterung und die Ermüdung laufen gleichzeitig ab, wobei bei kleinen Zyklenzahlen die Entalterung und bei höheren Zyklenzahlen die Ermüdung dominant ist. Priya et al. beobachteten auch eine geringere Ermüdung im Fall einer hart dotierten PZT-Keramik, jedoch zeigt die Polarisierung als Funktion der Zyklenzahl keinen Anstieg aufgrund eines Depinning-Prozesses [44].

Nicht nur durch die Dotierung, sondern auch durch das Einbringen von zusätzlichen Phasen kann das Ermüdungsverhalten verändert werden. Li und Zhang brachten in PZT:La (60/40:4) Silbernitrat und  $ZrO_2$  in unterschiedlichen Mengen als zweite Phase ein [24]. Das Ermüdungsverhalten der Proben mit Silberdotierung (0,5 Vol.% bis 4 Vol.%) wurde leicht verbessert. Aus Röntgenmessungen und Analyse der Mikrostruktur ging hervor, dass das Silber nicht mit dem PZT reagierte und sich nahe der Korngrenzen anlagerte. Es wird angenommen, dass das Silber aufgrund seiner Verformungseigenschaften und Leitfähigkeit interne mechanische Spannungen verringert und Raumladungen und interne Felder abbaut. Das Einbringen von  $ZrO_2$  (4 Vol.% bis 16 Vol.%) erhöhte den elektrischen Widerstand des Materials, was durch Impedanzspektroskopiemessungen bei hohen Temperaturen gezeigt werden konnte [45]. Das heißt, die Anzahl mobiler Ladungsträger wird durch das Einbringen von  $ZrO_2$  verringert. Das führte dazu, dass das Ermüdungsverhalten deutlich verbessert wurde.

#### 2.4.4 Modelle der bipolaren Ermüdung

In der Literatur wurden viele Modelle aufgestellt, um die bipolare Ermüdung zu erklären. Die vorhandenen Modelle lassen sich grob in drei Hauptmodelle einteilen. Der erste ist die Veränderung des Domänenschaltens in der Probe. Mit steigender Ermüdung nehmen weniger Domänen am Schaltprozess teil, entweder weil sie eingefroren sind, oder weil sich die Schaltkinetik verlangsamt, so dass bei einer konstanten Messfrequenz weniger schaltbare Polarisierung gemessen werden kann. Der zweite Mechanismus ist die Veränderung der Grenzfläche zwischen PZT und der Elektrode. Dadurch ändert sich die Feldsituation in der Probe, und der Domänen-

nukleationsprozess an der Grenzfläche wird behindert. Der dritte Mechanismus ist die mechanische Degradation der Probe durch Rissbildung. Ein guter Übersichtsartikel über verschiedene Mechanismen und deren Unterscheidung durch gezielte Messungen wurde von Tagantsev et al. für dünne Filme geschrieben [46].

### Lokale Schaltbehinderung

Eine lokal auftretende Schaltbehinderung der Domänen kann durch ein lokal verändertes elektrisches Feld erklärt werden. Das kann so weit führen, dass bestimmte Domänenbereiche bei den von außen angelegten Feldern nicht mehr schalten. Diese Bereiche erscheinen eingefroren, und die messbare Polarisierung wird verringert. Shur et al. entwickelten ein Modell zur Berechnung der Anteile der eingefrorenen Domänen als Funktion der Zyklenzahl [47]. Grundlage ist die Entwicklung von räumlich begrenzten, nicht homogenen Offsetfeldern im Material mit steigender Zyklenzahl. Diese Entwicklung ist ein selbst organisierender Prozess, der mit der Wechselfeldbelastung einsetzt. Die Dehnung kann allgemein durch Gleichung 2.14 beschrieben werden.

$$S(E) = 2Q\varepsilon\varepsilon_0[P(E) + P_s\delta v_{fr}]E + Q[P(E) + P_s\delta v_{fr}]^2 \quad (2.14)$$

$Q$  ist der Elektrostriktionskoeffizient,  $P(E)$  die Polarisationshysterese,  $P_s$  die spontane Polarisierung,  $E$  das angelegte Feld,  $\varepsilon$  die dielektrische Konstante und  $\delta v_{fr}$  die Differenz der Volumina von eingefrorenen Domänen in positive und negative Feldrichtung. Die Richtung der eingefrorenen Polarisierung kann durch Anpassen von Gleichung 2.14 an experimentelle Daten gewonnen werden. Shur et al. fanden heraus, dass bei bipolar ermüdeten PZT-Proben der Anteil an eingefrorenen Domänen ab einer Zyklenzahl von  $10^4$  ansteigt, wobei die eingefrorenen Bereiche eine Vorzugsorientierung aufbauen. Diese erklärt auch die auftretende Asymmetrie der Dehnungshysterese. Durch die Entwicklung von lokalen Feldern während der bipolaren Ermüdung wird außerdem die Schaltkinetik der Domänen verändert. Lupascu et al. untersuchten das zeitlich aufgelöste Schaltverhalten von unermüdeten und ermüdeten PZT-Massivproben [48]. Von der Ermüdung waren vor allem Schaltprozesse bis zu Zeiten von 100 Sekunden betroffen. Misst man die ferroelektrischen Hysteresen bei einer Frequenz, die in diesem Bereich oder höher liegt, so erscheint die schaltbare Polarisierung verringert. Die Polarisierung als Funktion der Zeit beim Schaltprozess



konnte gut mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden. Als mögliche Ursachen dieses Verhaltens wurden elektrische Zufallsfelder (random fields) durch ionisierte Defekte oder eine Behinderung des kaskadierten Schaltens durch die Massivprobe vorgeschlagen. Durch eine Temperaturbehandlung der stark ermüdeten Probe bei 500 °C konnte die Schaltkinetik nur teilweise wiederhergestellt werden, was auf eine sehr stabile Störung des Schaltprozesses hinweist [49]. Die Veränderung der lokalen Felder wirkt sich auf alle Größen der ferroelektrischen Hysteresen aus. Die schaltbare Polarisierung wird verringert, die Koerzitivfeldstärken werden größer, die Polarisationshysterese weist durch die veränderte Schaltkinetik bei  $P = 0$  eine geringere Steigung auf, die dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten werden verringert, und eine Offsetpolarisation tritt auf. Ursachen dieser lokalen Feldveränderungen können einzelne geladene Punktdefekte sein, die entweder intrinsisch im Material vorhanden sind oder aus den Elektroden in das Material injiziert werden. Man kann zwischen ionischen und elektronischen Defekten unterscheiden. Die ionischen Defekte sind intrinsisch im Material vorhanden oder können durch eine Dotierung in das Material gebracht werden. Das kann in diesem Fall das geladene Dotierion selbst sein, oder die daraus resultierenden Leerstellen. Den Sauerstoffleerstellen wird eine große Rolle im Ermüdungsprozess zugesprochen, da sie im Vergleich zu anderen ionischen Punktdefekten sehr mobil sind [50, 51]. Über die Elektroden können elektronische Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) über die Schottkybarriere zwischen Keramik und Elektrode in das Material injiziert werden.

Die ionischen Ladungsträger im Material können geladene Domänenwände oder freie Oberflächen im Material, wo gebundene Ladungsträger nicht kompensiert sind, neutralisieren und so die Position der Domänenwände fixieren. Eine weitere Möglichkeit ist die Anlagerung von Defekten an Korn- oder Domänengrenzen oder an der PZT/Elektroden-Grenzfläche aufgrund von chemischer Instabilität an diesen Stellen, wodurch die potentielle Energie des Defekts verringert wird [51]. Bei höheren Temperaturen sind die Ladungsträger beweglicher, und die Domänenwände werden stärker fixiert. Bei langsamen Schaltprozessen, d. h. bei Ermüdung mit niedrigen Frequenzen, haben die Ladungsträger mehr Zeit, im Material zu den geladenen Domänenwänden zu gelangen, und auch in diesem Fall würde man einen höheren Ermüdungseffekt erwarten. Bei sehr hohen Frequenzen können die Ladungsträger dem äußeren Feld nicht mehr folgen, und die Ermüdung wird minimiert. Genauso verhält es sich mit dem Einfluss der Form des Ermüdungssignals auf die Ermüdung. Je länger die Ladungsträger bei hohen Feldern Zeit haben sich zu den Domänenwänden zu bewegen, oder je mehr Domänenwände im Material vorhanden sind, desto stärker wird

die Ermüdung sein. Bei vielen Domänenwänden sind die Wege für Ladungsträger an diese kürzer und mehr Domänenwände können fixiert werden. Unter hohen elektrischen Feldern ist die Driftkraft auf die geladenen Punktdefekte höher, und die Ermüdung setzt schneller ein. Welche Punktdefekte eine Rolle bei der Ermüdung spielen, kann durch den Herstellungsprozess der Keramik und durch die Dotierung herausgefunden werden, da dadurch die Defektchemie bestimmt wird. Brazier et al. ermüdeten dünne PZT-Filme bei Raumtemperatur unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken [52]. Beobachtet wird zunächst eine deutliche Verminderung der Ermüdung, die sich bei weiter sinkendem Druck jedoch wieder deutlich erhöht.

Bei der Injektion von elektronischen Ladungsträgern in das Material verändert ein von außen angelegtes elektrisches Feld die Schottkybarrierenhöhe, die die Anzahl an injizierten Ladungsträgern bestimmt (elektronischer Effekt). Je nach verwendetem Elektrodenmaterial können durch ein angelegtes elektrisches Feld mehr oder weniger Ladungsträger injiziert werden. Die Wahl des Elektrodenmaterials spielt für dieses Szenario also eine bedeutende Rolle. Ebenso wichtig sind Verunreinigungen an der Grenzfläche, die auch zu Energieniveaus in der Bandlücke führen und dort eine Raumladung aufbauen oder von welchen aus Ladungsträger ins Material injiziert werden können [53]. Bei höheren Temperaturen oder Feldern können mehr freie Ladungsträger in das Material injiziert werden, die in Fallenzuständen festgehalten werden und Domänen fixieren [54]. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht und dem gleichzeitigen Anlegen einer Gleichspannung können eingefangene Ladungsträger aus Fallenzuständen befreit werden, die dann keine Domänenwände mehr fixieren [55]. Durch diese Behandlung war es möglich, eine ermüdete Hysterese teilweise wiederherzustellen. Um die Domänen sichtbar zu machen und ihr Schaltverhalten zu untersuchen, eignet sich die Messung der piezoelektrischen Antwort auf ein mit einer Rasterkraftmikroskopie-Spitze (AFM, Atomic Force Microscopy) angelegtes elektrisches Wechselfeld. Diese Methode nennt sich Piezokraftmikroskopie (PFM) und wird in Kapitel 3 genauer beschrieben. Rodriguez et al. untersuchten das lokale Schaltverhalten von dünnen PZT-Kondensatoren [56]. Sie fanden heraus, dass der Schaltprozess in einem tetragonalen (111)-orientierten Film hauptsächlich durch  $90^\circ$ -Domänenschalten bestimmt wurde. Liu et al. beobachteten mittels PFM und Röntgenbeugung die Entwicklung von Spannungen in dünnen PZT-Filmen mit steigenden Zyklenzahlen, die für die Entwicklung von fixierten oder eingefrorenen Domänenbereichen verantwortlich gemacht wurde [57]. Im Gegensatz dazu zeigen ermüdungsfreie  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Filme keine Entwicklung von Spannungen. Auch Colla et al. machten mit PFM-Messungen eingefrorene Polarisationsbereiche als Folge der

Ermüdung in dünnen PZT-Filmen sichtbar [58].

Als weitere Ursachen für die lokalen Feldveränderungen werden Agglomerate von Punktdefekten oder Defektdipolen vorgeschlagen. Die Agglomeration von Punktdefekten kann dabei in geordneten Strukturen im gesamten Probenvolumen stattfinden. Brennan berechnete mit Hilfe der Landau-Theorie eine selbststabilisierende Anordnung von Sauerstoffleerstellen in einer Ebene senkrecht zu zwei entgegengerichteten Domänen [59]. Eine weitere Möglichkeit ist die Anordnung dieser Defektebene entlang kristallographischer Ebenen [60]. Nach Dawber und Scott akkumulieren die Sauerstoffleerstellen an der PZT/Elektroden-Grenzfläche und bilden dort eine dünne Verarmungszone [61]. Die Gruppe um Arlt führt die Ermüdung auf den Aufbau innerer Felder aufgrund der Ausrichtung von Defektdipolen zurück [62, 63, 7]. Der Defektdipol wird dabei von einer Sauerstoffleestelle und einem Akzeptorion auf einem Ti-Platz gebildet. Unter einem lokalen elektrischen Feld können sich die Dipole ausrichten und die ganze Domäne stabilisieren. Jedoch zeigt eine Abschätzung von Lupascu et al., dass driftende Ladungsträger, die sich an Domänenwänden anlagern, eine weitaus größere Rückstellkraft auf die Domänenwände ausüben als sich ausrichtende Defektdipole [64].

Heizt man die Probe über die Curietemperatur auf, so wird die Probe paraelektrisch, und die Domänen verschwinden. Kühlt man die Probe wieder ab, so bilden sich die Domänen neu aus und können von neuem durch die geladenen Defekte im Material fixiert werden. Wenn die Ermüdung durch geladene Defekte bestimmt ist, so ist anzunehmen, dass die Parameter des geschädigten Materials durch Temperaturen über  $T_c$  wiederhergestellt werden können. Dafür müssen die Defekte jedoch eine gewisse Beweglichkeit bei hohen Temperaturen aufweisen, um sich umzuorientieren. Bewegen sich die Defekte bei hohen Temperaturen nicht, kann die gleiche Domänenstruktur wie vor dem Aufheizen entstehen.

### **Grenzflächenphänomene**

Ein anderer Ansatz zur Erklärung der Ermüdung ist das Ausbilden einer passiven dielektrischen Schicht unter den Elektroden, die eine niedrigere dielektrische Konstante hat und nicht schaltet. Diese mögliche Ursache der Ermüdung wird in der Literatur allerdings nur für dünne Filme diskutiert. Allgemein werden bei einer solchen Schicht die gebundenen Polarisationsladungen und die kompensierenden

Ladungen auf den Elektroden räumlich getrennt, was zu einem Depolarisationsfeld führt. Dadurch wird ein von außen angelegtes Feld  $E$  reduziert und nur das effektive Feld  $E_f$  wirkt auf die Probe. Dabei ist

$$E_f = E - \frac{d}{\varepsilon_d \varepsilon_0 L} P \quad (2.15)$$

mit  $d$  als Dicke der passiven Schicht,  $L$  als Dicke des Films,  $\varepsilon_d$  als dielektrische Konstante der passiven Schicht und  $P$  als Polarisation des Films [65]. Tagantsev et al. berechnete den Einfluss einer dielektrischen Schicht unter den Elektroden auf charakteristische Parameter der Polarisationshysterese für dünne Filme [66]. Mit steigendem Verhältnis der Schichtdicke zur Gesamtdicke der Probe und der Dielektrizitätszahl der Schicht ( $d/L\varepsilon_d$ ) wird die Steigung der Polarisationshysterese an den Koerzitivfeldstärken kleiner, und die Polarisationshysterese neigt sich. Außerdem sinken die remanente Polarisation  $P_r$ , die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  und die Sättigungspolarisation  $P_s$  mit steigendem  $d/L\varepsilon_d$ . Der Rückgang von  $E_c$  und  $P_s$  kann durch die Erhöhung des Feldes, mit dem die Hysteresen gemessen werden, rückgängig gemacht werden. Aufgrund dieser beschriebenen Tendenzen kann man gezielt Experimente durchführen, um eine dielektrische Schicht zu identifizieren.

Die Natur der dielektrischen Schicht kann vielfältig sein. Larsen et al. beschrieben die Möglichkeiten einer nichtstöchiometrischen Probenregion durch Reaktion mit dem Elektrodenmaterial oder durch Variationen im Herstellungsprozess zu Beginn und am Ende der Probenherstellung. Dünne PZT-Filme werden unter einem Sputtergas (z. B. Ar) auf ein Substrat aufgesputtert, so dass Ionen in das Material eingebracht oder leicht flüchtige Elemente wie zum Beispiel Sauerstoff entfernt werden können [67]. Andere Inhomogenitäten können zu ähnlichen Ergebnissen führen, indem ein Depolarisationsfeld aufgebaut wird. Dazu gehören zum Beispiel Raumladungszonen, die durch den PZT/Metall-Schottkykontakt [68] oder durch eine Ansammlung von geladenen Defekten (z. B. Sauerstoffleerstellen) an den Elektroden [35, 61] entstehen können.

Ob die passive Schicht neben anderen Ermüdungsmechanismen eine Rolle bei der elektrischen Ermüdung spielt ist nicht eindeutig geklärt. Larsen et al. konnten eine dielektrische Schicht in dünnen Filmen durch Messung der Kapazität und der Koerzitivspannung an verschiedenen dicken Filmen nachweisen [67]. Der Koeffizient aus Dielektrizitätszahl und Dicke der Schicht aus Gleichung 2.15 wurde experimentell zu

$\varepsilon_d/d \approx 24\text{nm}^{-1}$  bestimmt. Der Einfluss dieser Schicht auf die Ermüdung konnte von Larsen et al. jedoch nicht eindeutig festgestellt werden. Miller et al. zeigten an Ermüdungsdaten von dünnen Filmen, dass ein Modell von zwei dielektrischen Schichten unter den Elektroden die ermüdeten Hysteresen nicht beschreiben kann [65]. Mit der Annahme, dass mit der Ermüdung die Anzahl schaltbarer Dipole im Material sinkt, konnten die gemessenen Polarisationshysteresen jedoch gut wiedergegeben werden. Lee et al. hingegen sahen einen Einfluss der Ermüdung auf die Dielektrizitätszahl und die Dicke der Grenzflächenschicht für dünne PZT-Filme mit Pt-Elektroden [69]. Mit steigender Ermüdung nimmt die Dielektrizitätszahl ab und die Dicke der Schicht zu, wodurch die gemessene Kapazität der Schicht abnimmt. Aufgrund von Messungen von Mihara et al. [70] schlossen Lee et al. auf eine Ansammlung von Sauerstoffleerstellen unter den Elektroden, deren Anzahl mit fortschreitender Ermüdung ansteigt. Dies führt zu einer erhöhten Bandverbiegung, wodurch die effektive Dielektrizitätszahl der Probe abnimmt und die effektive Schichtdicke zunimmt. Die Dielektrizitätszahl des Probeninneren hingegen blieb gleich. Bei der Verwendung von oxidischen Elektroden ( $\text{RuO}_2$ ) sahen Lee et al. keine Schicht und führten das zum einen auf den angepassten Schottky-Kontakt (niedrige Bandverbiegung) zurück, und zum anderen darauf, dass das oxidische Elektrodenmaterial als Senke für Sauerstoffleerstellen fungiert. Dadurch wird auch das bessere Ermüdungsverhalten von PZT-Filmen mit oxidischen Elektroden erklärt.

Das ferroelektrische Schalten einer Probe wird unter anderem durch die Nukleation und das Wachstum von Domänen bestimmt. Die PZT/Elektroden-Grenzfläche stellt eine Region erhöhter Defektdichte dar, und je nach Oberflächen- und Elektrodenqualität können Feldüberhöhungen auftreten. Aus diesen Gründen ist die Nukleation von Domänen an dieser Stelle begünstigt. Die hier gebildeten Domänen wachsen durch die Probe, bis die andere Probenseite erreicht ist. Anschließend kommt es zu einer Seitwärtsbewegung der Domänenwände [71, 72]. Dadurch schalten verschiedene Bereiche der Probe anders und teilweise unabhängig voneinander, und es kommt zu einer Verteilung von Schaltzeiten. Eine Veränderung der PZT/Elektrode-Grenzfläche mit der Ermüdung, sei es durch eine dielektrische Schicht oder durch Ansammlung von Defekten, beeinflusst den Nukleationsprozess. Natürlich kann der Nukleationsprozess auch lokal durch bewegliche Defekte behindert werden. In diesem Fall würde man eine sehr inhomogen ermüdete Probe erwarten, wie es zum Beispiel Zhang et al. für PZT-Massivwerkstoffe beobachtet haben [73]. Gibt es lokal keine Nukleationszentren mehr, so werden die betroffenen Regionen ferroelektrisch inaktiv und nehmen nicht mehr am Schaltprozess teil, wodurch die schaltbare Polarisation reduziert wird.

Um diesen Prozess von der im Kapitel 2.4.4 beschriebenen Domänenwandfixierung zu unterscheiden, schlugen Colla et al. [27] folgendes Vorgehen vor: Durch die Messung der dielektrischen Konstante bei hohen Feldern und den Verlauf dieser Größe mit steigender Zyklenzahl kann zwischen einer Domänenwandfixierung oder einer Nukleationsbehinderung unterschieden werden. Ein hohes elektrisches Feld führt zu einer Reduktion der Anzahl der Domänenwände in der Probe. Findet während der Ermüdung eine Domänenwandfixierung statt, so können die fixierten Domänen nicht mehr am Schaltprozess teilnehmen, jedoch können sie immer noch auf kleine Wechselspannungen reagieren und so zu den Kleinsignalen  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  beitragen. Steigt die dielektrische Konstante bei hohen Feldern mit fortschreitender Ermüdung, so ist eine Domänenwandfixierung als Ermüdungsmechanismus wahrscheinlich. Im Vergleich dazu führt eine Behinderung der Domänennukleation zu keinem Anstieg der dielektrischen Konstante mit Ermüdung.

### **Mechanische Degradation**

Bei einer mechanischen Degradation muss man zwischen Degradationen in der Probe, der Grenzfläche PZT/Elektrode und der Elektrode selbst unterscheiden. Im ersten Fall treten Risse in der Keramik auf, im zweiten Fall kann sich die Elektrode ablösen, oder die Elektrode selbst kann Risse aufweisen (dritter Fall).

Das Ausbilden von Rissen in PZT wird nur für Massivwerkstoffe berichtet und kann schon während des Polungsprozesses auftreten [74]. Durch das Polen richten sich die Domänen im Material aus, und es tritt Nicht-180°-Schalten auf. Dies verursacht mechanische Spannung zwischen benachbarten Körnern, und es kommt zur Mikrorissbildung. Der Grad der Mikrorissbildung hängt von der Korngröße [75], der Tetragonalität der Einheitszelle [76], dem elektrischen Feld [77], der Schaltdauer und der Temperatur [78] ab. Ein Hinweis auf die mechanische Degradation ist der Rückgang von elektrischen (z. B.  $d_{33}$ ) und mechanischen Größen (z. B. der mechanische Qualitätsfaktor  $Q_m$ ). Außerdem kann die Mikrorissbildung durch Messung der akustischen Emission nachgewiesen werden [74].

Rissbildung findet außer beim Polen auch während des kontinuierlichen Schaltens durch die Wechselfeldbelastung bei der Ermüdung statt. Dabei werden die Risse hauptsächlich in Regionen nahe den Elektroden beobachtet [23, 32, 79]. Treten Feldinhomogenitäten auf, z. B. wenn die Probe nicht vollständig mit einer Elek-

trode bedeckt ist, die Probe eine starke Oberflächenrauigkeit aufweist, oder die Elektrode einen schlechten elektrischen Kontakt zur Probe hat, dann werden Risse initiiert. Mit steigender Temperatur, dichteren Keramiken (wenig Poren) oder kleineren Körnern werden die mechanischen Verspannungen oder Orte mit elektrischen Feldüberhöhungen im Material reduziert [23, 31, 32]. Legt man ein elektrisches Feld an eine Probe mit Rissen an, so ändert sich das elektrische Potential an der Stelle des Risses diskontinuierlich, und das elektrische Feld wird abgeschirmt. Der Riss stellt einen Bereich mit stark reduzierter Dielektrizitätszahl im Vergleich zum PZT dar. Schneider et al. untersuchten den Potentialabfall über einen Riss in PZT mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops im Kelvin-Probe-Modus und korrelierten diesen mit der Rissöffnung [80]. Mit steigender Rissöffnung nimmt der Potentialsprung zu, und ein erheblicher Anteil des elektrischen Feldes wird abgeschirmt, wobei schon kleine Rissöffnungen ausreichen. Die Dielektrizitätszahl in dem Riss wurde zu  $\epsilon_r = 40$  abgeschätzt. Wenn das elektrische Feld stark genug von den Rissen abgeschirmt wird, entstehen Bereiche in der Probe, die nicht mehr am Schaltprozess teilnehmen. Die messbare schaltbare Polarisierung nimmt ab, und die Koerzitivfeldstärke nimmt zu. Es ist zu erwarten, dass man mit höheren elektrischen Feldern einige abgeschirmte Bereiche wieder schalten kann und eine erhöhte messbare Polarisierung erhält. Der Verlust an schaltbarer Polarisierung durch eine mechanische Schädigung kann durch hohe Temperaturen nicht wiederhergestellt werden. Durch Aufbringen von mechanischem Druck während der Ermüdung wird der Bildung und Ausbreitung von Rissen vorgebeugt. Wang et al. sahen beispielsweise ein verbessertes Ermüdungsverhalten mit steigendem Druck [81].

Entfernt man den geschädigten Bereich unter der Elektrode, sei es eine mechanische Schädigung oder eine elektrisch passive Schicht, so ist die restliche Probe größtenteils unermüdet. Wang et al. sahen einen mechanisch stark geschädigten Bereich unterhalb der Elektroden in PZT-Keramiken nach bipolarer Ermüdung [81]. Nach dem Entfernen der geschädigten Schicht hatten sie an der restlichen Probe eine Dehnungsamplitude vergleichbar mit einer unermüdeten Probe gemessen. Es wurden neue Elektroden aufgebracht und die Probe erneut ermüdet. Das Verhalten der Probe war dem während des 1. Ermüdungsdurchlaufs sehr ähnlich. Zhang et al. entfernten nach Ermüdung einer kommerziellen PZT-Probe die ersten 30  $\mu\text{m}$  der Probe samt Elektrode auf jeder Probenseite durch Polieren mit SiC-Pulver und konnten danach eine höhere Polarisierung messen, je nachdem, bei welchen Temperaturen die verwendeten Silberpasten eingebrannt wurden [82]. Weiteres Abschleifen der Probe veränderte die Materialparameter nur geringfügig. Auch die durch Ermüdung ver-

änderte Schaltkinetik konnte teilweise oder ganz wiederhergestellt werden [48]. Mit höherer Einbrenntemperatur der Silberelektroden weitet sich die Schädigungszone in das Material aus, und weniger Parameter konnten durch Abschleifen wieder hergestellt werden. Tiefenabhängige Untersuchungen der Domänenstruktur wurden von Hong et al. an unermüdeten PZT-Massivwerkstoffen ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  mit 2% Nb) mittels PFM-Messungen durchgeführt [83]. Dabei charakterisierten sie den Anteil an Domänen, die nicht in Polungsrichtung ausgerichtet waren und bezeichneten diese als zurückschaltende Polarisationsbereiche. Durch Ätzen mit HF und HCl entfernten sie einen Teil der Probe und untersuchten die Domänenstruktur erneut. Sie fanden heraus, dass der Anteil zurückschaltender Bereiche ab einer Tiefe von 500 nm deutlich abnahm. Außerdem beobachteten sie  $90^\circ$ -Domänen, die hauptsächlich an diesen zurückgeschalteten Flächen zu finden waren. Sie erklärten das Vorhandensein von  $90^\circ$ -Domänen nahe der PZT/Luft-Grenzfläche durch die Forderung der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung, so dass der Normalenvektor der Polarisation auf der Grenzfläche verschwindet. Die  $90^\circ$ -Domänen dienen als Nukleationszentren für die zurückschaltenden Bereiche.

Shvartsman et al. untersuchten die Domänenstruktur in unterschiedlichen Tiefen von ermüdeten PZT-Massivproben [84]. Sie fanden heraus, dass mit steigender Ermüdung der Flächenanteil von  $180^\circ$ - zu  $90^\circ$ -Domänen abnimmt, wobei mehr  $90^\circ$ -Domänen entstehen. Zusätzlich ist das Erscheinungsbild der Domänen in einer ermüdeten Probe tiefenabhängig. In einer Tiefe von  $50 \mu\text{m}$  weisen die Domänen eine Vorzugsorientierung auf, und große Domänenbereiche sind stark deformiert im Vergleich zu der Form der Domänen in der unermüdeten Probe. In einer Tiefe von  $100 \mu\text{m}$  hingegen tritt keine Vorzugsorientierung mehr auf, und die Bereiche mit deformierten Domänen werden minimiert. Die Domänen deformation wird auf Defektagglomerate in Bereichen nahe der Elektroden zurückgeführt. Als Ursache für die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der Domänen werden mechanische Spannungen angenommen, die während des Schaltens zwischen benachbarten Körnern entstehen.

### 2.4.5 Einflussgrößen auf unipolare Ermüdung

Die unipolare Ermüdung ist in der Literatur weitaus weniger untersucht und beschrieben als die bipolare Ermüdung, obwohl es sich um den für Aktuatoren typischen Belastungsfall handelt. Im Anwendungsbereich der Aktuatoren, vor allem



der Vielschichtaktuatoren, muss man zwischen der Bauteilermüdung und der reinen Materialermüdung unterscheiden.

Die Bauteilermüdung ist durch das Bauteildesign bedingt, vor allem wenn schaltende (aktive) und nicht-schaltende (inaktive) Bereiche vorliegen. Inaktive Bereiche treten speziell in Vielschichtaktuatoren auf und entstehen dadurch, dass die Elektroden nicht durch das ganze Bauteil hindurch gehen und es zu Elektrodenkanten im Material kommt. Zwischen schaltenden und nichtschaltenden Bereichen kommt es zu Spannungen, und Risse werden initiiert. Andere Geometrien, die keine internen Elektrodenkanten haben [85], werden aus Kostengründen für Anwendungen nicht realisiert. Andere Degradationsprobleme, die bei Vielschichtaktuatoren auftreten können, sind die Schädigung der Kontaktflächen zwischen Keramik und Elektrode [86] oder die Reaktion des Elektrodenmaterials mit der Keramik während des Sinterprozesses [87]. Die Ermüdung eines Vielschichtaktuators unter unipolaren Feldern wurde zum Beispiel von Koh et al. [88] oder Thongrueng et al. [89] untersucht. Sie stellten einen Rückgang der maximal erreichbaren Dehnung durch das unipolare Feld und starke Rissbildung fest. Außerdem stellten sie fest, dass Vielschichtaktuatoren mit internen Elektroden unter Gleichfeldbelastung durch Elektromigration des Elektrodenmaterials stark geschädigt werden.

Die reine Materialermüdung unter unipolaren Feldern wurde von Pan et al. [90], Verdier et al. [21, 91] und Wang et al. [23] untersucht. Die genannten Arbeiten behandeln jedoch hauptsächlich den Unterschied zwischen bipolarer und unipolarer Ermüdung, wobei der Unterschied nur phänomenologisch beschrieben wird. Verdier et al. untersuchten die Stabilität der durch unipolare Ermüdung aufgebauten Dehnungsasymmetrie gegenüber bipolarer Zyklisierung, hohen elektrischen Feldern und hoher Temperatur [21, 91]. Bipolare Messzyklen nach unipolarer Ermüdung reduzieren die Dehnungsasymmetrie, jedoch erhält man auch nach 200 Zyklen keine symmetrische Dehnungshysterese. Bipolare Messzyklen mit ansteigenden elektrischen Feldern (bis  $4 E_c$ ) stellen die geschädigte schaltbare Polarisation wieder her, jedoch bleibt die Asymmetrie der Dehnungshysterese für kleine Zyklenzahlen erhalten. Eine Temperaturbehandlung der ermüdeten Probe bei  $100\text{ °C}$  verringert hingegen die Asymmetrie deutlich, und ab einer Temperatur von  $250\text{ °C}$  ist die Hysterese wieder symmetrisch.

### 2.4.6 Modelle der unipolaren Ermüdung

Der Aufbau der Dehnungsasymmetrie kann durch die Bildung einer Offsetpolarisation  $\pi$  im Material erklärt werden. Durch den quadratischen Zusammenhang zwischen Dehnung und Polarisation gemäß der Elektrostriktionsgleichung führt eine Verschiebung der Polarisationshysterese zu einer asymmetrischen Dehnungshysterese. Verdier et al. schätzten die Offsetpolarisation zu  $0,074 \text{ C/m}^2$  nach  $3,2 \times 10^8$  unipolaren Zyklen ab, was ungefähr 12% der ursprünglichen schaltbaren Polarisation entspricht [21]. Die Abschätzung erfolgte dabei durch Anpassung von  $P^2(E)$  an eine ermüdete Dehnungshysterese. Als Ursache der Offsetpolarisation wurde eine Ladungsträgeransammlung an Korngrenzen durch das wiederholte Anlegen des elektrischen Feldes in eine Richtung angenommen. Als Folge werden lokal Offsetfelder und auch Offsetpolarisationen aufgebaut. Eine detailliertere Vorstellung der unipolaren Ermüdungsmechanismen ist in der Literatur jedoch nicht zu finden.

### 2.4.7 Sesquipolare Ermüdung

Die Ermüdung von ferroelektrischen Materialien mit sesquipolaren elektrischen Feldern ist in der Literatur kaum beschrieben. Chaplya und Carman legten während ihren Ermüdungsuntersuchungen zwar niedrige negative Felder und hohe positive Felder an die untersuchten Proben an, jedoch wurde das Ermüdungsverhalten in dieser Arbeit nicht untersucht [19]. Erste Ermüdungsuntersuchungen unter sesquipolaren Feldern wurden von Wang et al. durchgeführt, jedoch wurde auf dieses Signal nicht genauer eingegangen, und die Ermüdung diente nur als Vergleichsmessung zu einer unipolaren Ermüdung [23]. Sie sahen einen Anstieg der piezoelektrischen Konstante  $d_{31}$  mit steigender Zyklenzahl, während die unipolare Ermüdung zu einem leichten Abfall führte. Die Autoren erklärten das durch eine erhöhte Domänenwandbeweglichkeit durch das Zyklieren.

## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Proben und Elektrodenmaterialien beschrieben. Außerdem wird detailliert auf die Messabläufe eingegangen und die Methode Piezokraftmikroskopie (Piezoresponse force microscopy, PFM), die in diese Arbeit benutzt wurde, erläutert. Mit dieser Methode lassen sich ferroelektrische Domänen abbilden. Aufgrund der sehr guten Ortsauflösung können auch einzelne Domänen geschaltet werden und das lokale Schaltverhalten der Probe bestimmt werden. Die PFM-Messungen wurden an der North Carolina State University (NC-SU) in einem dreimonatigen Forschungsaufenthalt in der Gruppe von Prof. Alexei Gruverman durchgeführt. Zum Schluß werden noch die Parameter aufgeführt, die zur Charakterisierung des Ermüdungszustands einer Probe verwendet werden.

### 3.1 Probenbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Sorten PZT-Proben verwendet. Die meisten Messungen, besonders die Untersuchung des Einflusses des Elektrodenmaterials, wurden an den kommerziellen Proben PIC151 der Firma PI Ceramics GmbH (Lederhose, Deutschland) durchgeführt. Sie haben die Zusammensetzung  $\text{Pb}_{0,99}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,47}(\text{Ni}_{0,33}\text{Sb}_{0,67})_{0,08}]\text{O}_3$  und liegen auf der tetragonalen Seite der morphotropen Phasengrenze. Einige Parameter der Proben sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Die PIC151-Proben sind scheibenförmig mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von ungefähr 1 mm. Einige Proben wurden von PI Ceramic bereits mit Elektroden versehen. Dafür wurde eine Silberpaste mit einem Durchmesser von 9,5 mm zentriert auf die Proben aufgebracht, die anschließend bei 850 °C eingebrannt

Name	Größe
Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	7,8
Durchschnittliche Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	6
Curie-Temperatur $T_c$ [°C]	250
Relative Permittivitätszahl ( $\parallel$ zu P) $\varepsilon_{33}$	2400
Relative Permittivitätszahl ( $\perp$ zu P) $\varepsilon_{11}$	1980
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan\delta$	$20 \times 10^{-3}$
Piezoelektrische Ladungskonstante $d_{31}$ [pm/V]	-210
Piezoelektrische Ladungskonstante $d_{33}$ [pm/V]	500

**Tabelle 3.1:** Parameter für PIC151 aus dem Datenblatt der Firma PI Ceramic

wurde. Die Elektrode bedeckt nicht die komplette Probenfläche, um vor elektrischen Überschlügen zu schützen. Die Proben waren bei Lieferung ungepolt.

Proben ohne von dem Hersteller aufgebraute Silberelektroden wurden mit Diamantpaste bis zu einer gewissen Körnung (meist 1  $\mu\text{m}$ ) poliert, mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und mit verschiedenen Elektroden versehen. Als Elektrodenmaterial wurden verschiedene Silberpasten der Firmen Gwent, Dupont und Conrad Electronic benutzt, die zum Teil eingebrannt wurden. Details dazu sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Bei Raumtemperatur getrocknete Pasten enthalten einen hohen organischen Anteil,

Nr.	Bezeichnung	Firma	Einbrenntemperatur
1	Silberpaste C80120P11	} Gwent Electronic Materials Ltd. (UK)	800 °C
2	Silberpaste C80415D5		400 °C - 600°C
3	Silberpaste 4929	DuPont Ltd. (UK)	200 °C
4	Silberleitlack	Conrad Electronic GmbH	RT/400 °C

**Tabelle 3.2:** Verwendete Silberpasten und -lacke (Silbergehalt zwischen 60% und 70%).

der mit steigender Einbrenntemperatur reduziert wird. Dadurch wird der elektrische Kontakt zur Probe besser. Neben den Silberpasten oder dem Silberleitlack wurden auch gesputterte Pt- und Ag-Elektroden verwendet, um einen sehr guten elektrischen Kontakt zu erhalten. Die Elektrodenmaterialien wurden ausgewählt, weil aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Pt (ca. 5,6 V) und Ag (ca. 4,3 V) eine unterschiedliche Bandverbiegung an der Grenzfläche Ag/PZT und Pt/PZT zu erwarten ist. Wenn Ladungsträgerinjektion eine Rolle bei der Ermüdung spielt, sollte man Unterschiede für diese zwei Metalle sehen. Die Elektroden wurden in einer Dicke von 50 nm mit einem Sputtergerät (Sputter Coater SCD 050, Balzers) mit Hilfe eines Plasmastroms von 60 mA unter 0,05 mbar Ar-Gas auf die Proben aufgebracht. Um die dünnen Elektroden vor Kratzern zu schützen, wurde eine Schutzschicht appliziert. Dafür wurde die oben aufgeführte Silberpaste Nummer 2, die bei 400 °C eingebrannt wurde, oder der Silberleitlack (Nummer 4), der bei Raumtemperatur getrocknet wurde, verwendet. Auf der gesputterten Ag-Elektrode haftete der Silberleitlack nicht, so dass hier nur die Silberpaste als Schutzschicht verwendet wurde. Auf den gesputterten Pt-Elektroden hafteten sowohl die Silberpaste als auch der Silberleitlack. In diesem Fall wurde der Einfluss der beiden Schutzschichten untersucht. Die anderen aufgeführten Silberpasten wurden nicht als Schutzschicht verwendet.

Einige der bipolaren Ermüdungsuntersuchungen wurden mit dem Material durchgeführt, welches im Rahmen des Projekts A2 im SFB 595 von Prof. Hoffmann, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe hergestellt wurde. Dabei handelt es sich um PZT der Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,525}\text{Ti}_{0,475})\text{O}_3$  mit unterschiedlichen Dotierungen, die Selten-Erd-Ionen enthalten. Als Dotierung wurde 1 % La, 2 % La, 1 % Gd und 1 % La + 0,5 % Fe (Kodotierung) verwendet. In dieser Arbeit werden für die unterschiedlichen Probentypen die in Tabelle 3.3 aufgeführten Bezeichnungen verwendet.

Die zur Probenherstellung verwendeten Pulver wurden nach dem Mischoxid-Verfahren hergestellt, zu zylinderförmigen Grünkörpern verpresst (Durchmesser zwischen 9,5 und 10 mm) und bei 1050 °C oder 1225 °C gesintert. Die keramischen Zylinder wurden mit einer Drahtsäge in Scheiben geschnitten, poliert und wie die PIC151-Proben mit gesputterten Elektroden samt Schutzschicht versehen. Bei diesen Proben wurden nur zwei Elektrodenarten verwendet, gesputtertes Ag mit Silberpaste und gesputtertes Pt mit Silberleitlack als Schutzschicht.

Dotierung	Sintertemperatur	Bezeichnung
1% La	1050 °C	KL1
2% La	1050 °C	KL2
2% La	1225 °C	KL2B
1% La + 0,5% Fe	1050 °C	KCo
1% Gd	1050 °C	KGd1

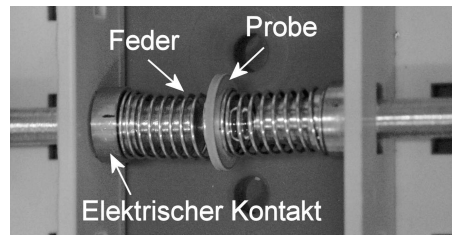
**Tabelle 3.3:** PZT dotiert mit Seltenen Erden und ihre Bezeichnungen.

## 3.2 Messablauf

### 3.2.1 Zyklisierung

Die Proben wurden während der Ermüdung von zwei Federn beweglich gehalten, wie in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Durch die Federn wurde sichergestellt, dass während der Ermüdung kein mechanischer Druck auf die Probe ausgeübt wurde. Der gesamte Probenhalter befand sich in einem Silikonölbad (AK35, Wacker-Chemie GmbH), um elektrische Überschlüge zu vermeiden. Die bipolare Zyklisierung wurde mit einem sinusförmigen Zykliefeld mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Amplitude von  $\pm 2$  kV/mm durchgeführt, was etwa  $2E_c$  entspricht. Für lange Zyklisierungszeiten wurde die Wechselspannung zügig von Null auf den gewünschten Maximalwert innerhalb weniger Sekunden hochgeregelt. Im Falle von sehr kurzen Zyklisierungszeiten wurde zwischen der Hochspannungsquelle und der Probe ein Schalter eingebaut, der ein sofortiges Anlegen der Spannung an die Probe erlaubt. Nach unterschiedlich langen Zyklisierungszeiten wurde die Ermüdung gestoppt und die ferroelektrischen Hysteresen der Proben in einem anderen Aufbau gemessen. Danach wurden die Proben wieder in die Zyklisierapparatur eingesetzt und weiter ermüdet. Die Zyklisierungszeiten wurden immer in die entsprechenden Zyklenzahlen umgerechnet.

Im Falle von unipolarer oder sesquipolarer Zyklisierung wurde ein regelbares Gleichspannungsnetzteil in Reihe zu der Probe eingebaut, mit welchem das Wechselspannungssignal mit einer Gleichspannung überlagert werden konnte. Auf diese Art und Weise ließen sich die gewünschten unipolaren und sesquipolaren Ermüdungssignale einstellen. Die Frequenz des unipolaren und sesquipolaren Ermüdungssignals betrug 50 Hz. Vier



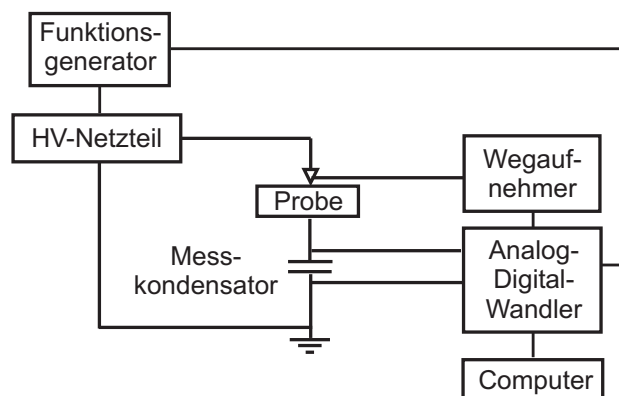
**Abbildung 3.1:** Probenhalter zur Probenzyklisierung.

Proben wurden darüber hinaus mit 300 Hz unipolar ermüdet.

Es wurden auch Messungen mit angelegten Gleichspannungsfeldern durchgeführt. Dafür wurde eine Gleichspannung von 2 kV/mm an die Probe angelegt. Nach bestimmten Zeiten wurde die Belastung unterbrochen und der Ermüdungszustand mit bipolar gemessenen Hysteresen charakterisiert.

### 3.2.2 Polarisation und Dehnung

Die Großsignalmessungen der Polarisation  $P(E)$  und der Dehnung  $S(E)$  konnten in zwei verschiedenen Aufbauten durchgeführt werden. Der erste Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.



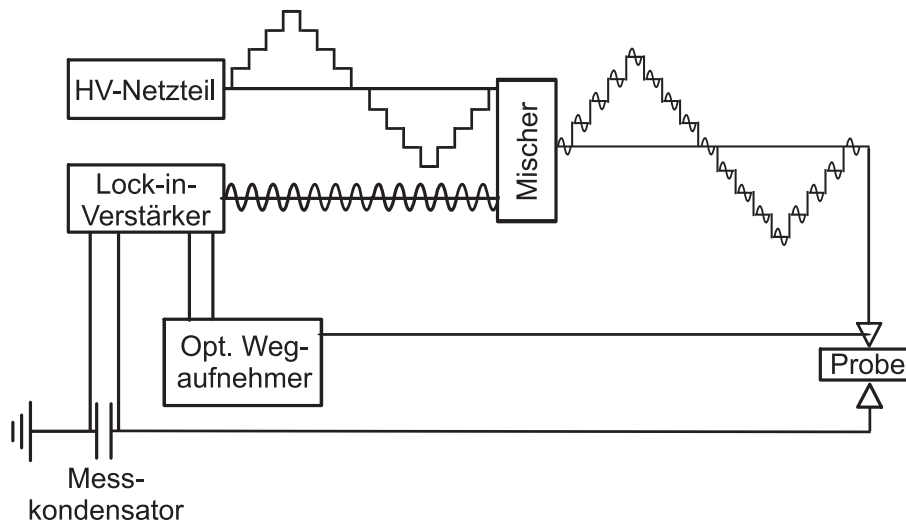
**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau der Großsignalmessung.

Mit einem Hochspannungsnetzteil (F.u.G Elektronik GmbH), das mit einem Funktionsgenerator (Hewlett Packard) geregelt wurde, wurde ein dreieckförmiges Signal bis zu dem gewünschten Feld von  $2E_c$  mit einer Frequenz von 40 mHz an die Probe angelegt. Die Polarisationsänderung als Funktion der angelegten Spannung wurde

mittels eines Messkondensators von  $15 \mu\text{C}$  ( $\gg C_{\text{Probe}}$ ) gemessen, der seriell zwischen Probe und Null-Potential geschaltet wurde. Die Probe wurde während der Messung von zwei abgerundeten Metallspitzen gehalten. Die untere Spitze war fixiert, während die obere beweglich gelagert einen Teil eines Messfühlers (linear variable displacement transducer, LVDT) bildete. Die Spitze des Messfühlers erfüllte gleichzeitig die Funktion des elektrischen Kontaktpunkts zur Probe. Der Messfühler war mit einer Messbrücke (Hottinger Baldwin Messtechnik) verbunden und hatte eine Auflösung von 20 nm. Die angelegte Spannung, der Spannungsabfall über dem Messkondensator und die Dehnung wurden über einen Analog-Digital-Wandler an einen Messcomputer übermittelt.

### 3.2.3 Dielektrische und piezoelektrische Konstante

In einem zweiten Aufbau wurden zwei Kleinsignalparameter gemessen, die Komponente  $d_{33}(E)$  des piezoelektrischen Tensors (piezoelektrische Konstante) und die relative Permittivitätszahl  $\varepsilon_{33}(E)$  (dielektrische Konstante). Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau der Kleinsignalmessung.

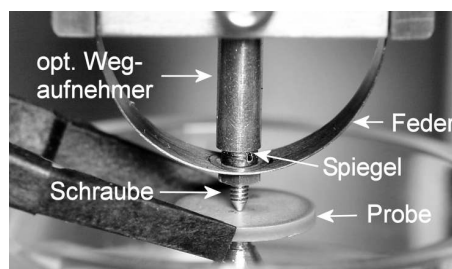
Das Messprinzip entspricht dem der Großsignalmessung. Über ein Hochspannungsnetzteil wird eine Gleichspannung an die Probe angelegt. Ein Lock-in-Verstärker (SR 830, Scientific Instruments) erzeugt ein schwaches Wechselspannungssignal mit einer Amplitude von 5 V und einer Frequenz von 1 kHz. Die Wechselspannung wird so gewählt, dass man sich im Gültigkeitsbereich der Gleichungen 2.5 und 2.8 befindet.



Das bedeutet, dass mit dem Wechselspannungssignal nur Bereiche der Hysteresen durchfahren werden, in denen die Dehnung oder Polarisation näherungsweise lineare Funktionen des elektrischen Feldes sind. Die Frequenz muss weit von der Resonanzfrequenz der Probe und des Messaufbaus entfernt liegen. Ein Mischer überlagert die Gleich- und die Wechselspannung. An einem Messkondensator von  $15 \mu\text{F}$  wird die Polarisationsänderung der Probe gemessen. Die Polarisationsänderung aufgrund des Gleichspannungsfeldes wurde über einen im Lock-in-Verstärker eingebauten Analog-Digital-Wandler an den Messrechner übermittelt. Zusätzlich wird der Spannungsabfall über dem Messkondensator zu dem Lock-in-Verstärker zurückgeführt. Die Amplitude des Spannungssignals und die Phase bezüglich des Referenzsignals werden ebenfalls an den Messcomputer übermittelt. Die Änderung der Polarisation durch die Wechselspannung entspricht der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{33}$ . Aus Gleichung 2.5 und  $D_i \approx P_i$  für die hier verwendeten Proben folgt:

$$\frac{\delta P_i}{\delta E_j} \approx \frac{\Delta P_i}{\Delta E_j} = \epsilon_0 \epsilon_{ij} \quad (3.1)$$

Die Genauigkeit der so ermittelten Polarisation beträgt  $\pm 2\%$ . Darin sind auch bereits die Ungenauigkeiten der Probenmaße enthalten. Die Dehnung wird mit einem optischen Wegaufnehmer mit einer sehr hohen Auflösung gemessen. Diese ist aufgrund der Messtechnik im Falle von  $S(E_{dc})$  50 nm und im Falle von  $d_{33}(E_{dc})$  5 pm (differentiell). Für die Messungen wurde ein spezieller Probenhalter eingesetzt (siehe Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4:** Probenhalter während der Kleinsignalmessung.

Eine abgerundete metallische Spitze unter der Probe ist fixiert und dient als elektrischer Kontakt zur Probe. Die Probe wird durch eine abgerundete Schraube von oben leicht gehalten. Die Schraube ist an einem Federbogen befestigt und besitzt einen polierten Kopf, der als Spiegel dient. Das Lichtleitkabel des optischen Wegaufnehmers wird so eingestellt, dass nur ein sehr kleiner Spalt zwischen dem Kabel

und dem Spiegel besteht. Dehnt sich die Probe gegen den geringen Widerstand der Feder aus, so wird der Abstand zwischen Spiegel und Lichtleitkabel verkleinert. Das von dem Spiegel reflektierte Licht wird durch das Lichtleitkabel registriert und aufgrund des Intensitätsunterschiedes zwischen dem Licht, welches das Lichtleitkabel verlässt und dem, welches wieder eintritt, kann die Änderung des Abstandes zwischen Spiegel und Lichtleitkabel gemessen werden. Da alle Komponenten in diesem optischen Aufbau analog sind, ist der Einsatz von Lock-In-Verstärkern möglich. Die Dehnungsantwort der Probe auf die Wechselspannungen erfolgt wie bei der Polarisation mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers. Die Änderung der Dehnung aufgrund des angelegten Wechselspannungsfelds entspricht näherungsweise der piezoelektrischen Konstante  $d_{33} = \Delta S_{ac}/\Delta E_{ac}$ . Die gemessenen Dehnungen reagieren sehr sensitiv auf die genaue Probenpositionierung in dem Probenhalter. Die sich daraus ergebende Reproduzierbarkeit wurde zu  $\pm 5\%$  abgeschätzt.

Während der Messung einer kompletten Hysterese wird die Gleichspannung schrittweise erhöht bzw. verringert, bis  $\pm 2 E_c$  erreicht sind. Die Spannung wird in jedem Schritt für 5,5 Sekunden konstant gehalten und  $d_{33}(E_{dc})$ ,  $\varepsilon_{33}(E_{dc})$ ,  $P(E_{dc})$  und  $S(E_{dc})$  bestimmt. Die Schrittweiten waren je nach Probendicke zwischen 70 V/mm und 100 V/mm. Der Fehler in der Bestimmung der Koerzitivfelder aufgrund der verschiedenen Schrittweiten wurde zu  $\pm 20$  V/mm abgeschätzt. Die effektive Messfrequenz für die Großsignale  $P$  und  $S$  beträgt ungefähr 2 mHz. Das Messprogramm wurde mit der Software LabView (National Instruments) erstellt und gesteuert.

Aus den gemessenen Kleinsignalparametern  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  lässt sich unter Zuhilfenahme einiger Annahmen die Offsetpolarisation  $\pi$  extrahieren. Mit Hilfe der piezoelektrischen Gleichung 2.8 und der Elektrostriktionsgleichung 2.6 kann die ferroelektrische Dehnung durch

$$S_3(E) = d_{33}(E) E_3 + Q_{\text{eff}} P_3^2(E) \quad (3.2)$$

beschrieben werden. Hierbei werden nur die Komponenten von  $S$ ,  $P$  und  $E$  in einer Richtung betrachtet (Index 3). Betrachtet man polykristalline Materialien, so wird aus dem Elektrostriktionskoeffizient  $Q_{3333}$  ein effektiver Koeffizient  $Q_{\text{eff}}$ . Wir nehmen in erster Näherung an, dass dieser Koeffizient unabhängig vom elektrischen Feld ist. Dies ist nach Kholkin et al. zumindest für dünne PZT-Filme eine gerechtfertigte

Annahme [92]. Betrachtet man nur die Werte bei  $E = 0$ , so wird Gleichung 3.2 zu

$$S_3(0) = Q_{\text{eff}} P_3^2(0). \quad (3.3)$$

Durch das Vorhandensein einer Offsetpolarisation  $\pi$  wird der Absolutwert der Polarisation verändert, was man nicht messen kann, jedoch einen Einfluss auf die Dehnung hat.

$$S_3(0) = Q_{\text{eff}} [P_3(0) + \pi]^2 \quad (3.4)$$

Beim Messen der dielektrischen und piezoelektrischen Hysteresen, wird eine kleine Wechsellspannung an die Probe angelegt und die Änderung von  $S$  und  $P$  gemessen. Es wird angenommen, dass sich in diesem Bereich  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  linear mit dem elektrischen Feld ändern und die dielektrische und piezoelektrischen Gleichungen (2.5 und 2.8) erfüllt sind. Die Änderung der Dehnung durch die Wechsellspannung entspricht dann dem Wert  $d_{33}$  und kann durch die Ableitung von Gleichung 3.4 beschrieben werden:

$$d_{33}(0) = 2 Q_{\text{eff}} [P_3(0) + \pi] \varepsilon_0 \varepsilon_{33}(0) \quad (3.5)$$

Die Werte bei  $E = 0$  werden zukünftig als remanente Werte bezeichnet und mit dem Index  $r$  kenntlich gemacht. Betrachtet man die Summe und die Differenz des Quotienten  $d_{33,r}/\varepsilon_{33,r}$  von positiven (+) und negativen (−) Feldern aus kommend ( $d_{33,r}^+/\varepsilon_{33,r}^+$  bzw.  $d_{33,r}^-/\varepsilon_{33,r}^-$ ; siehe auch Abbildung 3.9), so kann man die Offsetpolarisation  $\pi$  näherungsweise berechnen:

$$\pi = \frac{1}{2} \left( \frac{d_{33,r}^+/\varepsilon_{33,r}^+ + d_{33,r}^-/\varepsilon_{33,r}^-}{d_{33,r}^+/\varepsilon_{33,r}^+ - d_{33,r}^-/\varepsilon_{33,r}^-} \right) 2P_r \quad (3.6)$$

Die gemessenen dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten müssen unterschieden werden von den Steigungen der Großsignalhysteresen  $dS(E)/dE$  und  $dP(E)/dE$ . Zum einen werden die Kleinsignalparameter bei einer anderen Frequenz bestimmt (1 kHz im Gegensatz zu 2 mHz für die Großsignalhysteresen), und zum anderen schal-

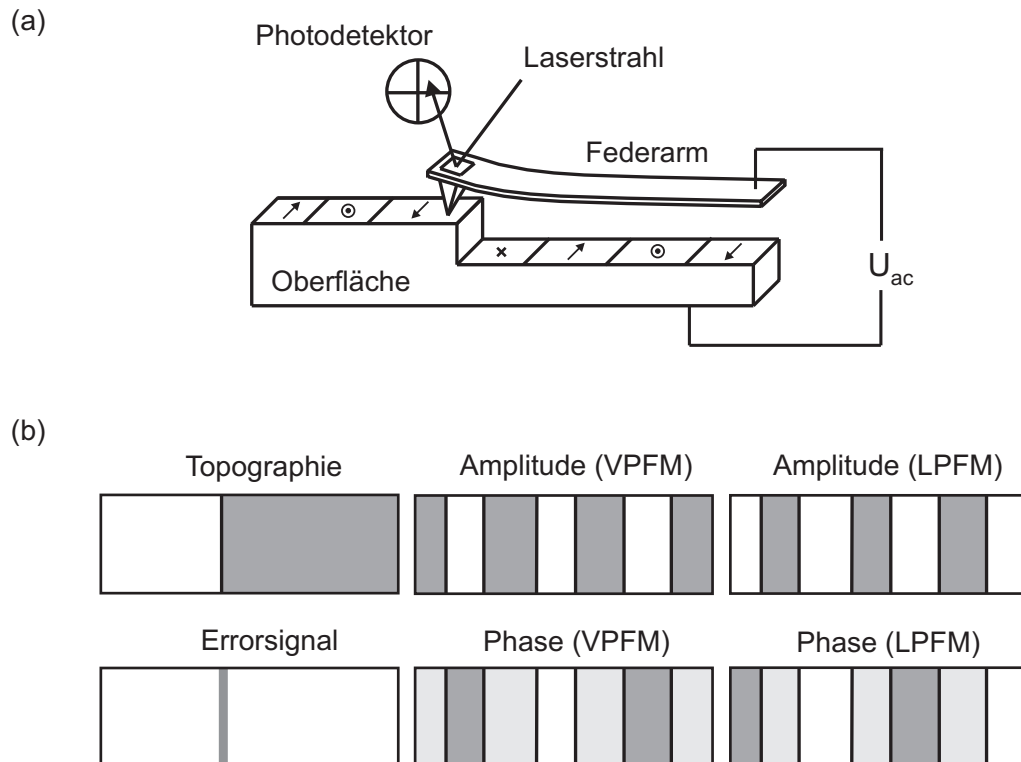
ten andere Volumenanteile bei einem kleinen Wechselfeld als beim Durchschalten der Probe. Dies wird zum Beispiel mit dem Preisach-Modell beschrieben [93, 94, 95].

### 3.2.4 Piezokraftmikroskopie (PFM)

#### Messprinzip

Um das lokale Schaltverhalten bipolar ermüdeter Proben zu messen, wurden PFM-Messungen durchgeführt. Dabei wird ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) verwendet (TM Microscopes Autoprobe CP-R). Eine dünne Spitze, die an einem Federarm befestigt ist, wird in Kontakt mit der zu untersuchenden Probenoberfläche gebracht (siehe Abbildung 3.5 (a)). Die Kontaktkraft zwischen Spitze und Probe wird während der Messungen konstant gehalten. Ein Laserstrahl trifft auf einen Spiegel auf dem Federarm, der den Strahl auf einen Photodetektor mit vier Segmenten reflektiert. Fährt man mit der Spitze unter einer konstanten Last über die Probe, so führen Änderungen in der Oberflächentopographie zu einer Höhenregulierung der Spitze. Aus dieser Höheninformation erhält man ein Topographiebild. Änderungen in der Oberflächentopographie führen außerdem zu einer veränderten Federarmdurchbiegung oder -torsion, was durch den Photodetektor registriert werden kann. Diese Änderungen sind am stärksten an Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche wie zum Beispiel Stufen oder "Löcher" (z. B. Kratzer oder Ausbrüche). Diese Information wird in dem so genannten Errorsignal dargestellt und zeigt die Bereiche an, an denen sich die Topographie stark ändert, und ist somit die "Ableitung" des Topographiebildes.

Legt man eine schwache Wechselfeldspannung zwischen der Probenunterseite und der AFM-Spitze an, so reagieren die Domänen unterhalb der Spitze auf diese Spannung, indem sie sich ausdehnen oder zusammenziehen. Man unterscheidet zwischen vertikalen (VPFM) und lateralen PFM-Messungen (LPFM). Bei einer VPFM-Messung wird die Dehnung der Domäne normal zur Probenoberfläche analysiert. Hierbei erhält man Informationen über die Vektorkomponente der Polarisation aus der Probenebene heraus. Bei LPFM wird die Bewegung in der Ebene der Probenoberfläche untersucht, und man erhält Informationen über die Vektorkomponente der Polarisation in dieser Ebene. Bei VPFM wird hauptsächlich die Durchbiegung des Feder-



**Abbildung 3.5:** (a) Funktionsweise PFM und (b) Erklärung der PFM-Signale für die Struktur aus (a).

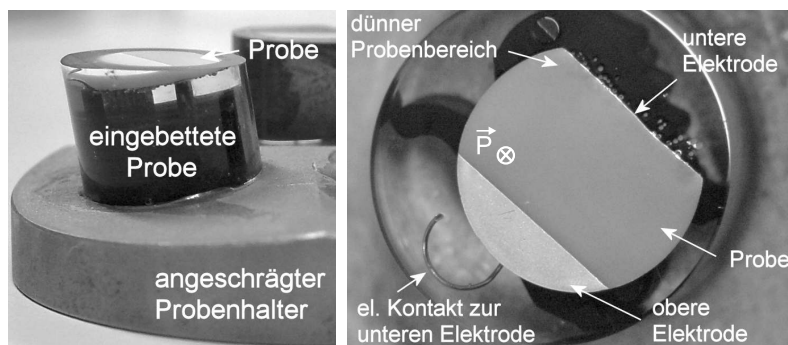
arms, bei LPFM hauptsächlich die Torsion des Federarms verändert. Die Reaktion der Domänen auf das angelegte ac-Signal wird durch eine Lock-in-Technik mit dem angelegten Signal verglichen und bezüglich der Phasenverschiebung und der Amplitude analysiert. Die Amplitude ist ein Maß für die lokale Piezoelektrizität, und die Phase gibt an, ob die Domäne sich in oder gegen die Feldrichtung ausdehnt. Daraus kann man schließen, ob der Polarisationsvektor der Domäne aus der Oberflächeebene heraus oder hinein zeigt. Der verwendete Aufbau war so kalibriert, dass Domänen, die sich aus der Ebene heraus ausdehnen, dunkel dargestellt werden, genau wie Domänen, die sich innerhalb der Ebene der Probenoberfläche vom Federarm aus gesehen nach rechts bewegen. Zur Veranschaulichung sind die entsprechenden PFM-Bilder der Struktur aus Abbildung 3.5 (a) schematisch dargestellt.

Es wird davon ausgegangen, dass in dem untersuchten Probenbereich nur Domänen vorliegen, die parallel oder senkrecht zur Probenoberfläche angeordnet sind, wobei die Polarisationsvektoren alle senkrecht zueinander stehen. Tastet man mit der AFM-Spitze den gezeigten Oberflächenbereich ab so erhält man an der Stufe eine Höhenänderung der Spitze. Die dazugehörigen Topographie- und Errorsignale sind

in Abbildung 3.5 (b) links gezeigt. Das Amplitudenbild der VPFM-Messung zeigt an, welche Domäne eine vertikale Polarisationskomponente hat, sagt aber nichts über die Richtung der Domänen aus. Somit ist die zweite, vierte und sechste Domäne von links aus gesehen hell dargestellt, die anderen, die keine vertikale Polarisationskomponente besitzen, sind dunkel. Das Phasenbild gibt Informationen über die Richtung der Polarisationsvektoren. Zeigt sie aus der Ebene heraus, so ist sie dunkel dargestellt, in die Ebene hinein erscheint sie hell. Die Domänen, die kein Signal liefern sind hellgrau. Tastet man den gleichen Bereich ab und untersucht diesmal die laterale Polarisationskomponente, so erhält man ein ähnliches Bild (Abbildung 3.5 (b) rechts). Aus den Informationen von VPFM und LPFM kann man die Domänenstruktur rekonstruieren. Handelt es sich nicht um eine solch idealisierte Domänenstruktur wie in Abbildung 3.5 (a) gezeigt, sondern um eine reale, so benötigt man eine weitere LPFM-Abtastung, die um  $90^\circ$  bezüglich der ersten LPFM-Abtastung gedreht ist [56]. Damit kann die komplette Domänenstruktur rekonstruiert werden. Dafür muss die Probe jedoch entsprechend dünn sein, sonst beeinflussen Domänen aus tieferen Bereichen der Probe das gemessene Signal an der Oberfläche. Zur weiteren Beschreibung der Methode siehe auch [96, 97, 98, 99, 100]. An den in dieser Arbeit untersuchten Massivproben wurden nur VPFM-Messungen durchgeführt.

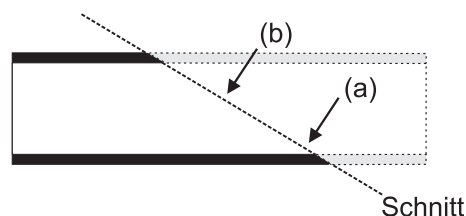
### Probenpräparation

Aufgrund der Inhomogenität von bipolar ermüdeten Proben [82] wurde das lokale Schaltverhalten in verschiedenen Tiefen in der Probe untersucht. Dafür wurden die Proben in Epoxid-Harz (EpoFix, Struers) eingebettet und auf einen ca.  $10^\circ$  angeschrägten Probenhalter aufgebracht (siehe Abbildung 3.6 links).



**Abbildung 3.6:** Präparation der Querschliffe.

Die Proben wurden dann mit einer Schleifmaschine abgeschliffen, so dass der gesamte Querschnitt der Probe sichtbar wurde [101]. Die lokale Probendicke wurde später von der Position der Spitze auf der Probe und dem Winkel des Schrägschliffs bestimmt. Die untere Elektrode wurde mit einem Draht elektrisch leitend verbunden, der mit eingebettet und aus dem Harz herausgeführt wurde. Damit bleibt die untere Elektrode elektrisch kontaktierbar. Der sichtbare Bereich der Probe entspricht einem vergrößerten Querschnitt aufgrund der Ansträgung. Damit erhöht sich die Ortsauflösung in die Tiefe um einen Faktor von 5,8. Ferner erhält man aufgrund des kleinen Kippwinkels im Wesentlichen die Polarisationskomponenten in Zyklerrichtung, die bei einem Querschliff unter  $90^\circ$  nicht zugänglich sind. Die Proben wurden, falls nicht anders vermerkt, vor dem Einbetten durch die Messung einer ferroelektrischen Hysterese gepolt. Dann wurden die Probe so eingebettet, dass die Polarisationsrichtung nach unten zeigte (siehe Abbildung 3.6 rechts). Die abgeschliffenen Proben wurden mit Diamantpaste ( $15\ \mu\text{m}$ ,  $6\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$ ,  $\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$ ) und abschließend mit einer Poliersuspension (Masterpolish, Buehler) poliert. Die Proben wurden nach dem Polieren mit Phosphorsäure für 20 Sekunden bei Raumtemperatur geätzt, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. Es wird angenommen, dass sich die Domänenstruktur durch das Polieren oder Ätzen nicht signifikant ändert [102], oder sich zumindest bei allen Proben aufgrund der gleichen Präparation gleich ändert, so dass Unterschiede zwischen verschiedenen stark ermüdeten Proben alleine auf die Ermüdung zurückgeführt werden können. Diese spezielle Probenpräparation erlaubt es, das lokale Schaltverhalten in unterschiedlichen Probenregionen zu untersuchen. Es wurden zwei Bereiche unterschieden (siehe Abbildung 3.7). Die dünne Probenregion, in der die Probe höchstens ein Korn dick ( $6\ \mu\text{m}$ ) und der Einfluss von Korngrenzen senkrecht zum angelegten Feld minimal war (a), und die dicke Probenregion mit einer Dicke von mehr als einem Korn (b).



**Abbildung 3.7:** PFM-Messungen in der dünnen Probenregion (a) und in dicken Probenregionen (b).

## Messparameter

Für die Untersuchungen wurde ein kommerzieller leitfähiger Silizium-Federarm mit einer Federkonstante von  $k = 40 \text{ N/m}$ , einer Resonanzfrequenz von  $170 \text{ kHz}$  und einem Spitzenradius von weniger als  $10 \text{ nm}$  benutzt (NSC16, Micromasch). Die Wechselspannung, die zwischen Probenunterseite und AFM-Spitze angelegt wurde, um die Domänen sichtbar zu machen, betrug  $U_{ac} = 3 \text{ V}$  mit einer Frequenz von  $12 \text{ kHz}$ . Die Kraft zwischen Probenoberfläche und Spitze wurde konstant auf  $25 \text{ nN}$  gehalten. Die Abbildungsabtastung wurde mit einer Frequenz von  $0,5 \text{ Hz}$  durchgeführt. Die Domänenstruktur wurde in einem Bereich von  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  untersucht. Um das Schaltverhalten zu bestimmen, wurde eine  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  Region in dem vorher abgetasteten Bereich gepolt. Dazu wurde an die AFM-Spitze eine Gleichspannung von  $100 \text{ V}$  angelegt und mit  $2 \text{ Hz}$  mechanischer Verschiebungsfrequenz der zu polende Bereich abgetastet. Das Domänenbild nach der Polungsabtastung wurde wieder aufgenommen und der Anteil der gepolten Fläche bestimmt. Der Polungsvorgang wurde so oft mit steigender Gleichspannung wiederholt, bis die Fläche vollständig gepolt war. Da es möglich ist, dass Bereiche direkt nach dem Polen wieder zurückschalten, wurden auch Abtastungen durchgeführt, bei denen eine Wechsel- und eine Gleichspannung überlagert an die AFM-Spitze angelegt wurden. Damit erhält man die Domänenstruktur während des Polens. Diese Abtastung wurde ebenfalls mit  $0,5 \text{ Hz}$  durchgeführt.

Bei den durchgeführten PFM-Messungen wurde immer das VPFM-Signal gemessen. Es wurde auch versucht LPFM-Messungen durchzuführen, jedoch zeigte das LPFM-Phasenbild immer das invertierte Bild der vorher gemessenen VPFM-Phase. Dabei handelte es sich wahrscheinlich um ein Problem der Detektorjustage [103], das jedoch nicht behoben werden konnte. Bei einem 4-Segment-Photodetektor werden für die vertikale Probenausdehnung die in Abbildung 3.8 a) gezeigten Segmente a und b mit den Segmenten c und d verglichen [104]

$$\frac{(a + b) - (c + d)}{(a + b + c + d)}. \quad (3.7)$$

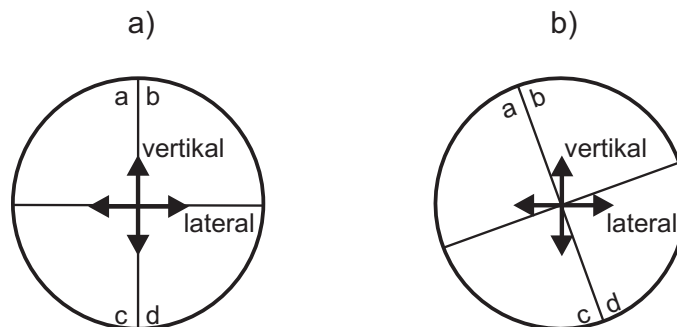
Eine laterale Probenausdehnung führt zu einer Torsion der AFM-Spitze und man



vergleicht die Segmente a und c mit b und d

$$\frac{(a + c) - (b + d)}{(a + b + c + d)}. \quad (3.8)$$

Eine rein vertikale Probenausdehnung verändert nur das detektierte VPFM-Signal und trägt nicht zu einem LPFM-Signal bei. Ist der Detektor wie in Abbildung 3.8 b) verdreht, d.h. nicht optimal ausgerichtet, so führt eine vertikale Probenausdehnung auch zu einem LPFM-Signal, weil auch die Anzahl der detektierten Photonen in den Segmenten a und c bzw. b und d verändert werden. Bei einem verdrehten Photodetektor hängen also die VPFM- und die LPFM-Signale zusammen und es kann zu den beobachteten invertierten Phasensignalen kommen. Da das LPFM-Signal nach Abschätzungen von Peter et al. eine Größenordnung stärker als das VPFM-Signal ist [104], wurde wahrscheinlich das LPFM-Signal analysiert. Da aber nur das Schaltverhalten untersucht wurde, sollte die Tatsache, dass man LPFM- statt VPFM-Signale gemessen hat, nur eine untergeordnete Rolle spielen.



**Abbildung 3.8:** Ausgerichteter (a) und verdrehter (b) 4-Segment-Detektor.

Durch die an die AFM-Spitze angelegte Spannung entstehen inhomogene elektrische Felder, da ein Punktkontakt einer flächigen Elektrode auf der Probenrückseite gegenübersteht. Aus diesem Grund ist es schwierig die angelegten Spannungen in elektrische Felder umzurechnen. Aus diesem Grund sind die Messungen über der angelegten Spannung aufgetragen. An der AFM-Spitze treten aufgrund des geringen Spitzenradius Feldüberhöhungen auf, und das elektrische Potential fällt hyperbolisch mit steigendem Abstand von der Spitze ab. Das elektrische Feld in der Probe hängt allgemein von der Dielektrizitätszahl des Materials, dem Spitzenradius, der Andruckkraft der Spitze auf die Probe, der angelegten Spannung und der elastischen Steifigkeit des Materials ab. Aufgrund der Berechnungen des elektrischen Potentials als Funktion der Probertiefe von Woo et al. und Kalinin et al. ist anzunehmen, dass

die Informationstiefe, aus der die Domänen zu dem gemessenen PFM-Signal beitragen, kleiner als 100 nm ist [105, 106]. Daher bestimmt nur das Potential direkt an der Spitze das Antwortsignal der Probe, und man kann Bereiche unterschiedlicher Dicke über die angelegte Spannung vergleichen.

### 3.3 Ermüdungsparameter

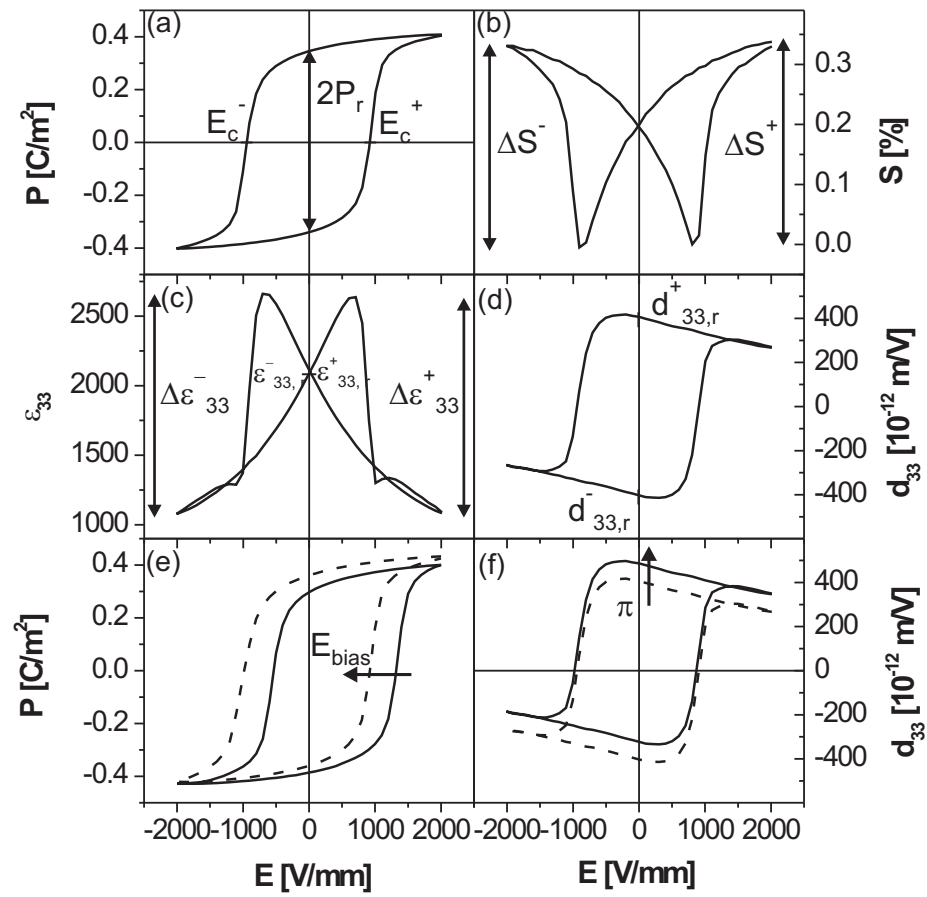
In Abbildung 3.9 (a - d) sind typische ferroelektrische Hysteresen samt deren charakteristischen Größen gezeigt. Diese sind die schaltbare Polarisierung ( $2P_r$ ), die Koerzitivfelder ( $E_c^+$ ,  $E_c^-$ ), die Amplituden der Dehnungshysterese ( $\Delta S^+$ ,  $\Delta S^-$ ) und der Hysterese der dielektrischen Konstante ( $\Delta \varepsilon^+$ ,  $\Delta \varepsilon^-$ ), die remanenten Werte der dielektrischen Konstante ( $\varepsilon_{33,r}^+$ ,  $\varepsilon_{33,r}^-$ ) und die remanenten Werte der piezoelektrischen Konstante ( $d_{33,r}^+$ ,  $d_{33,r}^-$ ).

Um die Hysteresen der Proben zu beschreiben, werden Größen bestimmt, die aus denen in Abbildung 3.9 (a - d) berechnet werden können. Es handelt sich um Parameter, die den Werkstoff beschreiben, die aber im Folgenden als Ermüdungsparameter bezeichnet werden, da mit ihnen später der Ermüdungsgrad der Proben charakterisiert wird. Dazu gehört die Verschiebung der Polarisationshysterese entlang des Feldes  $E_{bias}$  (Abbildung 3.9 (e)), die Verschiebung entlang der Polarisationsachse  $\pi$  (Abbildung 3.9 (f)) und die Asymmetrieparameter der  $S(E)$ - und  $\varepsilon_{33}(E)$ -Hysteresen,  $\gamma_S$  und  $\gamma_{\varepsilon_{33}}$ , die durch Gleichung 3.9 bestimmt werden.

$$\gamma_S = \frac{\Delta S^+ - \Delta S^-}{\Delta S^+ + \Delta S^-} \quad \text{bzw.} \quad \gamma_{\varepsilon_{33}} = \frac{\Delta \varepsilon_{33}^+ - \Delta \varepsilon_{33}^-}{\Delta \varepsilon_{33}^+ + \Delta \varepsilon_{33}^-} \quad (3.9)$$

Das Offsetfeld  $E_{bias}$  wurde gemäß Gleichung 3.10 berechnet.

$$E_{bias} = -\frac{E_c^+ + E_c^-}{2} \quad (3.10)$$



**Abbildung 3.9:** Groß- und Kleinsignalhysterese einer PIC151-Probe (a - d) und Definition der Ermüdungsparameter (e, f).



## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ermüdungsversuche mit unipolaren, sesquipolaren und bipolaren Feldern gezeigt. Um weitere Informationen über die Vorgänge während der unipolaren und sesquipolaren Ermüdung zu gewinnen, werden außerdem Experimente mit Gleichfeldern durchgeführt. Zuvor werden die unterschiedlichen unermüdeten Proben mit verschiedenen Elektroden charakterisiert.

### 4.1 Charakterisierung der unermüdeten Materialien

In dieser Arbeit werden kommerziell und nicht kommerziell hergestellte PZT-Proben untersucht, die mit verschiedenen Elektroden versehen werden. Aufgrund des Herstellungsprozesses der Proben und der Elektroden kommt es zur Streuung der Materialparameter. Um diese abschätzen zu können, werden die unterschiedlichen Proben mit verschiedenen Elektroden mit Hilfe von Kenngrößen der ferroelektrischen Hysteresen charakterisiert. Die Untersuchung der unermüdeten PIC151-Proben umfasst außerdem die Bestimmung des Einflusses der Messfrequenz der ferroelektrischen Hysteresen auf die Koerzitivfelder.

In Kapitel 2.4.4 wurde dargestellt, dass auch eine Feldabschirmung zu Änderungen der gemessenen Parameter führen kann. Um einen solchen Effekt zu simulieren, werden die Hysteresen einer unermüdeten Selten-Erd-dotierten Probe mit verschiedenen Feldamplituden gemessen. Die verwendeten Amplituden sind alle unterhalb der Amplitude, die zum vollständigen Schalten der Probe notwendig ist.

### 4.1.1 PIC151

#### Materialkennwerte

Es wurden drei verschiedene Elektrodentypen auf die PIC151-Proben aufgebracht und mit den Elektroden verglichen, die von PI Ceramic aufgebracht wurden. Bei den selbst hergestellten Elektroden wurden die Proben zuerst mit einer Diamantpaste bis zu einer Körnung von  $1 \mu\text{m}$  poliert, anschließend mit Ag oder Pt besputtert. Auf die gesputterte Ag-Elektrode wurde zusätzlich eine Silberpaste als Schutzschicht aufgebracht, die nach dem Aufbringen eingebrannt wurde (Silberpaste 2). Bei der gesputterten Pt-Elektrode wurde entweder die eingebrannte Silberpaste oder ein bei Raumtemperatur getrockneter Silberleitlack als Schutzschicht verwendet (Silberleitlack 4). Die jeweiligen Proben wurden in unterschiedlicher Anzahl hergestellt bzw. untersucht. Um die elektrischen Parameter der PIC151-Proben mit den unterschiedlichen Elektroden zu bestimmen und auch die Unterschiede zwischen einzelnen Proben einer Charge abschätzen zu können, wurden die Groß- und Kleinsignalhysteresen gemessen. Um die Größe der Streu- und Reproduzierbarkeitsfehler abschätzen zu können, wurden charakteristische Parameter aus den Hysteresen hinsichtlich ihres Mittelwertes und deren Standardabweichung ausgewertet. In Tabelle 4.1 sind die Daten für PIC151-Proben mit vier unterschiedlichen Elektroden mit den jeweiligen Fehlern gezeigt. Der Fehler ist durch den maximalen Fehler aus Messgenauigkeit, Probenstreuung und Reproduzierbarkeitsfehler bestimmt. In geschweiften Klammern sind jeweils die Anzahl der Proben aufgeführt, die für die Berechnungen der Mittelwerte und Standardabweichungen verwendet wurden.

Die gesputterten Ag- und Pt-Elektroden mit der eingebrannten Silberpaste als Schutzschicht unterscheiden sich im Rahmen der Fehlergrenzen bezüglich der resultierenden Materialkennwerte nicht. Lediglich Werte von  $\varepsilon_{33,r}^-$  weichen leicht voneinander ab. Vergleicht man den Einfluss der Schutzschicht auf den gesputterten Pt-Elektroden, so sind die Dehnungsamplituden und die remanenten Werte der dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten für die Proben mit Silberpaste als Schutzschicht geringer, und die Werte streuen weniger.

Die Reproduzierbarkeitsfehler der Dehnungsamplituden  $\Delta S^+$  und  $\Delta S^-$  sind aufgrund des Einflusses der genauen Probenpositionierung sehr groß. Hinzu kommt außerdem der Einfluss von Alterung, der schon bei unermüdeten Proben zu leich-

Name	Ag <sup>1</sup> {9}	Pt <sup>1</sup> {9}	Pt <sup>2</sup> {17}	Ag <sup>3</sup> {18}
$2P_r$ [C/m <sup>2</sup> ]	0,640 ± 0,034	0,639 ± 0,013	0,670 ± 0,061	0,687 ± 0,014
$E_c^+$ [V/mm]	927 ± 54	940 ± 20	920 ± 20	911 ± 20
$E_c^-$ [V/mm]	-924 ± 44	-961 ± 20	-916 ± 31	-947 ± 25
$\Delta S^+$ [%]	0,35 ± 0,04	0,31 ± 0,02	0,36 ± 0,03	0,37 ± 0,02
$\Delta S^-$ [%]	0,35 ± 0,04	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,03	0,36 ± 0,02
$d_{33,r}^+$ [pm/V]	442 ± 24	403 ± 21	438 ± 30	428 ± 21
$d_{33,r}^-$ [pm/V]	-441 ± 22	-397 ± 22	-446 ± 22	-419 ± 21
$\Delta \varepsilon_{33}^+$	1291 ± 92	1230 ± 25	1403 ± 200	1571 ± 60
$\Delta \varepsilon_{33}^-$	1309 ± 130	1262 ± 25	1378 ± 210	1660 ± 56
$\varepsilon_{33,r}^+$	1973 ± 80	1929 ± 29	2071 ± 60	2114 ± 44
$\varepsilon_{33,r}^-$	1960 ± 67	1906 ± 38	2072 ± 50	2082 ± 42

**Tabelle 4.1:** Werte von unermüdeten PIC151-Proben mit unterschiedlichen Elektroden (<sup>1</sup> gesputtert mit eingebrannter Silberpaste, <sup>2</sup> gesputtert mit getrocknetem Silberleitlack, <sup>3</sup> kommerzielle Elektroden; Mittelwerte aus jeweils {X} Proben, im Aufbau zur Kleinsignalmessung bestimmt).

ten Asymmetrien der  $S(E)$ - und  $\varepsilon_{33}$ -Hysteresen führen kann, was bei manchen Proben beobachtet wurde. In den Fehler der Koerzitivfelder geht auch die verwendete Schrittweite während der Messung mit ein.

### Koerzitivfelder als Funktion der Messfrequenz

Die Koerzitivfeldstärke hängt stark von der verwendeten Messfrequenz der Hysteresen ab. In Abbildung 4.1 sind die Polarisationshysteresen für die Frequenzen 50 mHz, 100 mHz, 1 Hz und 5 Hz, und in Abbildung 4.2 sind die positiven und negativen Koerzitivfelder als Funktion der Messfrequenz gezeigt.

Mit steigender Messfrequenz steigen die Koerzitivfelder an. Eine Änderung der Frequenz von zwei Größenordnungen verändert die Koerzitivfeldstärken um ungefähr 150 bis 200 V/mm.

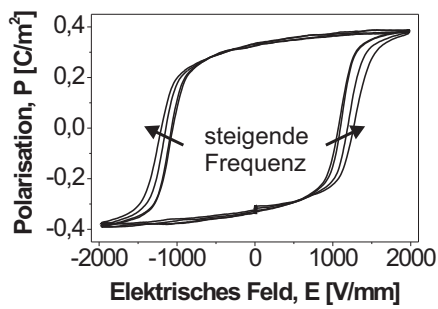


Abbildung 4.1:  $P(E)$  für 50 mHz, 100 mHz, 1 Hz und 5 Hz.

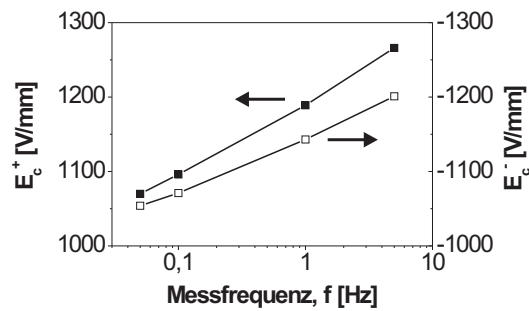


Abbildung 4.2: Positives und negatives Koerzitivfeld als Funktion der Messfrequenz.

## 4.1.2 Selten-Erd-dotiertes PZT

### Materialkennwerte

Neben dem kommerziellen PIC151 wurden auch Proben untersucht, die mit Seltenen Erden dotiert waren. Die unterschiedlichen Dotierungen und Sinterbedingungen beeinflussen die Korngröße. Aus diesem Grund wurde für jede Probensorte die Korngrößenverteilung mit Hilfe des Programms Lince (Linear Intercept, TU Darmstadt, Sergio Luis dos Santos e Lucato) anhand von Bruchbildern bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 gezeigt.

Bezeichnung	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Dichte <sup>1</sup> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
KL1	$1,8 \pm 0,3$	7,87
KL2	$1,2 \pm 0,2$	7,87
KL2B	$2,1 \pm 0,3$	7,96
KCo	$6,5 \pm 1,1$	7,79
KGd1	$2,8 \pm 0,4$	7,83

Tabelle 4.2: Korngrößen für Selten-Erd-dotierte PZT-Proben (<sup>1</sup> [107]).

Die Korngröße wird durch die Dotierung und die Sintertemperatur deutlich beeinflusst. Die Dotierung mit 2% La und einer Sintertemperatur von 1050 °C (KL2) führt zu den kleinsten und die Kodotierung mit 1% La und 0,5% Fe (KCo) zu den größten Körnern.



Name	KL1 (Pt) {11}	KL2 (Pt) {9}	KCo (Pt) {15}	KGd1 (Pt) {6}
$2P_r$ [C/m <sup>2</sup> ]	0,740 ± 0,016	0,691 ± 0,019	0,641 ± 0,018	0,612 ± 0,012
$E_c^+$ [V/mm]	1045 ± 49	1225 ± 50	989 ± 44	1207 ± 20
$E_c^-$ [V/mm]	-1033 ± 50	-1220 ± 57	-991 ± 35	-1224,6 ± 20
$\Delta S^+$ [%]	0,38 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,34 ± 0,02
$\Delta S^-$ [%]	0,38 ± 0,04	0,35 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,36 ± 0,04
$d_{33,r}^+$ [pm/V]	369 ± 18	376 ± 20	355 ± 18	332 ± 17
$d_{33,r}^-$ [pm/V]	-372 ± 19	-375 ± 23	-354 ± 18	-329 ± 16
$\Delta \varepsilon_{33}^+$	696 ± 48	622 ± 34	722 ± 28	480 ± 14
$\Delta \varepsilon_{33}^-$	671 ± 47	613 ± 33	701 ± 40	474 ± 16
$\varepsilon_{33,r}^+$	1494 ± 83	1628 ± 60	1600 ± 35	1481 ± 30
$\varepsilon_{33,r}^-$	1499 ± 79	1631 ± 60	1613 ± 32	1489 ± 30

**Tabelle 4.3:** Werte der Selten-Erd-dotierten PZT-Proben (Mittelwerte aus {X} Proben, im Aufbau zur Kleinsignalmessung bestimmt).

Für die elektrischen Messungen wurde gesputtertes Ag mit eingebrannter Silberpaste und Pt mit Silberleitlack als Elektrode verwendet. Die charakteristischen Parameter der unermüdeten Proben mit Pt-Elektroden und dem Silberleitlack als Schutzschicht für die unterschiedlichen Dotierungen sind in Tabelle 4.3 gezeigt. Alle Proben in dieser Tabelle wurden bei 1050 °C gesintert. Der Einfluss einer erhöhten Sintertemperatur (1225 °C) oder der gesputterten Silberelektrode mit eingebrannter Silberpaste auf die Eigenschaften der unermüdeten Proben ist in Tabelle 4.4 gezeigt.

Die Selten-Erd-dotierten Proben weisen im Vergleich zu den kommerziellen Proben vor allem für  $\Delta \varepsilon_r^+$ ,  $\Delta \varepsilon_r^-$ ,  $\varepsilon_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33,r}^-$  niedrigere Werte auf. Lediglich die bei 1225 °C gesinterten Proben erreichen die  $\varepsilon_{33,r}^+$ - und  $\varepsilon_{33,r}^-$ -Werte von PIC151. Der Vergleich der zwei gesputterten Elektroden Pt und Ag mit unterschiedlichen Schutzschichten zeigt für die Silberelektrode niedrigere Werte für alle Parameter außer  $2P_r$  und den Koerzitivfeldern. Das Sintern bei höheren Temperaturen erhöht die remanenten Werte bei  $E = 0$ , also  $2P_r$ ,  $d_{33,r}^+$ ,  $d_{33,r}^-$ ,  $\varepsilon_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33,r}^-$ .

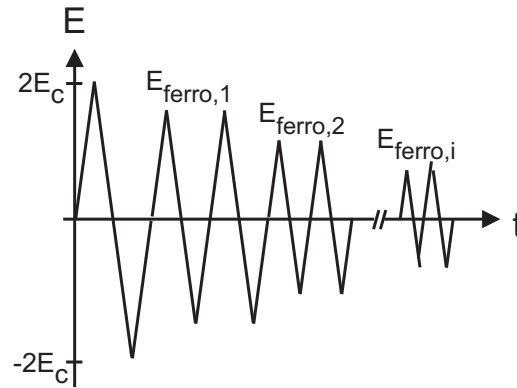
Name	KL2B (Pt) {4}	KL2B (Ag) {2}	KCo (Ag) {3}
$2 P_r$ [C/m <sup>2</sup> ]	$0,688 \pm 0,014$	$0,694 \pm 0,014$	$0,651 \pm 0,013$
$E_c^+$ [V/mm]	$1119 \pm 45$	$1111 \pm 20$	$970 \pm 20$
$E_c^-$ [V/mm]	$-1139 \pm 49$	$-1129 \pm 20$	$-960 \pm 20$
$\Delta S^+$ [%]	$0,433 \pm 0,064$	$0,334 \pm 0,017$	$0,301 \pm 0,035$
$\Delta S^-$ [%]	$0,438 \pm 0,064$	$0,332 \pm 0,026$	$0,307 \pm 0,056$
$d_{33,r}^+$ [pm/V]	$426 \pm 21$	$400 \pm 20$	$319 \pm 16$
$d_{33,r}^-$ [pm/V]	$-424 \pm 21$	$-395 \pm 20$	$-317 \pm 16$
$\Delta \varepsilon_{33}^+$	$755 \pm 65$	$636 \pm 18$	$571 \pm 56$
$\Delta \varepsilon_{33}^-$	$745 \pm 57$	$608 \pm 23$	$563 \pm 51$
$\varepsilon_{33,r}^+$	$1936 \pm 64$	$1782 \pm 39$	$1396 \pm 47$
$\varepsilon_{33,r}^-$	$1946 \pm 65$	$1803 \pm 39$	$1405 \pm 48$

**Tabelle 4.4:** Werte der Selten-Erd-dotierter PZT-Proben mit unterschiedlichen Elektroden und Sintertemperaturen (Mittelwerte aus {X} Proben, im Aufbau zur Kleinsignalmessung bestimmt).

### Hysteresen bei verschiedenen Feldamplituden

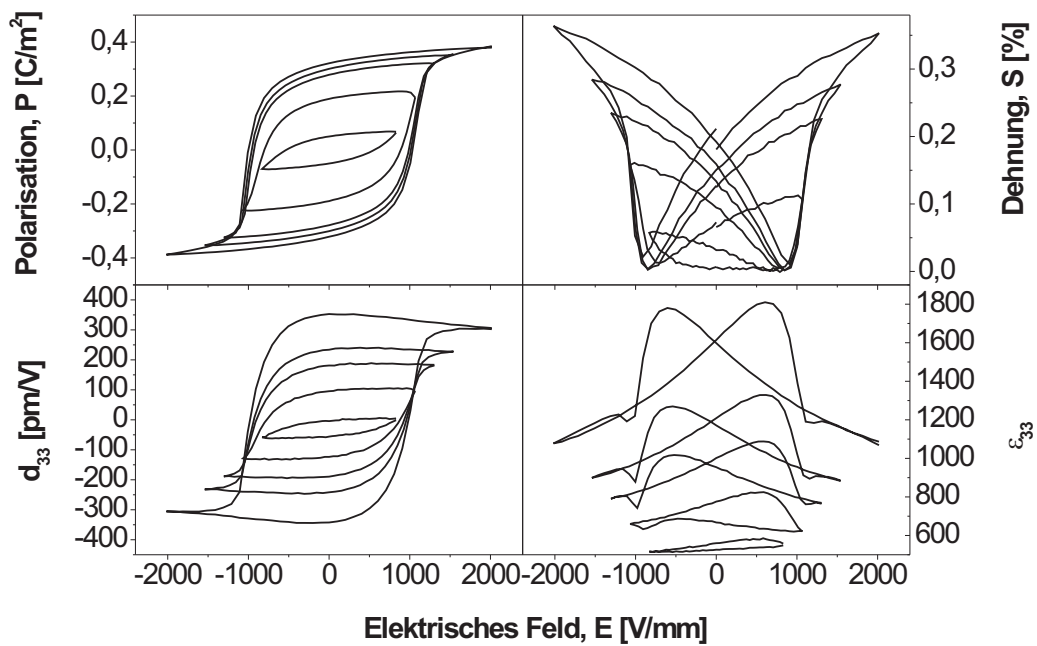
Um die Hysteresen einer Probe beim unvollständigen Durchlauf der ferroelektrischen Hysterese zu bestimmen, wurde die Feldamplitude  $E_{\text{ferro}}$ , mit denen die Hysteresen gemessen wurden, schrittweise reduziert und die ferroelektrischen Hysteresen innerhalb von zwei Zyklen gemessen. Mit diesen Messungen sollen die Hysteresekurven simuliert werden, die entstehen, wenn das von außen angelegte Feld abgeschirmt wird und ein kleineres Feld effektiv an der Probe anliegt. Abbildung 4.3 gibt den zeitlichen Verlauf des externen Feldes wieder. Das Feld  $E_{\text{ferro}}$ , das an die Probe angelegt wurde, wurde dabei in Schritten von 150 V/mm von 2000 V/mm bis auf 800 V/mm abgesenkt.

In Abbildung 4.4 sind die ferroelektrischen Hysteresen einer unermüdeten kodotierten Probe für fünf verschiedene Feldamplituden  $E_{\text{ferro}}$  gezeigt (2000 V/mm, 1700 V/mm, 1400 V/mm, 1100 V/mm und 800 V/mm). Mit kleiner werdender Feldamplitude werden die Hysteresen nicht mehr vollständig durchfahren, und die Polari-



**Abbildung 4.3:** Elektrisches Signal zur Messung der Hysteresen bei abnehmender Feldamplitude.

sationsamplitude nimmt ab. Mit sinkender Feldamplitude wird auch die angelegte Wechselspannung zur Bestimmung von  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  im gleichen Verhältnis wie  $E_{\text{ferro}}$  zu 2000 V/mm gesenkt. Die Berechnung der Kleinsignalparameter erfolgte immer so, als ob die Messung mit einem Wechselfeld von 5 V/mm durchgeführt worden sei. Daher werden die Werte der dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten mit sinkender Feldamplitude erheblich kleiner.



**Abbildung 4.4:** Ferroelektrische Hysteresen zum Signal aus Abbildung 4.3.

Um die Hysteresen aus Abbildung 4.4 zu beschreiben, wird in Abbildung 4.5 die schaltbare Polarisation  $2P_r$  als Funktion von  $E_{\text{ferro}}$  gezeigt. Diese Auftragung dient als Vergleich zu den später gezeigten bipolaren Ermüdungsdaten.

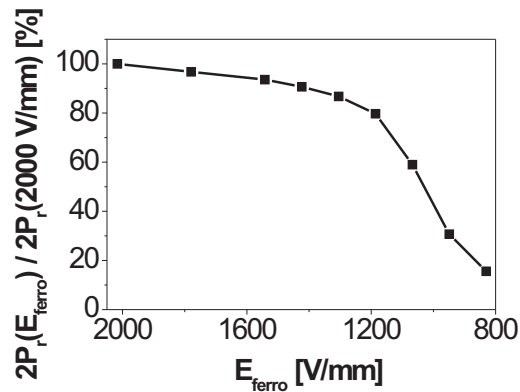


Abbildung 4.5:  $P(E_{\text{ferro}})$  aus Abbildung 4.4.

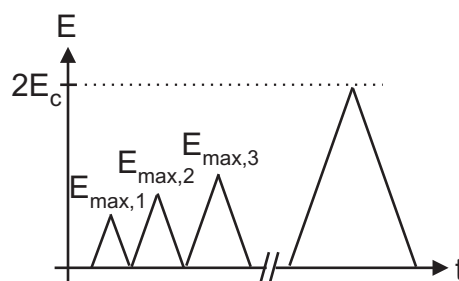
## 4.2 Änderung des Probenverhaltens unter Gleichfeldbelastung

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich die ferroelektrischen Hysteresen durch eine Gleichfeldbelastung verändern. Das Hauptmerkmal dieser Änderung durch das Gleichfeld ist die Ausbildung asymmetrischer  $S(E)$ - und  $\varepsilon_{33}$ -Hysteresen, die mit steigender Belastungszeit verstärkt wird. Es werden Untersuchungen zur Stabilität der Asymmetrien gezeigt. Dazu wurden nach der Gleichfeldbelastung bipolare Messzyklen oder ein Gleichfeld in entgegengesetzte Richtung zur ersten Gleichfeldbelastung angelegt. Außerdem wird die Frage geklärt, ob die Proben nach verschiedenen Zeiten der Gleichfeldbelastung bipolar charakterisiert werden können, ohne das Probenverhalten bei weiterer Gleichfeldbelastung zu verändern. Eine weitere Messung gilt der Untersuchung des Einflusses des Polungszustands der Probe auf die dielektrische und piezoelektrische Konstante. Diese Messung wird durchgeführt, um die spätere Diskussion zu unterstützen.

### 4.2.1 Experimentelles

Die Untersuchungen der Veränderungen der Materialparameter hervorgerufen durch konstante Feldbelastung wurden mit PIC151-Proben durchgeführt, die vom Hersteller mit Silberelektroden versehen wurden. Je zwei Proben wurden 2,78 h, 27,8 h und 278 h mit einem konstanten Feld von 2 kV/mm belastet und jeweils vor und nach der Belastung durch Messung der Groß- und Kleinsignalhysteresen charakterisiert. Zwei weitere Proben wurden 4 min, 2,78 h, 41,5 h und 264 h lang belastet, wobei das Experiment nach den jeweiligen Zeiten unterbrochen und die Proben wie oben beschrieben charakterisiert wurden. Nach der Charakterisierung wurden die Proben erneut dem Feld ausgesetzt und weiter belastet. Weitere zwei Proben wurden mit  $-2$  kV/mm für 4 min, 4,92 h, 49,03 h und 264,95 h belastet und nach den jeweiligen Zeiten charakterisiert. Nach dieser Behandlung wurde ein Feld von  $+2$  kV/mm angelegt und die Ermüdungsparameter nach 4 min, 16,68 h und 277,47 h gemessen.

Um den Einfluss einer möglichen Nachpolung während der Gleichfeldbelastung auf die Probenparameter abschätzen zu können, wurden an einer separaten Probe die Kleinsignalparameter als Funktion des Polarisationsgrades gemessen. Ein ähnliches Experiment wurde auch von Selten et al. durchgeführt [108]. Die remanente Polarisation  $P_r$  wird als Maß für den Polarisationsgrad verwendet. Für dieses Experiment wurde die Probe in negative Feldrichtung gepolt und schrittweise mit immer höheren positiven Feldamplituden  $E_{max,i}$  belastet. Die Amplituden wurden schrittweise von 500 V/mm auf 2000 V/mm erhöht. Der zeitliche Verlauf des angelegten Feldes ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Nach jedem Zyklus wurden die Parameter  $P_r$ ,  $d_{33}(0)$  und  $\epsilon_{33}(0)$  gemessen.

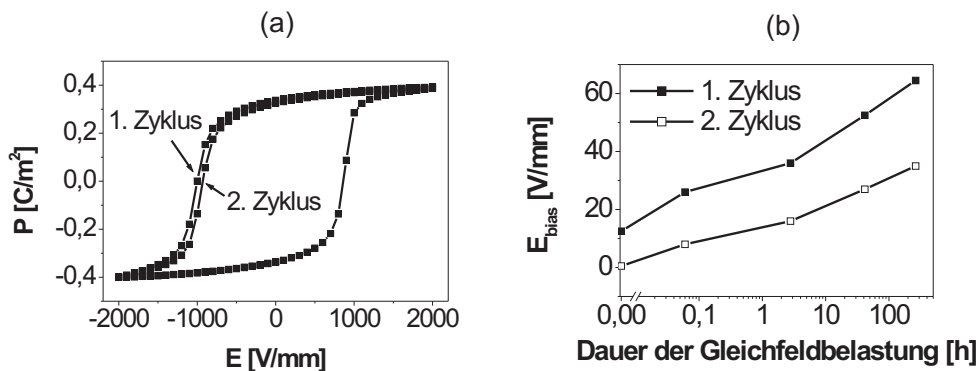


**Abbildung 4.6:** Feldverlauf zur Messung der Kleinsignalparameter als Funktion des Polarisationszustandes.

## 4.2.2 Ergebnisse

### Veränderung der Hysterese durch die Gleichfeldbelastung

Die Charakterisierung der Proben, die mit einem Gleichfeld belastet wurden, erfolgte jeweils durch 2,5 bipolare Messzyklen, beginnend in Richtung der Gleichfeldbelastung. Es zeigte sich, dass sich nach einer Gleichfeldbelastung mit einem positiven Feld die negative Koerzitivfeldstärke des ersten bipolaren Messzyklus von der des zweiten Messzyklus unterschied, wie es in Abbildung 4.7 (a) dargestellt ist. Das Offsetfeld, welches sich während der Gleichfeldbelastung entwickelt, kann aus dem ersten oder zweiten bipolaren Messzyklus bestimmt werden. Der Unterschied zwischen den Offsetfeldern, die aus dem ersten oder zweiten Messzyklus berechnet wurden, ist in Abbildung 4.7 (b) als Funktion der Dauer der Gleichfeldbelastung gezeigt.



**Abbildung 4.7:** (a) Unterschied für  $-E_c$  zwischen dem ersten und zweiten bipolaren Messzyklus einer Probe, die mit einem Gleichfeld belastet wurde und (b) das Offsetfeld als Funktion der Dauer der Gleichfeldbelastung aus dem ersten und zweiten Messzyklus.

Mit steigender Dauer der Gleichfeldbelastung nimmt das Offsetfeld stetig zu. Der Unterschied der Offsetfelder aus den zwei Messzyklen wird mit steigender Dauer ebenfalls größer. In Abbildung 4.8 sind die allgemeinen Veränderungen der ferroelektrischen Hysterese durch die Gleichfeldbelastung von einer Probe vor und zweier Proben nach einer Gleichfeldbelastung von 2 kV/mm nach 2,78 h und 264 h Dauer gezeigt (jeweils der 2. Messzyklus) gezeigt. Die Polarisationshysterese zeigt keine Änderung durch die Gleichfeldbelastung, wohingegen die Dehnungshysterese und die Hysterese der dielektrischen Konstanten mit steigender Belastungsdauer asymmetrisch werden. Außerdem verschiebt sich die  $d_{33}$ -Hysterese zu höheren  $d_{33}$ -Werten.

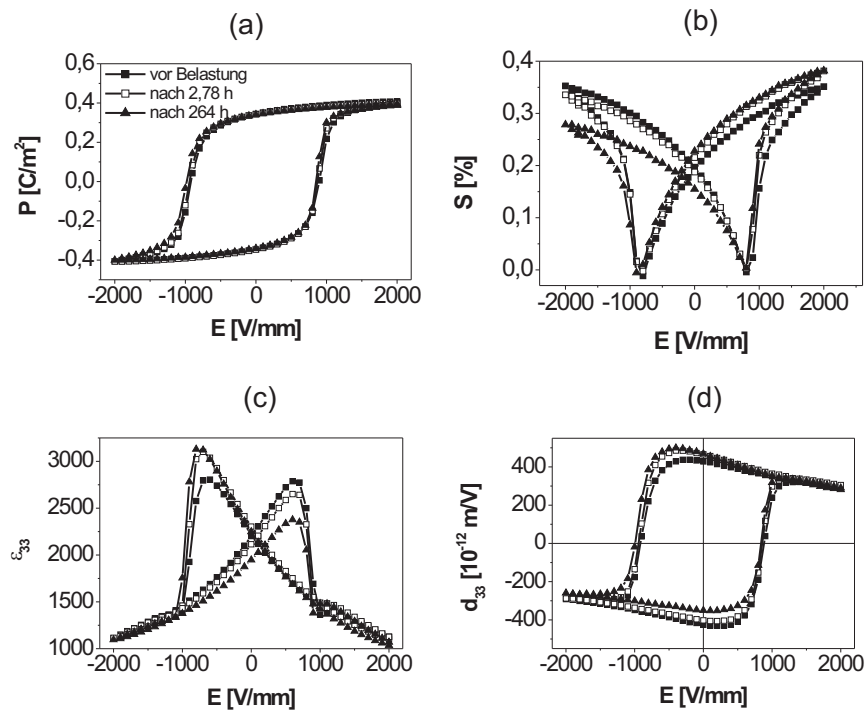


Abbildung 4.8: Bipolare Hysteresen vor der Gleichfeldbelastung und nach 2,78 h und nach 264 h (2. Messzyklus).

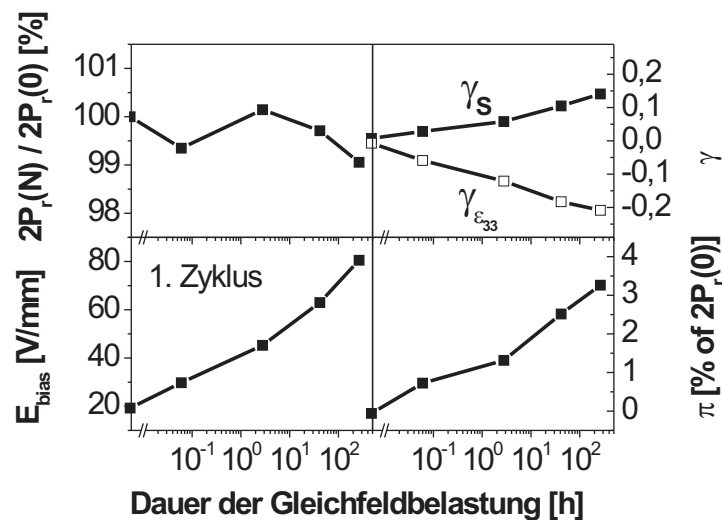


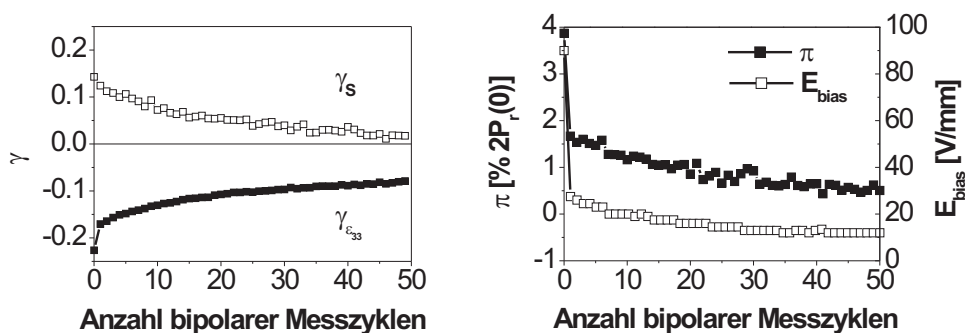
Abbildung 4.9: Ermüdungsparameter als Funktion der Dauer der Gleichspannungsbelastung.

Die resultierenden Ermüdungsparameter als Funktion der Dauer der Gleichfeldbelastung sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Hierbei handelt es sich um die Mittelwerte von zwei gemessenen Proben. Die schaltbare Polarisierung ändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Es baut sich ein Offsetfeld von 80 V/mm nach 264 h Gleichfeldbelastung auf. Die Offsetpolarisation beträgt nach dieser Zeit ungefähr 3% der schaltbaren Polarisierung. Die unterschiedlichen Vorzeichen von  $\gamma_S$  und  $\gamma_{\varepsilon_{33}}$  kommen daher, dass die Dehnungshysterese auf der negativen Feldseite und  $\varepsilon_{33}$  auf der positiven Feldseite abgesenkt und gleichzeitig auf der anderen Feldseite erhöht wird.

Um Oberflächeneffekte auszuschließen, wurden bei einer Probe, die mit Gleichfeldern belastet wurde, die Elektroden und zusätzlich auf jeder Seite 40  $\mu\text{m}$  Material abgetragen und die Hysteresen nach Kontaktierung mit Silberleitlack erneut gemessen. Die Hysteresen waren nach diesem Vorgang immer noch charakteristisch geschädigt.

### Stabilität der Ermüdungsparameter gegen bipolare Messzyklen

Um herauszufinden, wie stabil die Ermüdungsparameter nach der Gleichfeldbelastung gegenüber bipolaren Messzyklen sind, wurden an einer mit einem Gleichfeld belasteten Probe 50 bipolare Hysteresen gemessen. Die Ermüdungsparameter als Funktion der Anzahl der Messzyklen sind in Abbildung 4.10 gezeigt.



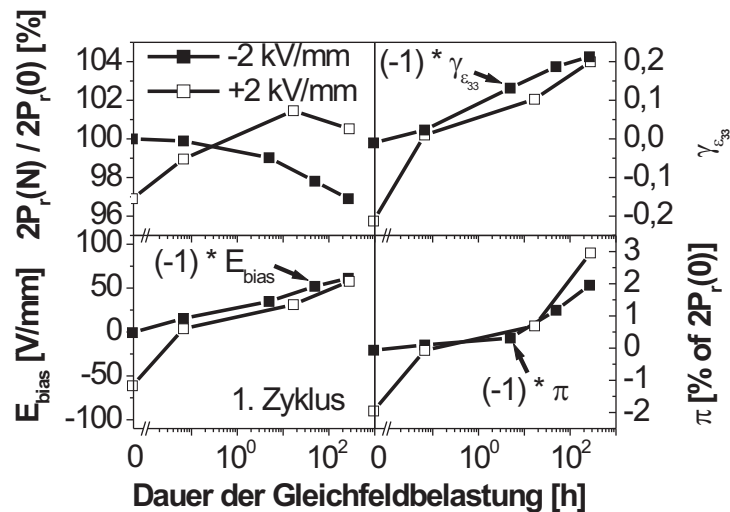
**Abbildung 4.10:** Stabilität der Ermüdungsparameter gegenüber bipolaren Messzyklen.

Die Ermüdungsparameter werden durch die bipolaren Messzyklen verringert oder sogar vollständig auf den Wert einer unermüdeten Probe zurückgebracht. Der erste Messzyklus hat einen besonders großen Einfluss auf das Offsetfeld und die Offsetpolarisation und verringert diese drastisch.



### Stabilität der Ermüdungsparameter gegen ein entgegengesetztes Gleichfeld

Der Einfluss eines Gleichfeldes in die entgegengesetzte Richtung eines vorher angelegten Gleichfeldes wurde untersucht, indem zwei weitere Proben gemessen wurden, die zuerst mit  $-2$  kV/mm und anschließend für die gleiche Dauer mit  $+2$  kV/mm belastet wurden. Die Werte der Ermüdungsparameter  $E_{bias}$ ,  $\pi$  und die Asymmetrie von  $\varepsilon_{33}$  während der ersten Belastung mit  $-2$  kV/mm wurden mit  $(-1)$  multipliziert, um sie besser mit denen der zweiten Belastung vergleichen zu können. Die Entwicklung der Ermüdungsparameter als Funktion der Dauer der Gleichfeldbelastung ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

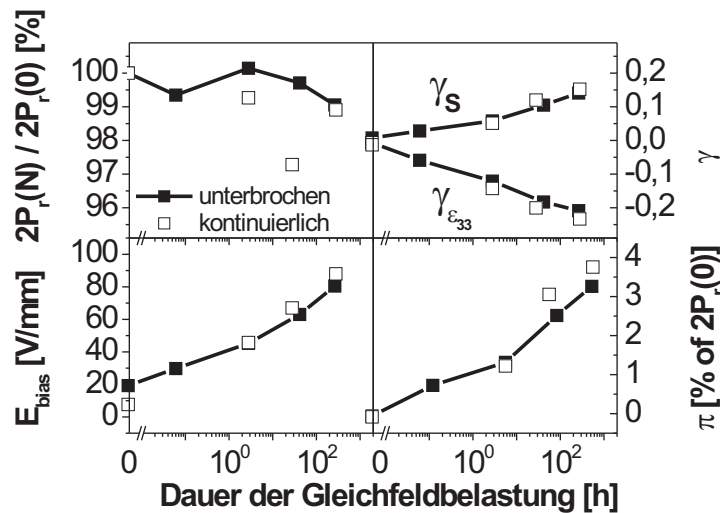


**Abbildung 4.11:** Ermüdungsparameter nach einer Gleichfeldbelastung mit  $-2$  kV/mm und anschließend mit  $+2$  kV/mm.

Zum Verständnis der Abbildung sei das Diagramm anhand von  $E_{bias}$  erklärt: Unter einer Gleichfeldbelastung von  $-2$  kV/mm für 265 h entwickelt sich ein negatives  $E_{bias}$  von  $-60$  V/mm (in der Abbildung  $60$  V/mm wegen der Multiplikation mit  $(-1)$ ). Dieser Punkt dient als Startpunkt für die Messung mit  $+2$  kV/mm. Die Zeit für diese zweite Belastung wird wieder von Null an gezählt und nicht zu der Zeit der vorherigen Belastung addiert. Nach 4 Minuten Gleichfeldbelastung in die positive Feldrichtung erreicht man die gleichen Werte wie bei der vorausgegangenen negativen Feldbelastung. Nach 4 Minuten unterscheiden sich auch die Ermüdungsparameter  $\pi$  und  $\gamma_{\varepsilon_{33}}$  als Funktion der Dauer der Gleichfeldbelastung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr. Die schaltbare Polarisierung ändert sich während aller Gleichfeldbelastungen im Rahmen der Messgenauigkeit kaum.

### Einfluss der bipolaren Charakterisierung

Aufgrund der Messung in Abbildung 4.10 kann man vermuten, dass die bipolare Charakterisierung nach verschiedenen langen Gleichfeldbelastungen das weitere Probenverhalten bei weiterer Gleichfeldbelastung verändert. In Abbildung 4.12 sind die Mittelwerte von je zwei Proben gezeigt, die einmal nur am Ende nach verschiedenen Belastungsdauern (kontinuierlich) und einmal zwischen der Gleichfeldbelastung (unterbrochen) charakterisiert wurden. Im Rahmen der Fehler sind die Werte identisch. Die Unterbrechung der Messungen und die bipolare Charakterisierung scheinen keinen Einfluss auf den Verlauf der Ermüdungsparameter zu haben.



**Abbildung 4.12:** Einfluss der bipolaren Charakterisierung auf den Verlauf der Ermüdungsparameter mit steigender Dauer der Gleichfeldbelastung.

### Dielektrische und piezoelektrische Konstante als Funktion des Polungszustands der Probe

Die Auswertung der Kleinsignalparameter  $d_{33}(0)$  und  $\epsilon_{33}(0)$  als Funktion der remanenten Polarisation  $P_r$  sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Mit steigendem Polarisationsgrad steigt die piezoelektrische Konstante linear an. Die dielektrische Konstante steigt mit steigendem Polarisationsgrad leicht an, fällt dann ab und durchläuft ein Minimum. Für hohe Polarisationsgrade steigt  $\epsilon_{33}(0)$  schließlich wieder an.

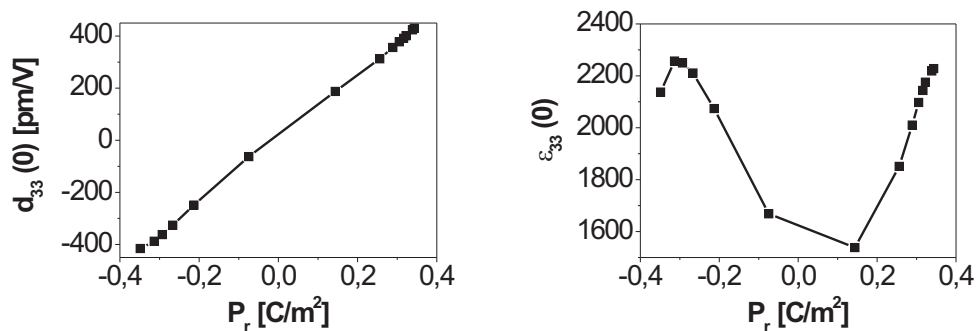


Abbildung 4.13:  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  als Funktion des Polarisationszustands.

## 4.3 Unipolare Ermüdung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ermüdung mit unipolaren Feldern präsentiert. Nach verschiedenen unipolaren Zyklenzahlen werden die Proben mit unipolar und bipolar gemessenen Hysteresen charakterisiert. Zusätzlich zu den üblichen Ermüdungsparametern wird die Entwicklung der dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten bei dem minimalen und maximalen Feld, das zur Ermüdung angelegt wurde, gezeigt. Die Ermüdungsparameter werden als Funktion des effektiv an der Probe anliegenden Felds im Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 gezeigt.

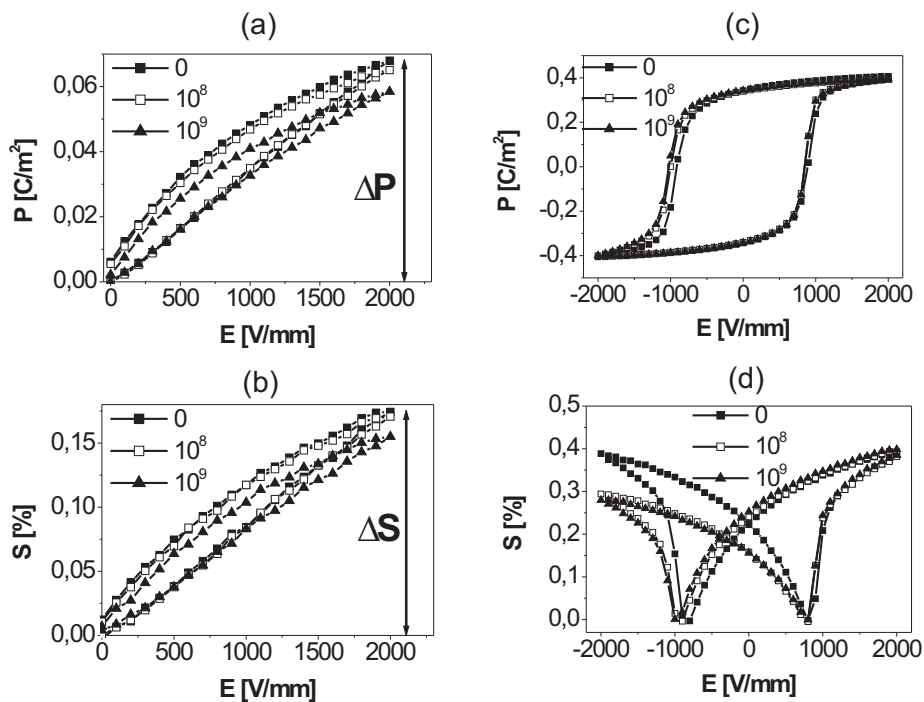
### 4.3.1 Experimentelles

Die unipolare Ermüdung wurde mit PIC151-Proben durchgeführt, die vom Hersteller mit Silberelektroden versehen wurden. Eine komplette Charakterisierung der Groß- und Kleinsignalparameter nach unterschiedlichen unipolaren Zyklen wurde an vier Proben durchgeführt. Dafür wurden die Proben vor und zwischen der Ermüdung mit zwei unipolaren und 1,5 bipolaren Zyklen charakterisiert. Die Frequenz des unipolaren Ermüdungssignals war 50 Hz, und die Amplitude war 2 kV/mm. Es wurden nach  $10^4$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $10^5$ ,  $3 \times 10^5$ ,  $10^6$ ,  $10^7$ ,  $3,1 \times 10^7$  und  $10^8$  Ermüdungszyklen Messungen durchgeführt. Drei weitere Proben wurden mit 300 Hz und 2 kV/mm unipolar ermüdet. In diesem Fall wurden die Groß- und Kleinsignalhysteresen nach fünf verschiedenen Zyklenzahlen ( $2,1 \times 10^7$ ;  $10^8$ ;  $7,7 \times 10^8$  und  $10^9$ ) gemessen.

### 4.3.2 Ergebnisse

#### Veränderung der Hysterese durch die unipolare Belastung

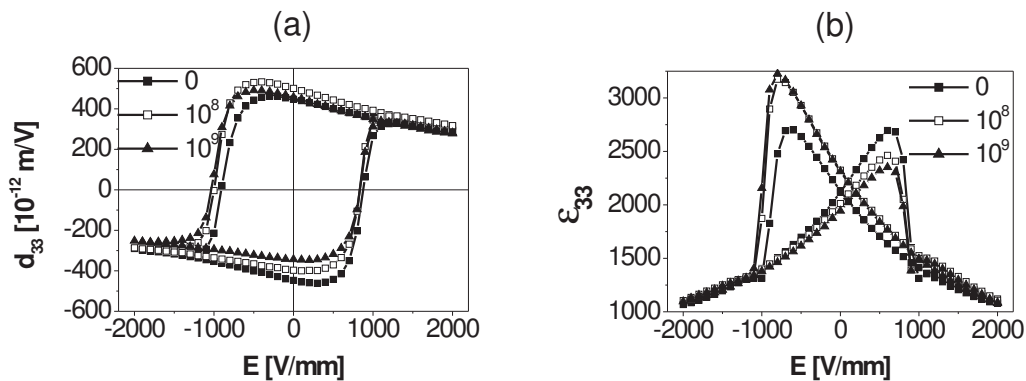
In Abbildung 4.14 (a, b) sind die unipolaren und in Abbildung 4.14 (c, d) die bipolaren Großsignalthysterese einer Probe nach 0,  $10^8$  und  $10^9$  unipolaren Ermüdungszyklen gezeigt. Die Parameter Dehnungsamplitude  $\Delta S$  und Polarisationsamplitude  $\Delta P$  dienen als charakteristische Größe zur Beschreibung der unipolaren Hysterese. Die Amplituden werden jeweils aus den Werten bei  $E = 0$  und  $E = 2000$  V/mm bestimmt. Mit steigender Zyklenzahl werden die Dehnungs- und Polarisationsamplitude verringert. Die schaltbare Polarisation bleibt unverändert, und die negative Koerzitivfeldstärke wächst an. Der stärkste Effekt ist in der Dehnungshysterese zu erkennen, bei der sich eine starke Asymmetrie ausbildet.



**Abbildung 4.14:** Dehnung und Polarisation nach verschiedenen unipolaren Zyklen mit unipolaren (a, b) und bipolaren Messzyklen (c, d).

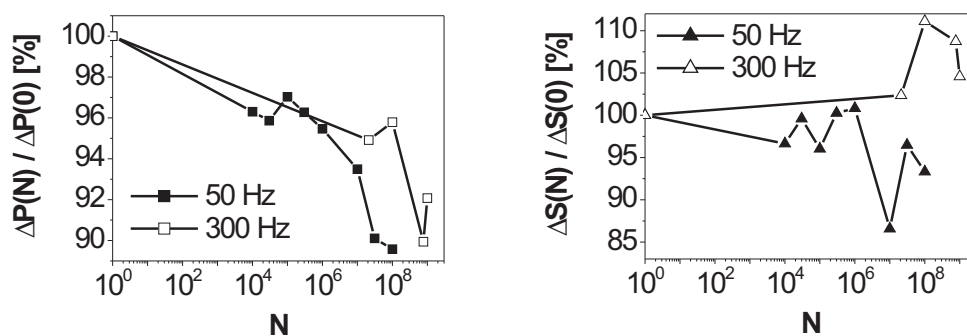
Die bipolaren Kleinsignalthysterese während der unipolaren Ermüdung sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Wie auch bei der Gleichfeldbelastung erkennt man die Ausbildung einer Asymmetrie in der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese. Die Absolutwerte um  $E_c$  herum werden verringert und um  $-E_c$  herum erhöht. Die Hysterese der piezoelektrischen

Konstanten verschiebt sich mit steigender Ermüdung zu höheren  $d_{33}$ -Werten.



**Abbildung 4.15:** Piezoelektrische (a) und dielektrische (b) Konstante nach verschiedenen unipolaren Zyklen mit bipolaren Messzyklen.

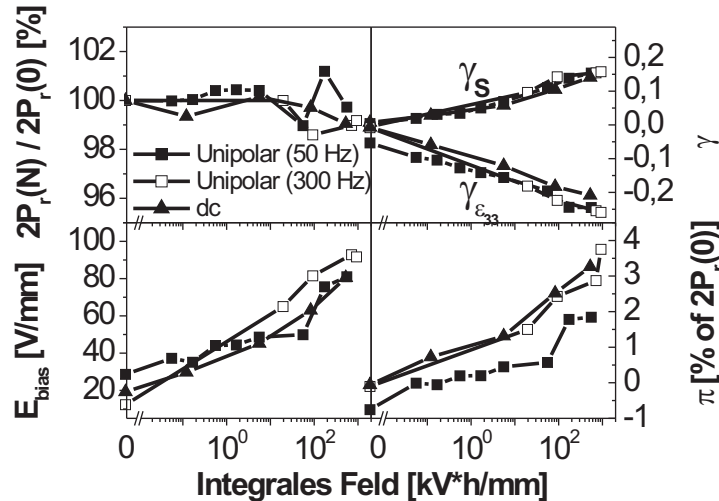
Die Mittelwerte der Dehnungs- und Polarisationsamplituden aus der unipolaren Charakterisierung als Funktion der unipolaren Zyklenzahl sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Polarisationsamplituden für die Ermüdung bei 50 Hz und 300 Hz fallen auf 90% der Amplitude einer unermüdeten Probe ab, wobei die Polarisationsamplitude bei unipolarer Ermüdung mit einer Frequenz von 300 Hz etwas später abfällt. Die Dehnungsamplitude zeigt eine große Messstreuung, aber tendenziell fällt die Dehnungsamplitude während der unipolaren Ermüdung mit 50 Hz ab, steigt aber während der Ermüdung mit 300 Hz leicht an.



**Abbildung 4.16:** Dehnungs- und Polarisationsamplituden als Funktion der Zahl der unipolaren Ermüdungszyklen.

Um die unipolare Ermüdung mit der Gleichfeldbelastung zu vergleichen, werden die Ermüdungsparameter als Funktion des integralen Feldes aufgetragen. Das integrale Feld ist durch  $E_{int} = \int E(t)dt$  beschrieben, wobei  $E(t)$  das Feld ist, mit dem die

Proben ermüdet wurden. In Abbildung 4.17 werden die Ermüdungsparameter aus den bipolar gemessenen Hysteresen verglichen. Hierbei handelt es sich jeweils um die Mittelwerte von vier bzw. drei unipolar zyklisierten Proben.

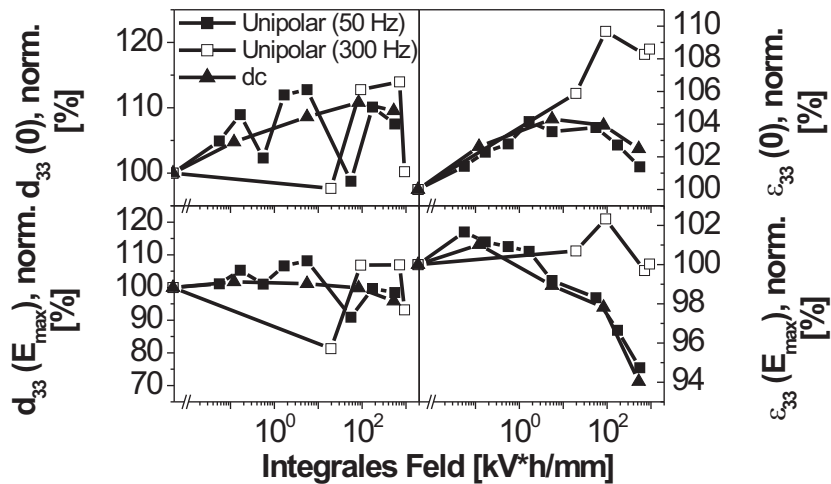


**Abbildung 4.17:** Vergleich der Ermüdungsparameter durch unipolare Zyklisierung mit der Gleichfeldbelastung über das integrale Feld.

Die Änderungen der Ermüdungsparameter durch die unipolaren Ermüdungen bei 50 Hz oder 300 Hz oder durch die Gleichfeldbelastung als Funktion des integralen Feldes unterscheiden sich nicht. Die gemessenen Offsetpolarisationen  $\pi$  während der unipolaren Ermüdung bei 50 Hz sind niedriger als die der unipolaren Ermüdung bei 300 Hz und der Gleichfeldbelastung. Allerdings wurde hier eine Offsetpolarisation auch bei der unermüdeten Probe beobachtet. Die Änderung von  $\pi$  durch die Ermüdung innerhalb 1000 kV·h/mm ist jedoch in allen Fällen vergleichbar.

### **Veränderung der dielektrischen und piezoelektrischen Konstante bei $E = 0$ und $E = E_{max}$ durch die unipolare Belastung**

Die Parameter  $d_{33}(0)$ ,  $d_{33}(E_{max} = 2000 \text{ V/mm})$ ,  $\varepsilon_{33}(0)$  und  $\varepsilon_{33}(E_{max} = 2000 \text{ V/mm})$  als Funktion der unipolaren Zyklenzahl können einen Hinweis auf die Ursachen der Veränderungen in  $\Delta S$  und  $\Delta P$  geben, weil diese aus den Werten bei  $E = 0$  und  $E = E_{max}$  bestimmt werden. In Abbildung 4.18 sind die Mittelwerte dieser Parameter für die unipolaren Ermüdungen mit 50 Hz und 300 Hz als Funktion des integralen Feldes zusammen mit den Daten der Gleichfeldbelastung gezeigt.



**Abbildung 4.18:** Vergleich der Kleinsignalparameter bei  $E = 0$  und  $E = 2$  kV/mm der unipolaren Ermüdung mit der Gleichfeldbelastung über das integrale Feld.

Die Werte der piezoelektrischen Konstanten streuen stark um 100% der unermüdeten Werte, und ein eindeutiger Trend kann nicht erkannt werden. Die dielektrische Konstante hingegen steigt während der Ermüdung mit 50 Hz mit steigendem integralen Feld an und fällt bei höheren integralen Feldern wieder ab. Bei  $E = 0$  setzt der Abfall erst bei noch höheren integralen Feldern ein, und nach ca.  $550 \text{ kV} \cdot \text{h}/\text{mm}$  liegt  $\epsilon_{33}(0)$  leicht über 100% des unermüdeten Werts. Bei  $E = E_{max}$  fällt der Wert früher ab, und am Ende der Ermüdungsuntersuchung liegt er bei 94% des unermüdeten Werts. Während der Ermüdung bei 300 Hz steigt die dielektrische Konstante bei  $E = 0$  stark an, und es tritt in dem beobachteten Bereich des integralen Felds kein Abfall des Wertes ein. Bei  $E = E_{max}$  ist der Anstieg schwächer ausgeprägt, und die Werte bleiben nahezu unverändert. Der Verlauf der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_{33}(0)$  und  $\epsilon_{33}(E_{max})$  während der Gleichfeldbelastung ist mit der unipolaren Ermüdung bei 50 Hz vergleichbar.

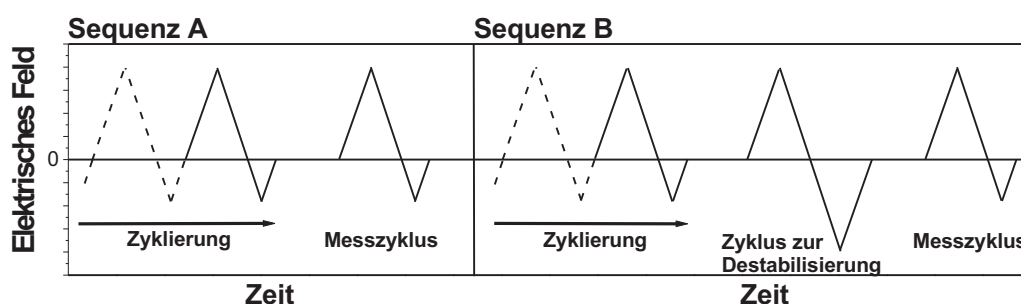
## 4.4 Sesquipolare Ermüdung

In diesem Kapitel werden die Ermüdungsuntersuchungen für verschiedene sesquipolare Felder mit unterschiedlichen unteren Feldgrenzen gezeigt. Die Besonderheit bei sesquipolaren Feldern ist eine schon bei sehr niedrigen Zyklenzahlen einsetzende Domänenstabilisierung, wenn sesquipolare Zyklen an die Proben angelegt werden.

Die Domänenstabilisierung tritt bei sesquipolarer Ermüdung gleichzeitig mit der eigentlichen Materialermüdung auf. Man kann die zwei Effekte durch zwei verschiedene Messsequenzen, mit denen der Ermüdungszustand der Proben charakterisiert wird, voneinander separieren und getrennt untersuchen. Zusätzlich werden makroskopische Schädigungsbilder, wie sie während der sesquipolaren Ermüdung auftreten können, gezeigt.

#### 4.4.1 Experimentelles

Auch bei dieser Ermüdungsuntersuchung wurden die PIC151-Proben verwendet, die von PI Ceramic mit Silberelektroden versehen wurden. Die obere Grenze der in dieser Arbeit verwendeten sesquipolaren Signale wurde konstant auf  $E_{max} = 2000$  V/mm gehalten, die untere Feldgrenze  $E_{min}$  wurde variiert. Es wurden jeweils vier Proben mit drei unterschiedlichen sesquipolaren Signalen bei 50 Hz ermüdet. Die verwendeten unteren Feldgrenzen  $E_{min}$  waren -400 V/mm, -800 V/mm und -1000 V/mm. Die sesquipolare Ermüdung wurde nach bestimmten Zyklenzahlen unterbrochen und der Ermüdungszustand der Proben charakterisiert. Zur Charakterisierung wurden sesquipolare und bipolare Messzyklen verwendet. Aus den sesquipolaren Kurven wurden die Dehnungs- und Polarisationsamplituden ermittelt, die als Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert definiert sind.



**Abbildung 4.19:** Verschiedene Messsequenzen zur Charakterisierung des Ermüdungszustands von sesquipolar ermüdeten Proben.

Es wurden zwei verschiedene Messsequenzen verwendet, um den Ermüdungszustand zu bestimmen. Die zwei Sequenzen A und B sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Bei der Sequenz A wurde die sesquipolare Ermüdung gestoppt und zwei sesquipolare Hyste-



resen in gleicher Richtung wie die Ermüdungszyklen angelegt. Im Anschluss werden mit 2,5 bipolare Messzyklen die bipolaren Hysteresen gemessen, um den Ermüdungszustand zu beschreiben (nicht in Abbildung 4.19 gezeigt). Anschließend wurde die sesquipolare Ermüdung der Proben fortgesetzt. Jeweils zwei der vier Proben aus einer sesquipolaren Ermüdungsreihe wurden mit dieser Messequenz charakterisiert. Die anderen zwei Proben wurden nach der sesquipolaren Ermüdung zuerst durch einen bipolaren Messzyklus in die negative Richtung vollständig geschaltet. Das ist die Richtung, die während der sesquipolaren Ermüdung nur teilweise geschaltet wurde, weil  $|E_{min}| < |-E_c|$  war. Anschließend folgten wieder zwei sesquipolare und 2,5 bipolare Messzyklen (Messequenz B, bipolare Messzyklen nicht gezeigt). Das vollständige Schalten der Probe in negative Feldrichtung führte zu einer Destabilisierung der Domänenstruktur, die vorher durch das sesquipolare Zyklieren stabilisiert wurde. Auf dieses Phänomen wird in Kapitel 4.4.2 ausführlich eingegangen.

Um zu untersuchen, wie sich die Materialparameter in den ersten wenigen Zyklen der sesquipolaren Zyklierung verändern, wurden bei verschiedenen Frequenzen (3 mHz, 30 mHz, 0,3 Hz und 3 Hz) 30 sesquipolare Zyklen mit  $E_{min}$  von  $-800$  V/mm bis  $-1200$  V/mm in 50 V/mm-Schritten gemessen und jeweils die Polarisations- und Dehnungsamplitude ausgewertet. Die Messung bei 3 mHz wurde in dem Aufbau zur Kleinsignalmessung durchgeführt, die Messungen bei 30 mHz und 0,3 Hz in dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Aufbau. Bei 3 Hz wurde lediglich die Polarisation mit Hilfe eines Oszilloskops aufgenommen. Die Dehnung konnte hierbei nicht bestimmt werden.

In dem nachfolgenden Kapitel sind zu Vergleichszwecken immer die Ergebnisse der unipolar ermüdeten Proben aus Kapitel 4.3 gezeigt. Im Falle des Verlusts der schaltbaren Polarisation wird auch eine typische bipolare Ermüdungskurve für die verwendeten Proben gezeigt. Die bipolare Ermüdung wird jedoch erst in Kapitel 4.5 behandelt.

## 4.4.2 Ergebnisse

### Sesquipolare Hysteresen

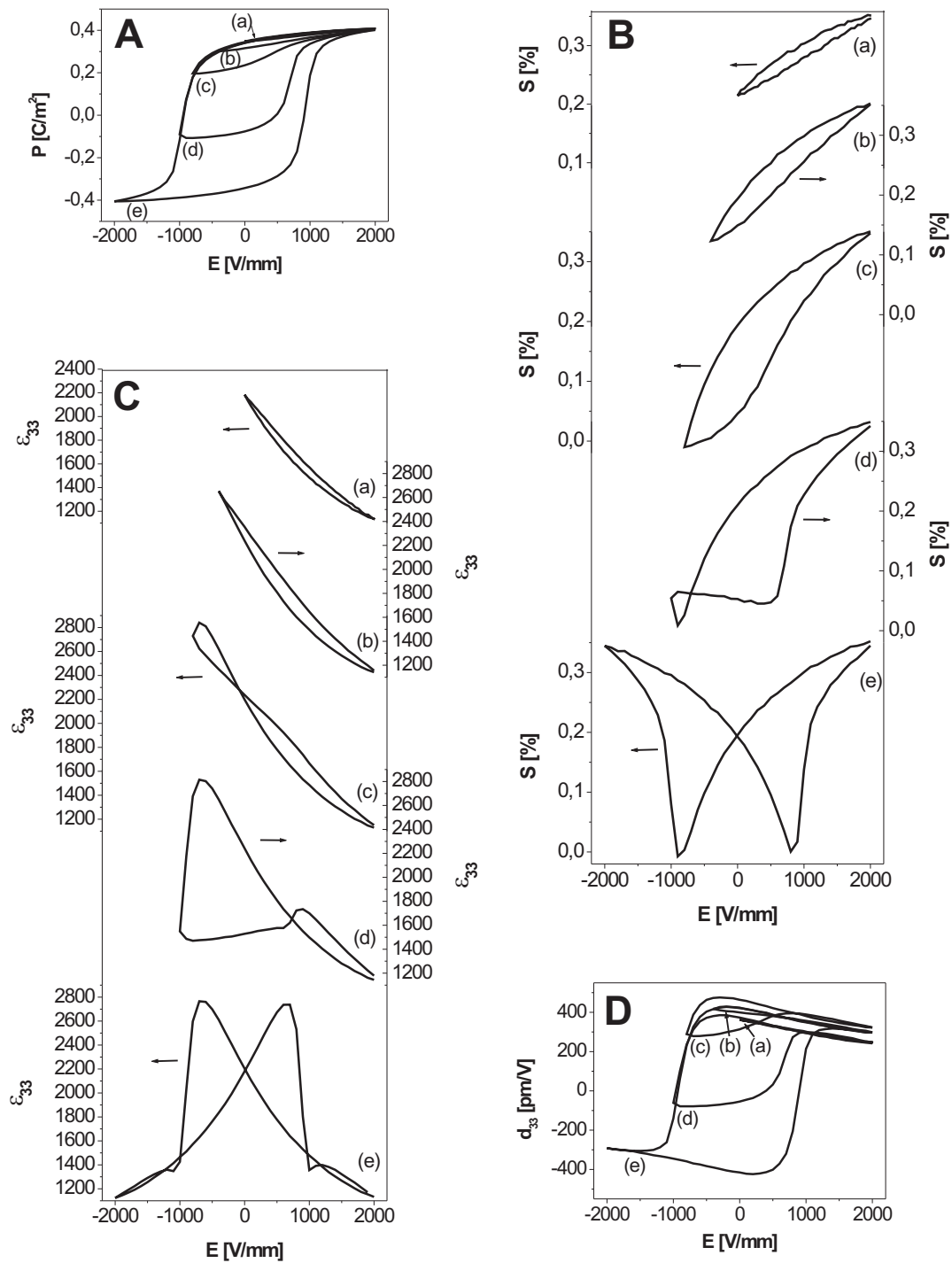
Die sesquipolaren Hysteresen mit den unteren Feldgrenzen  $E_{min} -400$  V/mm,  $-800$  V/mm und  $-1000$  V/mm, die auch für die sesquipolare Ermüdung verwendet wurden, sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Zum Vergleich sind jeweils auch die unipolaren und bipolaren Hysteresen dargestellt.

### Domänenstabilisierung innerhalb weniger sesquipolarer Zyklen

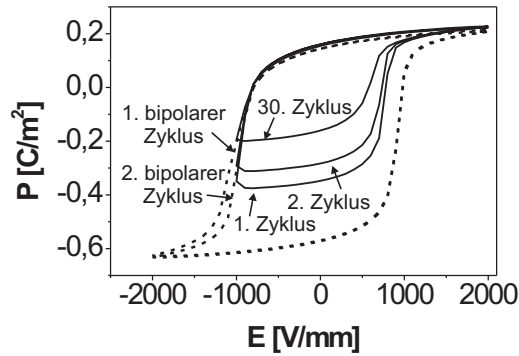
Die Messung der ersten 30 sesquipolaren Zyklen zeigt, dass sich die Polarisations- und Dehnungsamplituden direkt zu Beginn der Ermüdung bei sehr kleinen Zyklenzahlen stark ändern. In Abbildung 4.21 ist die sesquipolare Polarisationshysterese für  $E_{min} = -1000$  V/mm und 3 mHz gezeigt. Da  $E_{min}$  nahe der negativen Koerzitivfeldstärke liegt, wird ungefähr die Hälfte der schaltbaren Domänen in der Probe in negative Richtung geschaltet. Mit dem zweiten sesquipolaren Messzyklus wird die Polarisationsamplitude deutlich kleiner. Bei dem 30. sesquipolaren Zyklus aus Abbildung 4.21 sieht man, dass bei  $E = -1000$  V/mm im Vergleich zu der 1. sesquipolaren Hysterese deutlich weniger Polarisation gemessen wird. Dieser Effekt deutet auf eine Domänenstabilisierung durch die sesquipolare Zyklierung hin. Werden Domänen stabilisiert, so schalten sie nicht mehr und die messbare Polarisationsänderung wird verringert.

In Abbildung 4.22 ist die Polarisationsamplitude für jeweils 30 sesquipolare Messzyklen für minimale Felder der sesquipolaren Signale von  $-800$  V/mm bis  $-1200$  V/mm gezeigt. Der Rückgang der Polarisationsamplitude innerhalb von 30 sesquipolaren Messzyklen ist abhängig von dem minimalen Feld  $E_{min}$  des sesquipolaren Signals. Ist  $E_{min}$  nahe der negativen Koerzitivfeldstärke, so ist der Verlust von  $\Delta P$  am größten. Der relative Verlust im Vergleich zu der Polarisationsamplitude des ersten sesquipolaren Zyklus  $\Delta P_1$  als Funktion von  $E_{min}$  ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

Man sieht für die Messfrequenz von 3 mHz ein Maximum bei  $-950$  V/mm ( $\approx -E_c$ ). Mit anderen Messfrequenzen erhält man das gleiche Bild, jedoch sind die Kurven mit höheren Frequenzen zu größeren negativen Feldern hin verschoben. Die Mes-



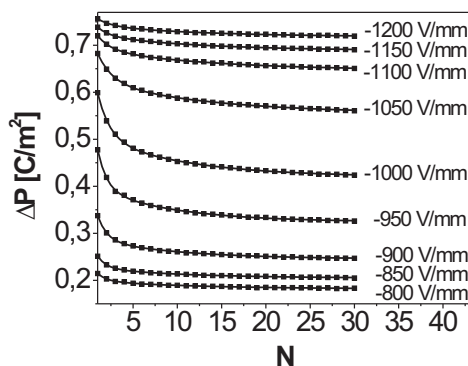
**Abbildung 4.20:** Polarisation (A), Dehnung (B), dielektrische Konstante (C) und piezoelektrischer Koeffizient (D) für einen unipolaren Zyklus (a), für die sesquipolaren Zyklen mit  $E_{min} = -400$  V/mm (b),  $E_{min} = -800$  V/mm (c),  $E_{min} = -1000$  V/mm (d) und für einen bipolaren Zyklus (e).



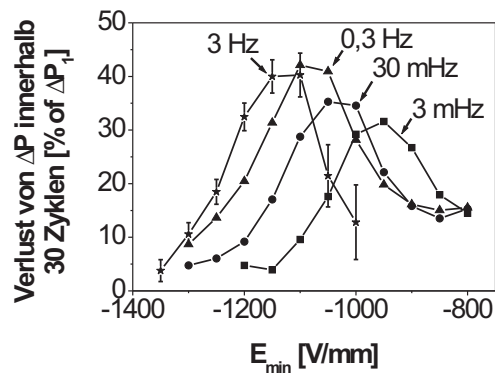
**Abbildung 4.21:**  $P(E)$  des 1., 2. und 30. sesquipolaren Zyklus ( $E_{min} = -1000$  V/mm) und die ersten zwei darauf folgenden bipolaren Hysteresen.

sung bei 3 Hz wurde mit einem Oszilloskop aufgenommen, wobei es im Vergleich zu den anderen Messungen aufgrund der deutlich höheren zeitlichen Auflösung zu der größten Messstreuung kam. Aus diesem Grund wurden lediglich für diese Messung die Fehlerbalken eingezeichnet.

Der Rückgang der Dehnungsamplitude  $\Delta S$  wurde nur für die sesquipolare Zyklisierung mit 3 mHz ausgewertet. Die relativen Änderungen von  $\Delta P$  und  $\Delta S$  innerhalb der ersten 30 sesquipolaren Messzyklen für verschiedene  $E_{min}$  bezogen auf die Amplituden des ersten sesquipolaren Messzyklus sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Die Polarisationsamplitude des 30. sesquipolaren Zyklus fällt im Vergleich zu der des 1. Zyklus in einem Bereich von  $E_{min} = -1000$  V/mm bis  $-800$  V/mm stark ab. Das bedeutet die Fläche unter der sesquipolaren Polarisationshysterese wird stark verrin-

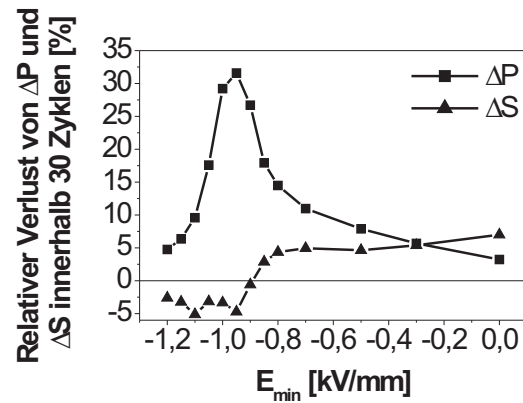


**Abbildung 4.22:**  $\Delta P$  für verschiedene  $E_{min}$  innerhalb von 30 sesquipolaren Messzyklen (3 mHz).



**Abbildung 4.23:** Rückgang von  $\Delta P$  innerhalb von 30 Messzyklen abhängig von  $E_{min}$  und der Messfrequenz.

gert. Im Gegensatz dazu sind die Beträge der Änderungen der Dehnungsamplitude über den gesamten  $E_{min}$ -Bereich nahezu konstant und viel kleiner als bei  $\Delta P$ .

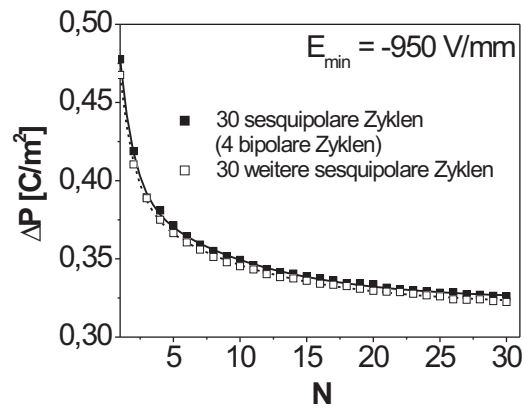


**Abbildung 4.24:** Relative Änderung von  $\Delta P$  und  $\Delta S$  innerhalb der ersten 30 sesquipolaren Messzyklen abhängig von  $E_{min}$  bezogen auf den ersten sesquipolaren Messzyklus (3 mHz).

Wird direkt nach dem letzten sesquipolaren Zyklus ein bipolarer Zyklus durchgeführt, so folgt der Polarisationsverlauf dem des letzten sesquipolaren Zyklus (siehe Abbildung 4.21). Nachdem die Probe in die negative Feldrichtung durchgepolst wurde und ein zweiter bipolarer Messzyklus durchgeführt wird, folgt der Polarisationsverlauf bis  $E_{min} = -1000$  V/mm dem 1. sesquipolaren Zyklus. Das führt zu dem Effekt, dass man eine unterschiedliche negative Koerzitivfeldstärke für die beiden bipolaren Messzyklen erhält. Weitere bipolare Messzyklen zeigen keine Unterschiede zum 2. bipolaren Zyklus. Wiederholt man nach den bipolaren Zyklen die sesquipolaren Messzyklen, so erhält man den gleichen Verlauf für  $\Delta P(N)$ . Dies ist für  $E_{min} = -950$  V/mm in Abbildung 4.25 gezeigt. Dies ist dadurch zu erklären, dass das vollständige Schalten der Probe in negative Feldrichtung die vorangegangene Domänenstabilisierung rückgängig macht.

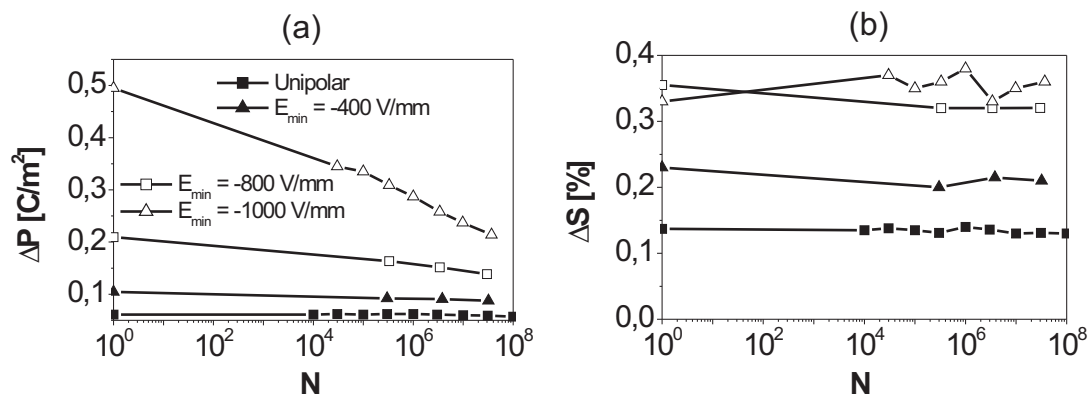
### Sesquipolare Ermüdung: Ermüdung und Domänenstabilisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus der Messsequenz A gezeigt. In diesem Fall folgen die sesquipolaren Messzyklen direkt auf die sesquipolaren Ermüdungszyklen. Somit ist für diesen Fall der Effekt der Domänenstabilisierung nicht von dem reinen Ermüdungseffekt zu unterscheiden. In Abbildung 4.26 sind die Mittelwerte



**Abbildung 4.25:** Abnahme von  $\Delta P$  mit Zyklenzahl bei sesquipolarer Zyklierung mit  $E_{min} = -950 \text{ V/mm}$ .

der Dehnungs- und Polarisationsamplituden der sesquipolaren Signale zweier Proben im Vergleich zu einer unipolaren Messung gezeigt. Mit sinkendem  $E_{min}$  wird ein größerer Teil der Hysteresen durchfahren, und  $\Delta P$  und  $\Delta S$  bei  $N = 1$  steigen an. Mit steigender sesquipolarer Zyklenzahl wird die Polarisationsamplitude kleiner, wobei der Effekt bei größeren negativen  $E_{min}$  deutlicher ausgeprägt ist. Die Dehnungsamplituden hingegen sind für alle Signale annähernd unabhängig von der Zyklenzahl. Die relativen Änderungen von  $\Delta P$  und  $\Delta S$  nach  $3 \times 10^7$  Zyklen sind in Tabelle 4.5 dargestellt.



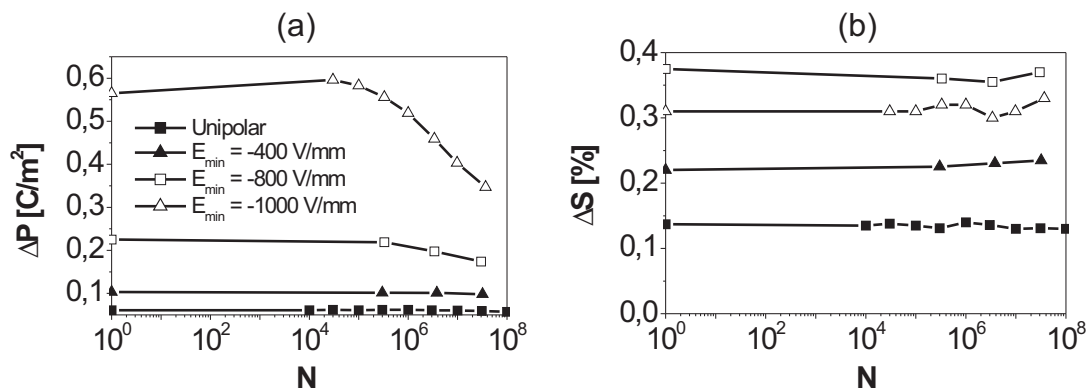
**Abbildung 4.26:** Dehnungs- und Polarisationsamplitude als Funktion der Zyklenzahl (Ermüdung und Domänenstabilisierung).

$E_{min}$	[V/mm]	0	-400	-800	-1000
$\Delta P_{N=1}$	[C/m <sup>2</sup> ]	0,061	0,105	0,209	0,495
$\Delta P_{N=3 \times 10^7}$	[C/m <sup>2</sup> ]	0,059	0,089	0,139	0,217
Verlust $\Delta P$	[%]	3	15	33	56
$\Delta S_{N=1}$	[%]	0,14	0,23	0,36	0,33
$\Delta S_{N=3 \times 10^7}$	[%]	0,13	0,21	0,31	0,36
Verlust $\Delta S$	[%]	7	8	13	-9

**Tabelle 4.5:** Relative Verluste von  $\Delta P$  und  $\Delta S$  nach  $3 \times 10^7$  Zyklen (Ermüdung und Domänenstabilisierung).

### Sesquipolare Ermüdung: Reiner Ermüdungseffekt

Der erste bipolare Zyklus in Messzyklus B macht die Domänenstabilisierung rückgängig, und der reine Ermüdungszustand der Probe kann charakterisiert werden. Die mittleren Polarisations- und Dehnungsamplituden sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Im Vergleich zu Abbildung 4.26 sieht man Unterschiede im Verlauf von  $\Delta P$ . Die Polarisationsamplitude sinkt nicht sofort mit dem Start der Ermüdung, sondern bleibt für kleine Zyklenzahlen konstant oder steigt sogar und fällt dann erst mit höheren Zyklenzahlen ab. Bei der Dehnungsamplitude sieht man ebenfalls keine Abhängigkeit von der Zyklenzahl. In Tabelle 4.6 sind die relativen Änderungen der Polarisations- und Dehnungsamplitude gezeigt.



**Abbildung 4.27:** Dehnungs- und Polarisationsamplitude als Funktion der sesquipolaren Zyklenzahl (reiner Ermüdungseffekt).

$E_{min}$	[V/mm]	0	-400	-800	-1000
$\Delta P_{N=1}$	[C/m <sup>2</sup> ]	0,061	0,103	0,221	0,565
$\Delta P_{N=3 \times 10^7}$	[C/m <sup>2</sup> ]	0,059	0,1	0,178	0,356
Verlust $\Delta P$	[%]	3	3	20	37
$\Delta S_{N=1}$	[%]	0,14	0,21	0,31	0,38
$\Delta S_{N=3 \times 10^7}$	[%]	0,13	0,22	0,33	0,37
Verlust $\Delta S$	[%]	7	-5	-7	3

**Tabelle 4.6:** Relative Verluste von  $\Delta P$  und  $\Delta S$  nach  $3 \times 10^7$  Zyklen (reiner Ermüdungseffekt).

Die relativen Verluste sind niedriger als bei der Überlagerung von Domänenstabilisierung und Ermüdung. Auch hier zeigt sich, dass der Verlust der Polarisationsamplitude mit sinkendem  $E_{min}$  steigt.

Die Mittelwerte der Ermüdungsparameter, die mit den bipolaren Messzyklen bestimmt werden können, sind in Abbildung 4.28 gezeigt. Der Verlust der schaltbaren Polarisation durch bipolare Zyklisierung ist zu Vergleichszwecken ebenfalls gezeichnet. Die Veränderungen der anderen Ermüdungsparameter durch die bipolare Zyklisierung werden in Kapitel 4.5 behandelt. Betrachtet man die Kurve  $2P_r(N)$ , so sieht man, dass ein Übergang zwischen den unipolaren und bipolaren Ermüdungskurven mit kleiner werdendem  $E_{min}$  stattfindet. Die Unterschiede in den Asymmetrien sind sehr gering, jedoch ist die Tendenz zu erkennen, dass mit sinkendem  $E_{min}$  die Asymmetrien etwas weniger ausgeprägt sind. Ähnliches gilt für  $E_{bias}$  und  $\pi$ .

Der Vergleich der Kleinsignalparameter bei  $E = 0$  und  $E = E_{max} = 2$  kV/mm zwischen der unipolaren Ermüdung bei 50 Hz und den sesquipolaren Ermüdungen sind in Abbildung 4.29 gezeigt. Klare Unterschiede zwischen den verschiedenen sesquipolaren Belastungen sind nur für die dielektrischen Konstanten zu sehen. Bei  $E = 0$  steigt der Wert  $\varepsilon_{33}$  für kleine Zyklenzahlen bei allen sesquipolaren Ermüdungen an und fällt bei höheren Zyklenzahlen schließlich wieder ab. Die unipolare Ermüdung und die sesquipolare Ermüdung mit  $E_{min} = -400$  V/mm führen zu einem geringeren Abfall von  $\varepsilon_{33}(0)$  als die sesquipolaren Ermüdungen mit  $E_{min} = -800$  V/mm und  $E_{min} = -1000$  V/mm, der auch erst bei höheren Zyklenzahlen einsetzt. Die dielektrischen Konstanten bei  $E = E_{max}$  verlaufen ähnlich, jedoch sind die Unterschiede



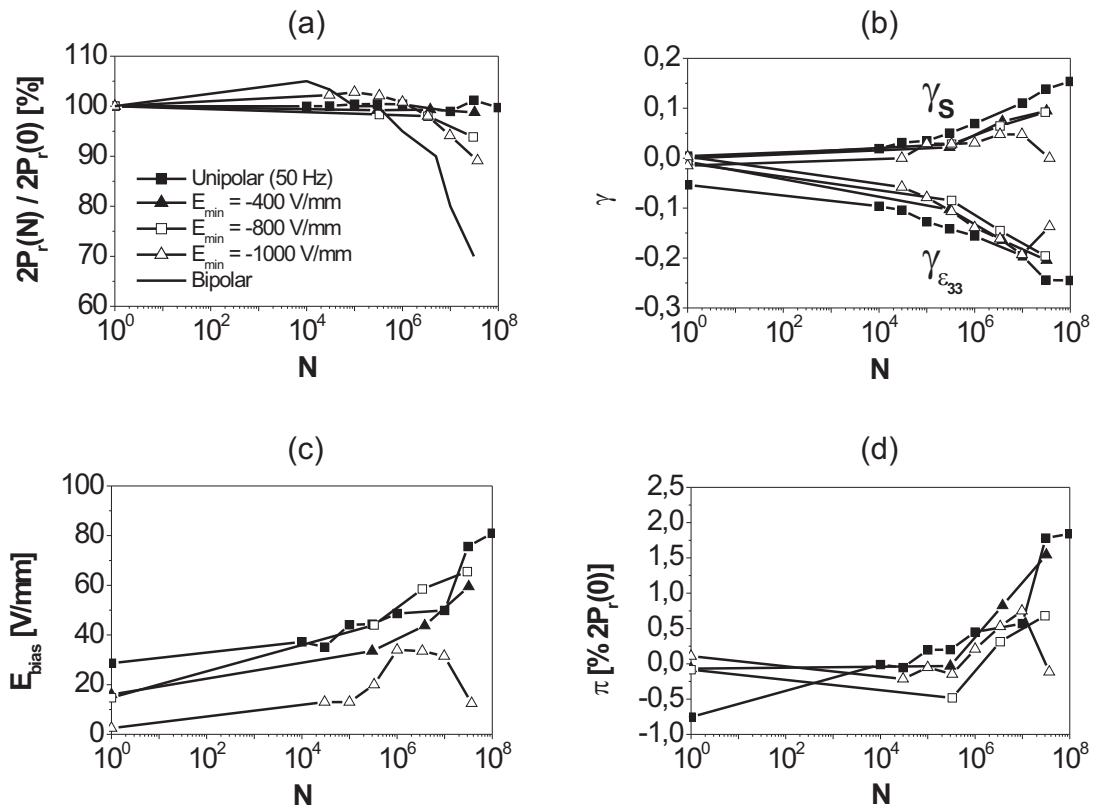


Abbildung 4.28: Vergleich der Ermüdungsparameter als Funktion der sesquipolaren Zyklenzahl mit dem Ergebnis der unipolaren Ermüdung (reiner Ermüdungseffekt).

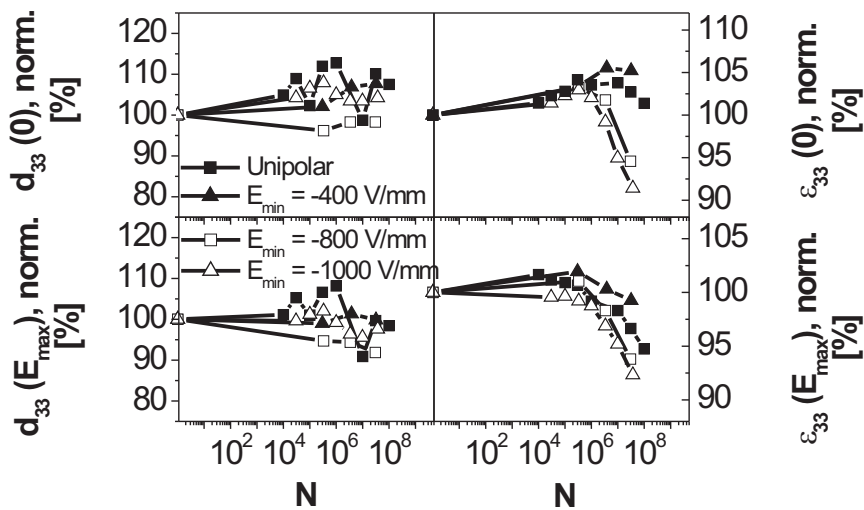
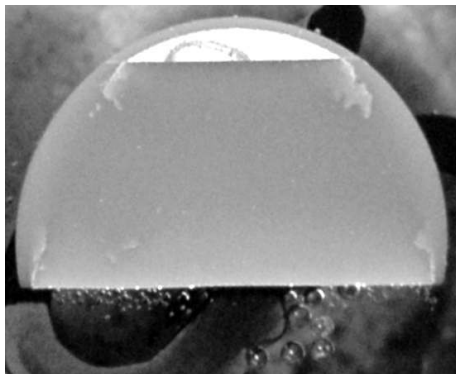


Abbildung 4.29: Kleinsignalparameter bei  $E = 0$  und  $E = E_{max} = 2000$  V/mm als Funktion der Zyklenzahl (reiner Ermüdungseffekt).

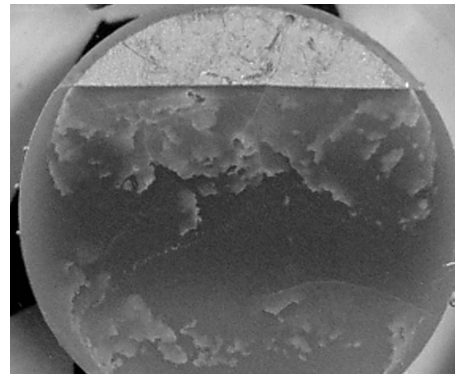
zwischen den verschiedenen Ermüdungen geringer als bei  $\varepsilon_{33}(0)$ . Auch hier ist zu sehen, dass mit sinkendem  $E_{min}$  die Werte weniger ansteigen und weiter abfallen.

### Auftretende Schädigungsformen

Während der sesquipolaren Ermüdung wurde die Entstehung von makroskopischen Rissen beobachtet. Diese traten vor allem bei den sesquipolar ermüdeten Proben auf, die mit  $E_{min}$  nahe  $-E_c$  ermüdet wurden. In Abbildung 4.30 sind Querschliffe von zwei Proben mit  $E_{min} = -800$  V/mm und  $E_{min} = -1000$  V/mm gezeigt. Für  $E_{min}$  oberhalb von  $-800$  V/mm wird keine Veränderung der Probe durch die Ermüdung beobachtet. Bei  $E_{min} = -800$  V/mm bilden sich erste Risse an den Elektrodenkanten. Bei  $E_{min} = -1000$  V/mm tritt massive Rissbildung auf, und die Probe beginnt sich dunkel zu verfärben.



(a)  $E_{min} = -800$  V/mm



(b)  $E_{min} = -1000$  V/mm

**Abbildung 4.30:** Querschliffe von sesquipolar ermüdeten Proben mit  $E_{min} = -800$  V/mm und  $E_{min} = -1000$  V/mm.

## 4.5 Bipolare Ermüdung

In diesem Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der bipolaren Ermüdung der PIC151-Proben gezeigt. Das Ermüdungsverhalten der Proben ist abhängig von der verwendeten Elektrode. Dabei wird zwischen Silberpasten und gesputterten Metallen als Elektrodenmaterial unterschieden. Darüberhinaus hat eine zusätzlich aufgebraachte Schutzschicht auf die dünn gesputterten Elektroden einen erheblichen Einfluss auf

das Ermüdungsverhalten der PIC151-Proben. Voruntersuchungen zeigten, dass der Ermüdungsgrad der Proben nicht immer homogen im Probenvolumen vorliegt, weshalb die Hysteresen durch einen mechanischen Materialabtrag in unterschiedlichen Probentiefen gemessen werden. Anschließend werden typische Materialschädigungen gezeigt, die bei bipolar ermüdeten Proben auftreten. Der Ermüdungszustand der Proben in unterschiedlichen Tiefen wurde zusätzlich mit PFM-Messungen untersucht. Dazu wurden Proben mit unterschiedlichen Ermüdungsgrad und Proben mit einem unterschiedlichem Ermüdungsverhalten untersucht. Abhängig vom Ermüdungsverhalten kommt es ab einer gewissen Probentiefe zu massiven Rückschaltfeffekten.

Der Einfluss des Elektrodenmaterials, die Homogenität des Ermüdungsgrades im Probenvolumen und typische Schädigungsformen sind ebenfalls für die Selten-Erd-dotierten Proben gezeigt. Zusätzlich wird bei diesen Proben auch der Einfluss unterschiedlicher Dotierungen und einer erhöhten Sintertemperatur gezeigt.

### 4.5.1 Experimentelles

Für die bipolare Ermüdung wurden die kommerziellen PIC151-Proben und die Selten-Erd-dotierten Proben verwendet. Als Elektrodenmaterialien kamen die in Kapitel 3.1 beschriebenen Silberpasten und gesputterten Elektroden zum Einsatz. Die Ermüdung der PIC151-Proben mit den verschiedenen Silberpasten wurde jeweils nur an einer Probe durchgeführt. Die Anzahl an ermüdeten PIC151 Proben mit gesputterten Pt- und Ag-Elektroden und mit den kommerziellen Elektroden lag jeweils zwischen 8 und 15 Stück. Die Untersuchungen der Selten-Erd-dotierten Proben wurden jeweils mit 2 bis 11 Proben durchgeführt.

Von fast jeder Probensorte wurde jeweils eine ermüdete Probe auf die Homogenität der Ermüdung getestet. Dazu wurden die Proben auf beiden Seiten mit SiC-Pulver (1000er Körnung) auf einer Glasplatte abgeschliffen. Nach Abschleifen einer gewissen Dicke auf jeder Probenseite wurden die Proben mit dem Silberleitlack neu kontaktiert und  $P(E)$  und  $S(E)$  gemessen. Anschließend wurde wieder ein Teil der jeweiligen Probe abgeschliffen und erneut kontaktiert. Gemessen wurden  $2P_r$  und die Dehnungsasymmetrie  $\gamma_S$  als Funktion der Abschleiftiefe. Die abgetragenen Dicken lagen zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 60  $\mu\text{m}$ .

Nach der Ermüdung wurden zwei verschiedene Proben mit Pt-Elektroden, eine mit Silberleitlack und eine mit Silberpaste als Schutzschicht, 4 Stunden lang auf 400°C aufgeheizt, um die Stabilität der ermüdeten Materialparameter gegen hohe Temperaturen zu untersuchen.

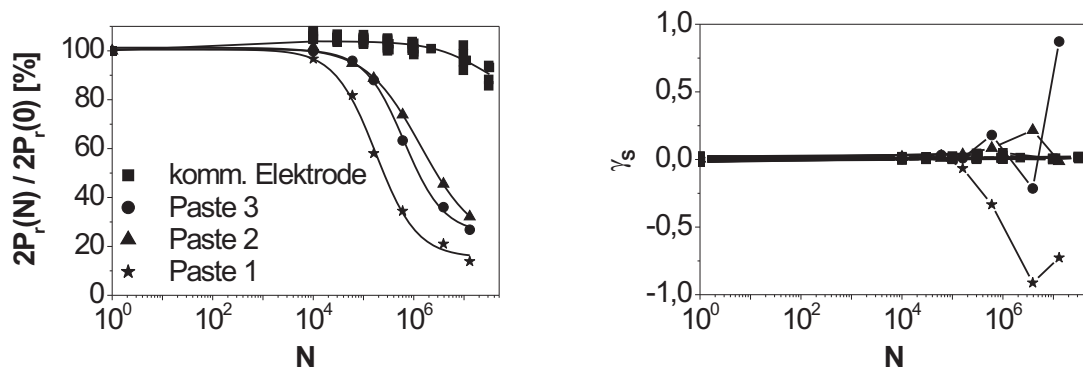
Das lokale Schaltverhalten einiger Proben wurde mittels PFM-Messungen in unterschiedlichen Probentiefen bestimmt, wie im Detail in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Insgesamt wurden an sieben Proben Messungen durchgeführt, an drei Proben mit gesputterten Ag-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht (unermüdet, ermüdet bis  $3 \times 10^5$  Zyklen und ermüdet bis  $3 \times 10^7$  Zyklen), und an vier Proben mit gesputterter Pt-Elektrode und Silberleitlack als Schutzschicht (zwei unermüdete Proben und zwei ermüdete Proben bis  $3 \times 10^7$  Zyklen). Die Messungen wurden jeweils an zwei Proben mit Pt-Elektroden und Silberleitlack durchgeführt, da diese Proben eine starke Streuung im Ermüdungsverhalten zeigen. Es wurde eine Probe ausgewählt, die sehr stark ermüdet und eine, die weniger stark ermüdet. Außerdem wurde jeweils aus der gleichen Präparationscharge der Proben mit Pt-Elektrode und Silberleitlack als Schutzschicht eine unermüdete Probe für die PFM-Messungen präpariert. Proben mit Pt-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht standen für die PFM-Messungen nicht zur Verfügung.

## 4.5.2 Ergebnisse der PIC151-Proben

### Abhängigkeit der Ermüdung von verschiedenen Silberelektroden

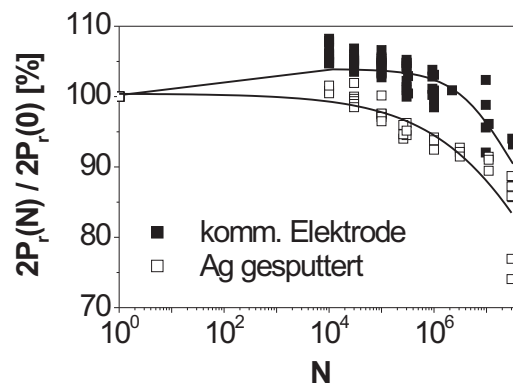
Die schaltbare Polarisierung und die Asymmetrie der Dehnungshysterese als Funktion der Zyklenzahl für Proben mit verschiedenen Silberelektroden ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Die durchgezogenen Linien in  $2P_r(N)$  dienen der Augenführung. Die Probe mit den kommerziellen Elektroden ermüdet am wenigsten und entwickelt keine Asymmetrie in der Dehnungshysterese. Die Proben mit den selbst aufgetragenen Silberpasten ermüden umso schneller, je niedriger die Einbrenntemperatur ist. Zusätzlich werden die Dehnungshysteresen stark asymmetrisch. Der Vergleich der kommerziellen Elektroden mit den aufgesputterten Ag-Elektroden und eingebrannter Silberpaste als Schutzschicht ist in Abbildung 4.32 gezeigt.

Die gesputterten Ag-Elektroden ermüden nur geringfügig schneller als die kommer-



**Abbildung 4.31:** Schaltbare Polarisation und Asymmetrie der Dehnungshysterese als Funktion der Zyklenzahl für Proben mit verschiedenen Silberelektroden.

ziellen Elektroden. Die Ermüdung dieser zwei Probentypen führt zu keiner Asymmetrie der Dehnungs- oder  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese. Das Auftreten eines Offsetfelds  $E_{bias}$  oder eine Offsetpolarisation  $\pi$  wurde im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet.



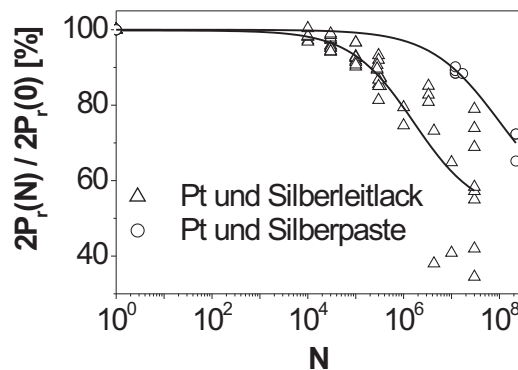
**Abbildung 4.32:** Schaltbare Polarisation als Funktion der Zyklenzahl für Proben mit kommerziellen Silberelektroden und gesputterten Ag-Elektroden mit Silberpaste als Schutzschicht.

### Abhängigkeit der Ermüdung von der Art der gesputterten Elektrode

Die Proben mit gesputterten Ag- oder Pt-Elektroden und der eingebrannten Silberpaste als Schutzschicht zeigen keine Unterschiede im Ermüdungsverhalten. Alle Ermüdungsparameter entwickeln sich mit steigender Zyklenzahl gleich.

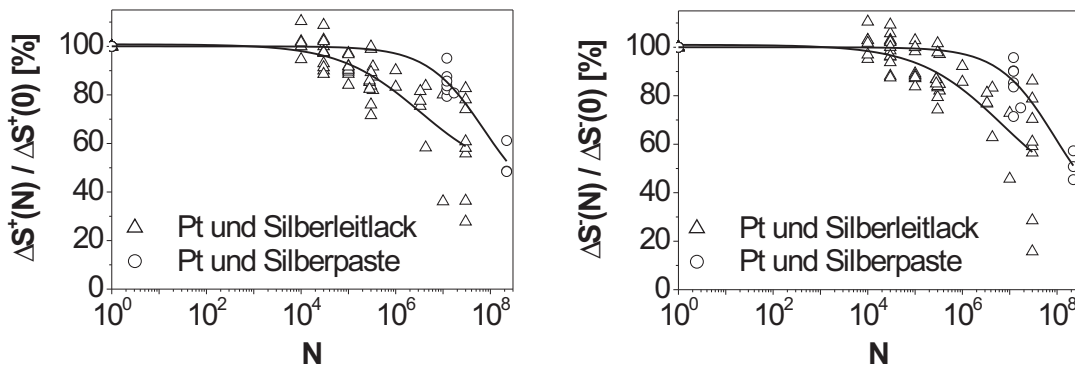
### Einfluss der verwendeten Schutzschicht auf den gesputterten Elektroden

Im Gegensatz zu dem gesputterten Elektrodenmaterial hat die Wahl der Schutzschicht (Silberpaste oder Silberleitlack) einen großen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten. In Abbildung 4.33 ist die schaltbare Polarisation als Funktion der Zyklenzahl gezeigt. Die Proben mit dem bei Raumtemperatur getrockneten Silberleitlack ermüden schneller, und die Messpunkte streuen deutlich mehr als die Proben mit der eingebrannten Silberpaste als Schutzschicht.



**Abbildung 4.33:** Schaltbare Polarisation als Funktion der Zyklenzahl für Proben mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberpaste oder Silberleitlack als Schutzschicht.

Abbildung 4.34 zeigt die Amplituden der Dehnungshysterese für negative und positive Felder  $\Delta S^+$  und  $\Delta S^-$  als Funktion der Zyklenzahl. Diese sind auf die Werte einer unermüdeten Probe für  $N = 0$  normiert.

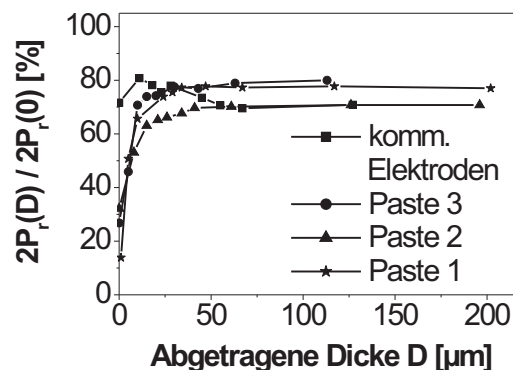


**Abbildung 4.34:** Amplituden der Dehnungshysterese für positive und negative Felder als Funktion der Zyklenzahl für Proben mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberpaste oder Silberleitlack als Schutzschicht.

Nach  $3 \times 10^7$  Zyklen sind die Dehnungsamplituden um 20% bis 40% gesunken. Die Silberpaste als Schutzschicht führt schon wie bei der schaltbaren Polarisierung zu einer geringeren Abnahme der Dehnung mit steigender Zyklenzahl. Die Dehnungsamplituden auf positiver und negativer Feldseite sinken mit steigender Zyklenzahl gleichermaßen, so dass keine Dehnungsasymmetrie  $\gamma_S$  entsteht. Die Kurven für  $d_{33,r}^+$ ,  $d_{33,r}^-$ ,  $\Delta\varepsilon_{33}^+$ ,  $\Delta\varepsilon_{33}^-$ ,  $\varepsilon_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33,r}^-$  verlaufen vergleichbar zu den gezeigten Kurven der Dehnungsamplituden und sind aus diesem Grund hier nicht gezeigt.

### Homogenität der Ermüdung

Die Messung der schaltbaren Polarisierung als Maß für den Ermüdungsgrad einer Probe in verschiedenen Tiefen der Probe ist in Abbildung 4.35 für Proben mit unterschiedlichen Silberelektroden gezeigt.

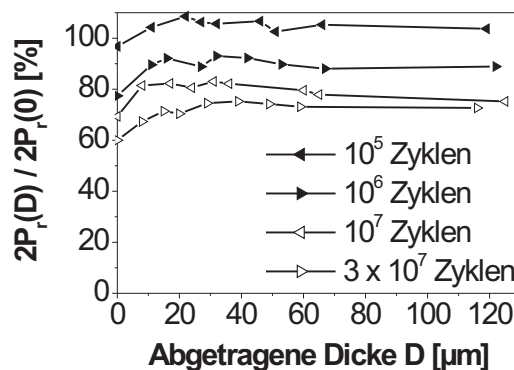


**Abbildung 4.35:** Ermüdungstiefenmessung von PIC151 mit verschiedenen Silberpasten.

Es wurde jeweils eine Probe mit der Paste 1, 2 und 3 und eine Probe mit kommerziellen Elektroden bis  $1,3 \times 10^7$  ermüdet und die Hysteresen nach Abschleifen von verschiedenen Materialdicken gemessen. Die gezeigten Proben haben bei  $0 \mu\text{m}$  abgetragener Dicke leicht unterschiedliche Werte zu denen aus Abbildung 4.31, weil die Elektroden, die zum Ermüden verwendet wurden, zum Messen der Hysteresen bei  $0 \mu\text{m}$  entfernt und durch eine dünne Schicht Silberleitlack ersetzt wurden. Die Proben zeigen eine deutliche Abhängigkeit der schaltbaren Polarisierung von der abgetragenen Dicke. Mit steigendem Abtrag wächst  $2P_r$  an, bis ein konstanter Wert erreicht wird. Die Dicke, die abgetragen wurde, bis die schaltbare Polarisierung konstant wird, wird im Folgenden als Ermüdungstiefe bezeichnet. Dies ist der Bereich, der den Hauptteil der Ermüdung ausmacht. Trägt man eine Schicht dieser Dicke ab,

ist der Ermüdungsgrad der verbleibenden Probe homogen. Die Probe mit den kommerziellen Elektroden zeigt einen höheren Widerstand gegen Ermüdung im Vergleich zu den Proben mit den Silberpasten als Elektrodenmaterial. Bei diesen ist  $2P_r$  relativ unabhängig von der abgetragenen Materialdicke. Das bedeutet, dass die Probe in Dickenrichtung homogen ermüdet ist.

Um zu sehen, ob der Ermüdungsgrad einer homogen ermüdeten Probe auch bei kleineren Zyklenzahlen schon homogen ist, wurde jeweils eine Probe mit kommerziellen Elektroden bis  $10^5$ ,  $10^6$ ,  $10^7$  und  $3 \times 10^7$  Zyklen ermüdet. Anschließend wurde die tiefenabhängige Ermüdung gemessen. In Abbildung 4.36 ist  $2P_r$  als Funktion der abgetragenen Dicke gezeigt. Unabhängig von der Zyklenzahl ist die beobachtete Ermüdung weitgehend homogen. Bei geringen abgetragenen Dicken steigen die Kurven  $2P_r(D)$  leicht an, wie auch schon in Abbildung 4.35 für den gleichen Probentyp festgestellt wurde.



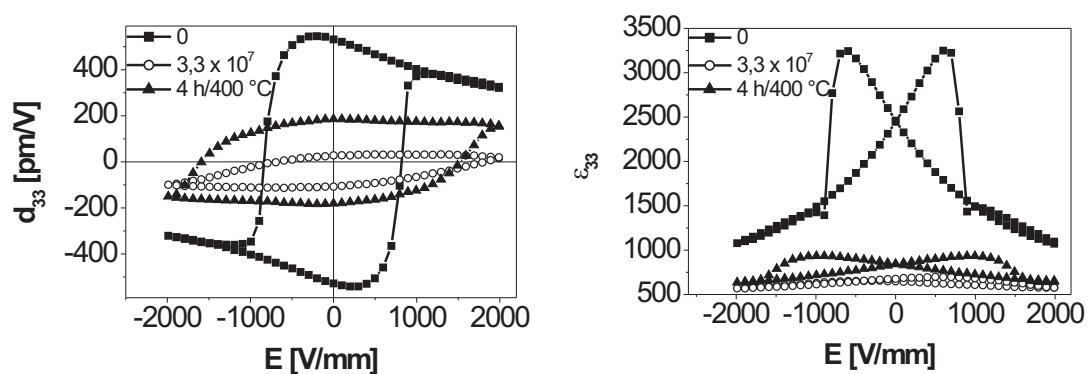
**Abbildung 4.36:** Ermüdungstiefenmessung von einzelnen PIC151 Proben bis  $10^5$ ,  $10^6$ ,  $10^7$  und  $3 \times 10^7$  Zyklen mit kommerziellen Elektroden.

Die Homogenität des Ermüdungsgrads wurde auch für drei Proben mit gesputterten Elektroden gemessen. Hierfür wurde jeweils eine Probe mit Ag-Elektrode und Silberpaste, eine mit Pt-Elektrode und Silberpaste und eine mit Pt-Elektrode und Silberleitlack mit  $3 \times 10^7$  bipolaren Zyklen belastet und die ferroelektrischen Hysteresen tiefenabhängig gemessen. Die Probe mit gesputterten Pt-Elektroden und dem Silberleitlack als Schutzschicht ermüdete vergleichbar zu den anderen zwei Probensorten, befand sich also in Abbildung 4.33 in dem oberen Bereich der stark streuenden Messpunkte. Das Abschleifen zeigt, dass alle Proben homogen im Volumen ermüdet sind.



### Stabilität der durch die Ermüdung veränderten Materialparameter gegen hohe Temperaturen

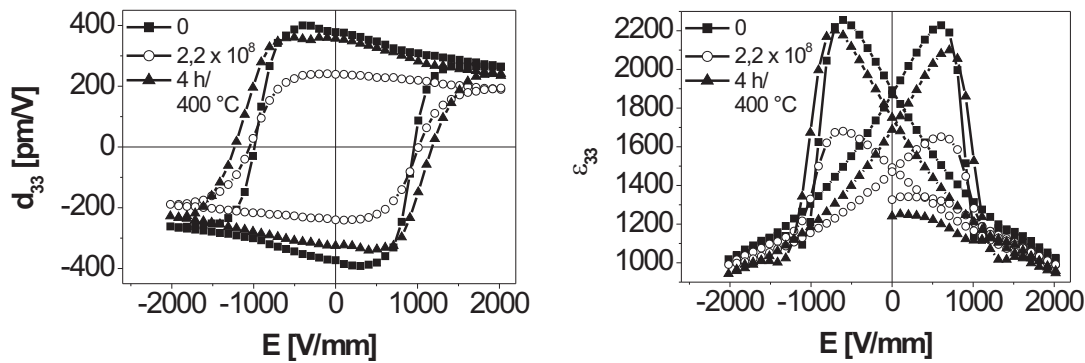
In Abbildung 4.37 sind die Hysteresen der dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten für eine der PIC151-Proben mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack als Schutzschicht gezeigt.



**Abbildung 4.37:**  $d_{33}(E)$  und  $\epsilon_{33}(E)$  vor und nach Ermüdung und nach einer Temperaturbehandlung von 4 h bei 400 °C für eine PIC151-Probe mit Pt-Elektrode und Silberlack als Schutzschicht.

Nach  $3,3 \times 10^7$  Zyklen sind die Hysteresen stark degradiert. Die  $d_{33}$ -Hysterese zeigt eine hohe Verschiebung und die  $\epsilon_{33}$ -Hysterese ist stark asymmetrisch. Nachdem die ermüdete Probe 4 Stunden lang bei 400 °C im Ofen war, steigen die Absolutwerte der Hysteresen leicht wieder an und die Verschiebung der  $d_{33}$ -Hysterese und die Asymmetrie der  $\epsilon_{33}$ -Hysterese verschwinden. Die  $P(E)$ - und  $S(E)$ -Hysteresen zeigen ein vergleichbares Verhalten.

In Abbildung 4.38 sind die Hysteresen einer unermüdeten und einer ermüdeten PIC151-Probe mit gesputterten Pt-Elektroden und eingebrannter Silberpaste als Schutzschicht nach  $2,2 \times 10^8$  Zyklen gezeigt. Proben mit diesem Elektrodentyp ermüden deutlich weniger als die Proben aus Abbildung 4.37. Nach der Temperaturbehandlung der ermüdeten Probe sind die unermüdeten Hysteresen fast vollständig wieder hergestellt.



**Abbildung 4.38:**  $d_{33}(E)$  und  $\varepsilon_{33}(E)$  vor und nach Ermüdung und nach einer Temperaturbehandlung von 4 h bei 400 °C für eine PIC151-Probe mit Pt-Elektrode und Silberpaste als Schutzschicht.

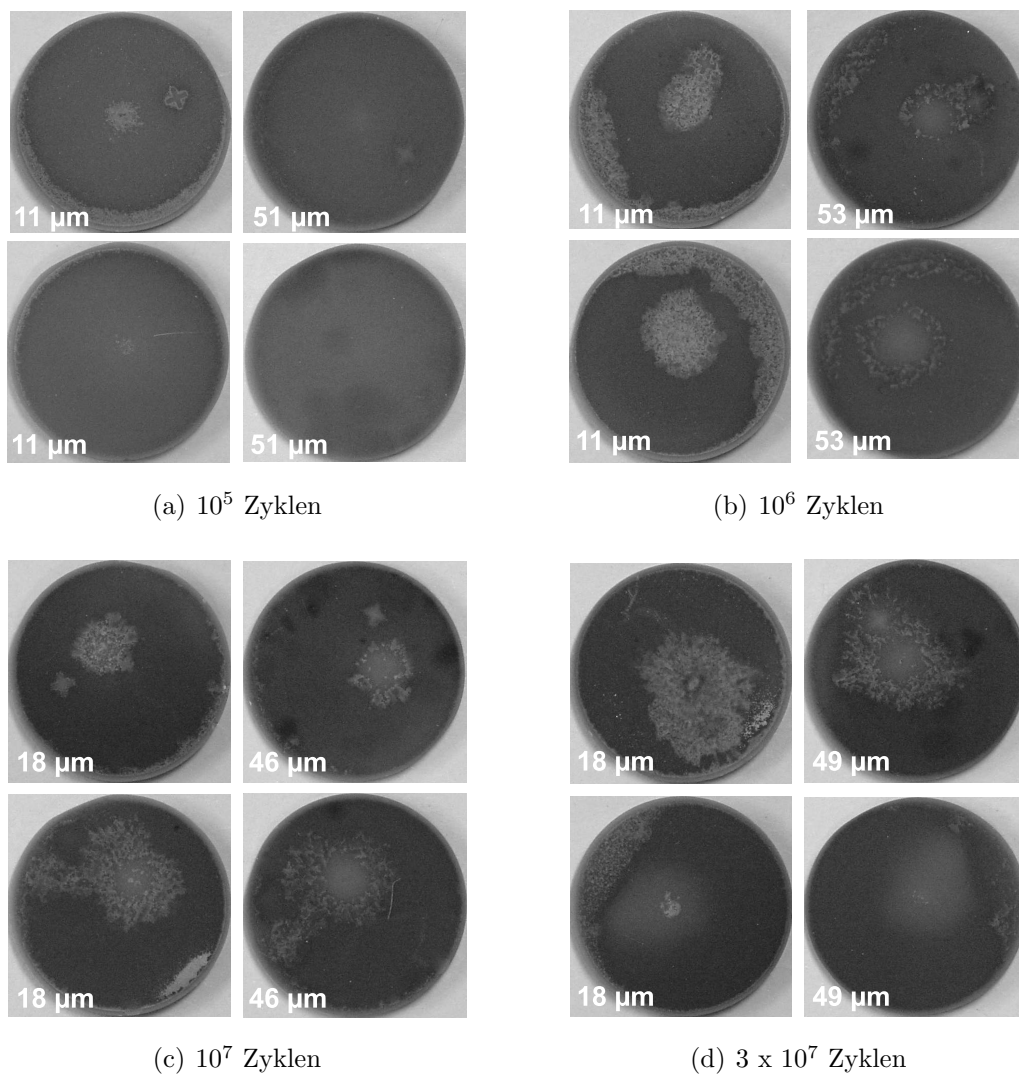
### Auftretende Schädigungsformen

Während der bipolaren Ermüdung konnten in den unterschiedlichen Proben unterschiedliche Schädigungsformen in der Mikrostruktur festgestellt werden.

#### *Eingebrannte Silberpasten*

Die erste Schädigungsform war das Auftreten einer weißlichen Schicht in Proben mit kommerziellen Silberelektroden oder aufgetragenen Silberpasten als Elektrode. In Abbildung 4.39 sind Aufnahmen der Proben gezeigt, deren charakteristische Daten in Abbildung 4.36 dargestellt sind. Für jede Probe sind die Vorder- und Rückseite nach dem Abtragen von zwei verschiedenen Dicken gezeigt. Die Bilder nach 11  $\mu\text{m}$  bzw. 18  $\mu\text{m}$  Materialabtrag pro Probenseite stellen den ersten Messpunkt in Abbildung 4.36 dar und zeigen den elektrodennahen Probenbereich. Zusätzlich sind auch die Proben nach Abschleifen von 51  $\mu\text{m}$  bzw. 53  $\mu\text{m}$ , 46  $\mu\text{m}$  und 49  $\mu\text{m}$  gezeigt. Die Genauigkeit des Materialabtrags liegt bei ungefähr  $\pm 3 \mu\text{m}$ .

Man erkennt stark geschädigte Probenbereiche, die sich hell absetzen. Mit steigender Zyklenzahl steigt der geschädigte Flächenanteil in dem elektrodennahen Probenbereich an. Die Probenschädigung nimmt mit steigendem Materialabtrag ab, und man sieht, dass mit steigender Zyklenzahl die geschädigten Bereiche weiter ins Probeninnere eindringen. Nach  $10^5$  Zyklen sieht man nach einem Materialabtrag von 51  $\mu\text{m}$  keine Schädigung mehr, wohingegen nach  $3 \times 10^7$  Zyklen in einer vergleichba-



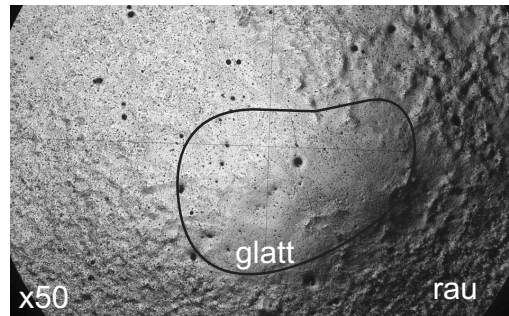
**Abbildung 4.39:** Schliffbilder von beiden Seiten von vier PIC151-Proben mit kommerziellen Elektroden nach verschiedenen Zyklenzahlen. Die gezeigten Bilder entstanden während der Bestimmung der Ermüdungstiefe und zeigen die Proben nach Abschleifen von 11  $\mu\text{m}$  bzw. 18  $\mu\text{m}$  und nach Abschleifen von 51  $\mu\text{m}$  bzw. 53  $\mu\text{m}$ , 46  $\mu\text{m}$  und 49  $\mu\text{m}$ .

ren Tiefe noch geschädigte Bereiche erkennbar sind. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu der Messung homogener ermüdeter Proben (Abbildung 4.36). Die auftretende Probenschädigung, die während der Ermüdung entsteht, ist auch in den Probenquerschliffen zu sehen.

In Abbildung 4.40 ist ein Querschliff einer vergleichbaren Probe nach  $3 \times 10^7$  Zyklen gezeigt. Man erkennt die geschädigte Probenschicht direkt unter der Elektrode und ihre Ausbreitung in das Probeninnere. Betrachtet man die Probenschädigung durch ein Mikroskop, so sieht man, dass es sich hierbei um Ausbrüche handelt. Vermutlich



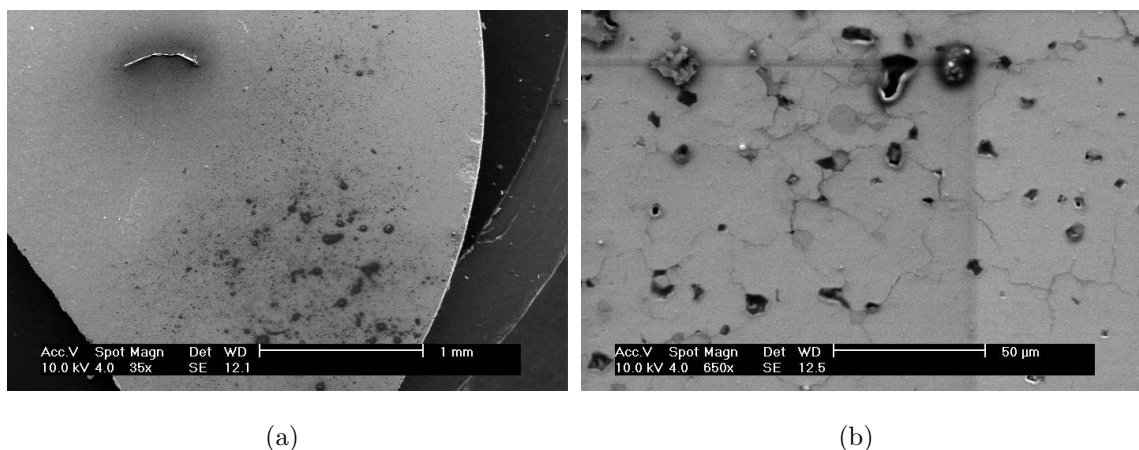
Nach dem Entfernen des Silberleitlacks auf den gesputterten Pt-Elektroden von ermüdeten Proben sah man die Entwicklung von stumpfen Oberflächen auf der vorher polierten und glänzenden Probe. In Abbildung 4.42 ist die Aufnahme einer solchen Probe mit einem optischen Mikroskop in 50-facher Vergrößerung gezeigt.



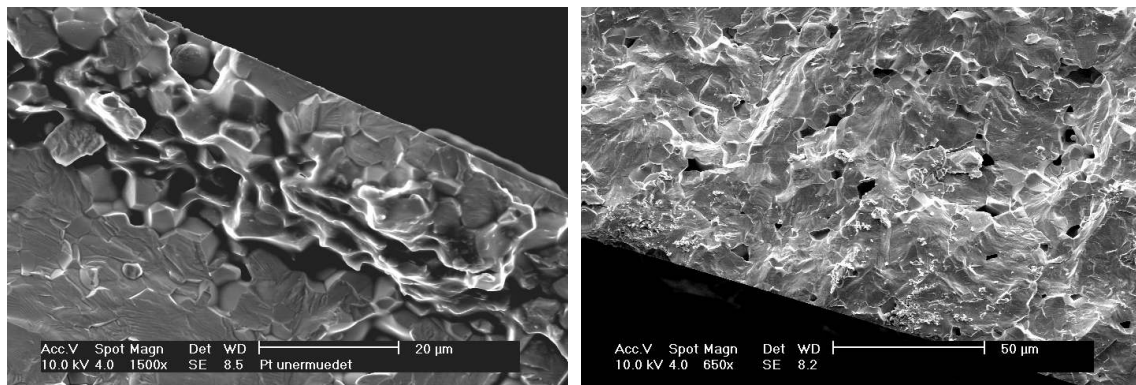
**Abbildung 4.42:** Oberfläche einer ermüdeten PIC151-Probe mit Pt-Elektroden nach Entfernen des Silberleitlacks (50-fache Vergrößerung).

In der Mitte der Probe ist eine glatte Fläche zu erkennen, und der Rest dieser Probenseite erscheint aufgeraut. Im Rasterelektronenmikroskop erkennt man in den rau erscheinenden Bereichen Schädigungen in Form von Rissen in der gesputterten Elektrodenschicht (Abbildung 4.43 (a)) und elektrischen Überschlügen in Form von schwarzen Bereichen auf der Probe (Abbildung 4.43 (b)).

Die Bruchfläche der Probe aus Abbildung 4.43 ist in Abbildung 4.44 gezeigt. In Abbildung (a) sieht man eine Seitenansicht aus einem rau erscheinenden Bereich. Man erkennt, dass die Oberfläche der Probe nicht rau ist, aber dass die ersten 20  $\mu\text{m}$



**Abbildung 4.43:** Aufsicht auf eine ermüdete PIC151-Probe mit Pt-Elektroden nach Entfernen des Silberleitlacks im Rasterelektronenmikroskop.



(a)

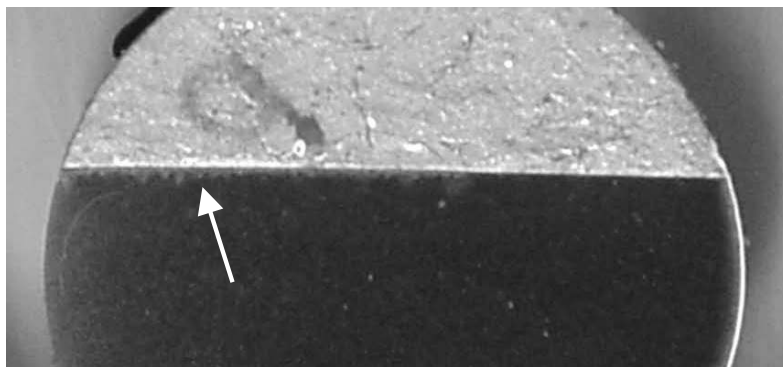
(b)

**Abbildung 4.44:** Bruchfläche einer ermüdeten PIC151-Proben mit Pt-Elektroden nach Entfernen des Silberleitlacks in einem Rasterelektronenmikroskop in einem (a) glatt und einem (b) rau erscheinenden Probenbereich.

der Probe unter den Elektroden geschädigt sind. Das Bruchbild ändert sich in diesem Bereich von trans- zu intergranular, und es scheint ein Aufschmelzen des Materials stattgefunden zu haben. Die Seitenansicht der anderen Probenseite, die sich durch die Ermüdung optisch nicht verändert, zeigt keine Veränderung im Vergleich zu einer unermüdeten Probe (Abbildung 4.44 (b)).

Ein Teil des Querschliffs einer ermüdeten Probe von diesem Probenotyp ist in Abbildung 4.45 gezeigt. Man kann eine sehr dünne weißliche Schicht unter der einen Elektrode erkennen. Diese Schicht entspricht den Bereichen, in denen die Probe aufgeschmolzen erscheint.

Ermüdet man Proben, die mit Ag oder Pt besputtert wurden, und bei denen keine

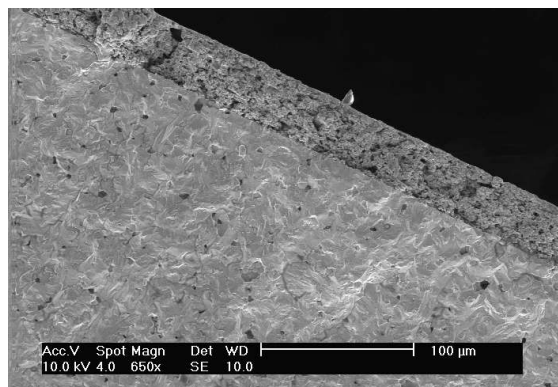


**Abbildung 4.45:** Querschliff einer ermüdeten PIC151 Probe mit Pt-Elektroden mit Silberleitlack als Schutzschicht ( $3 \times 10^7$  Zyklen).

zusätzliche Silberpaste aufgebracht wurde, so ergeben sich die gleichen Schädigungsformen wie in Abbildung 4.43 und 4.44, und die Materialparameter sind durch die Ermüdung sehr stark verringert.

#### *Gesputterte Elektroden mit Silberpaste als Schutzschicht*

Im Gegensatz zu der Schädigung bei ermüdeten Proben mit gesputterten Elektroden und dem Silberleitlack als Schutzschicht tritt diese Form der Schädigung nicht auf, wenn die eingebrannte Silberpaste als Schutzschicht verwendet wird. In diesem Fall kann keine Änderung der Mikrostruktur durch die Ermüdung festgestellt werden. Beispielhaft ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchbildes einer ermüdeten PIC151-Probe mit Pt-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht in Abbildung 4.46 gezeigt.



**Abbildung 4.46:** Bruchfläche einer ermüdeten PIC151 Probe mit Pt-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht.

Bei den bipolar ermüdeten Probe wurden generell unabhängig von dem Elektrodenmaterial keine makroskopischen Risse durch die Probe beobachtet, so wie es bei der sesquipolaren Ermüdung vorkam (siehe Abbildung 4.30).

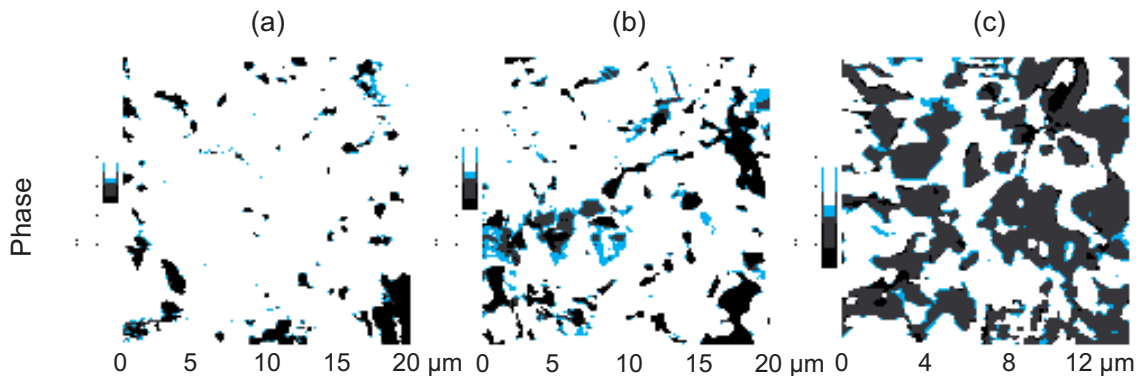
### **Piezokraftmikroskopie (PFM)**

*PFM-Messungen an Proben mit unterschiedlichem Ermüdungsgrad und gleicher Elektrode*

Mit PFM wurden Proben mit Ag-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht in



drei unterschiedlichen Ermüdungszuständen (unermüdet,  $3 \times 10^5$  Zyklen und  $3 \times 10^7$  Zyklen) untersucht. Dazu wurden Schaltexperimente in der dünnen Probenregion durchgeführt. Die Phase des PFM-Signals für die Abtastungen je eines repräsentativen Bereichs der drei Proben sind in Abbildung 4.47 gezeigt. Die dazugehörigen Amplitudensignale sind nicht gezeigt, weil aus diesen keine weiteren Informationen gewonnen werden konnten.

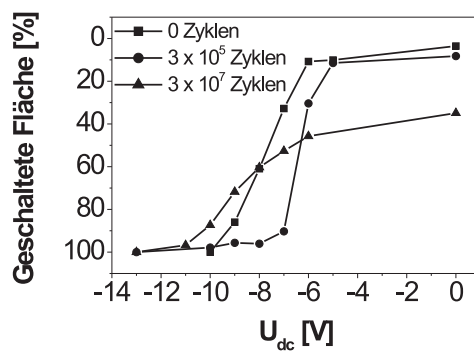


**Abbildung 4.47:** Phase des PFM-Signals für Proben mit gesputterter Ag-Elektrode und Silberpaste als Schutzschicht in drei Ermüdungszuständen; (a) unermüdet, (b)  $3 \times 10^5$  und (c)  $3 \times 10^7$  bipolare Zyklen im dünnen Probenbereich.

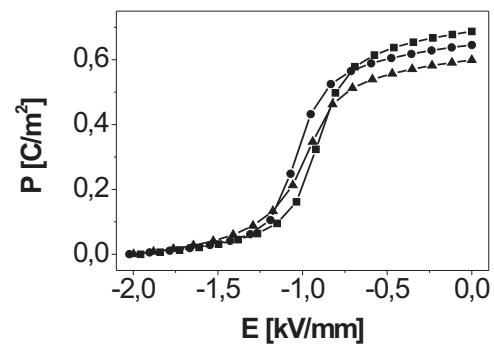
Die Proben wurden durch den letzten bipolaren Messzyklus zur Charakterisierung des Ermüdungszustands gepolt. Sie wurden so eingebettet und angeschliffen, dass man bei vollständiger Polung im Phasenbild einen einheitlichen hellen Bereich sieht. Die dunklen Bereiche in den Phasen-Bildern stellen somit Bereiche dar, die mit dem letzten Messzyklus nicht gepolt wurden oder zurückgeschaltet sind. Für die unermüdete Probe wurde ein Anteil an dunklen Flächen von 11% bestimmt. Der Anteil an nicht gepolten Bereichen steigt mit dem Ermüdungszustand an. Ausgehend von den Domänenstrukturen in Abbildung 4.47 wurden Schaltexperimente in einem Bereich von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  durchgeführt. Dazu wurde eine Gleichspannung an die AFM-Spitze angelegt und der zu schaltende Bereich abgetastet. In Abbildung 4.48 ist die Auswertung des geschalteten Flächenanteils als Funktion der angelegten Gleichspannung gezeigt.

Mit steigendem Ermüdungsgrad der Proben sind bei  $U_{dc} = 0$  bereits Domänen in die Richtung, in die geschaltet werden soll, ausgerichtet (dunkle Bereiche in Abbildung 4.47). Außerdem unterscheiden sich die Proben in der Breite der Verteilung der Koerzitivspannungen. In Abbildung 4.49 sind die makroskopischen  $P(E)$ -Messungen der gleichen Proben gezeigt, die gemessen wurden, bevor die Proben für die PFM-





**Abbildung 4.48:** Lokales Schaltverhalten dreier unterschiedlich stark ermüdeter Proben mit gesputterter Ag-Elektrode und Silberpaste als Schutzschicht in der dünnen Probenregion.



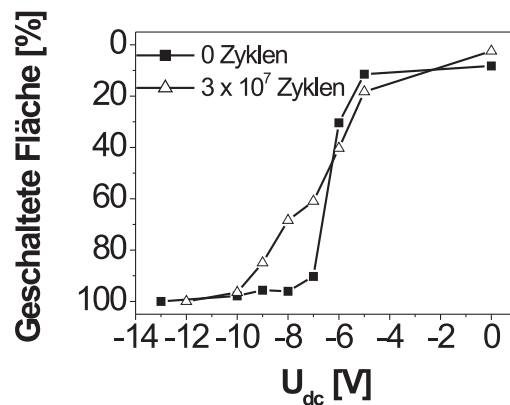
**Abbildung 4.49:** Schaltverhalten dreier unterschiedlich stark ermüdeter Proben mit gesputterter Ag-Elektrode und Silberpaste als Schutzschicht aus der makroskopischen  $P(E)$ -Messung.

Messungen präpariert wurden. Gezeigt ist jeweils nur der Ast der Polarisationshysteresen von  $E = 0$  bis  $E = -2\text{kV/mm}$ . Trotz der sehr lokalen PFM-Messung gibt diese das makroskopische Probenverhalten gut wieder. Es müssten jedoch mehr Messungen durchgeführt werden, um eine Statistik zu erhalten, die mit der makroskopischen Messung vergleichbar wäre.

Die dunklen, nicht gepolten Bereiche aus Abbildung 4.47(c) konnten durch Anlegen einer Spannung von  $+50\text{ V}$  an die AFM-Spitze so gepolt werden, dass das Phasenbild, das im Anschluss gemessen wurde, eine einheitlich helle Phase zeigte. Ausgehend von dieser Domänenstruktur wurde wieder das lokale Schaltverhalten ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.50 zusammen mit der Kurve aus Abbildung 4.48 für die unermüdete Probe gezeigt. Die zwei Kurven sind nun vergleichbar, weil sie annähernd den gleichen Anfangspunkt bei  $U_{dc} = 0$  haben. Die Verteilung der negativen Koerzitivspannung ist nach der bipolaren Ermüdung breiter als vor der Ermüdung.

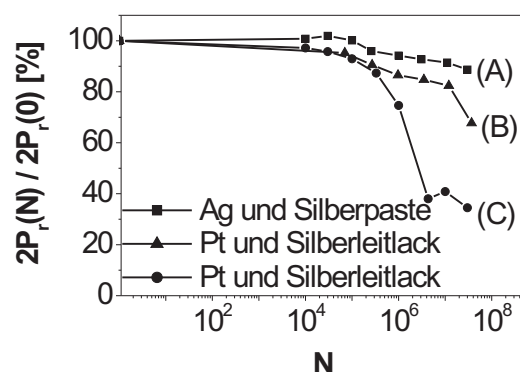
*PFM-Messungen an Proben mit unterschiedlichem Ermüdungsverhalten durch unterschiedliche Elektroden*

Auf die gleich Art und Weise wurden auch Proben untersucht, die ein unterschiedliches Ermüdungsverhalten zeigten. Dazu wurden Proben mit unterschiedlichen Elektroden verwendet. Es wurde eine Probe mit gesputterten Ag-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht mit zwei Proben mit gesputterten Pt-Elektroden und



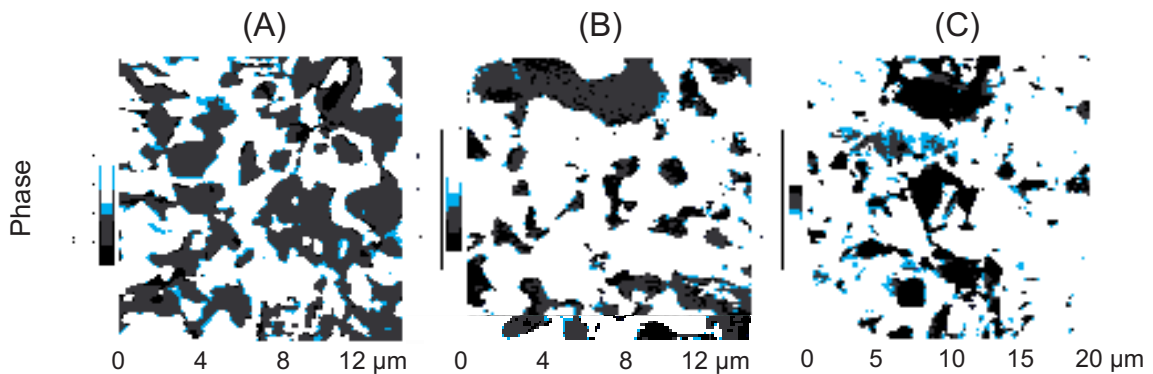
**Abbildung 4.50:** Schaltverhalten der unermüdeten und stark ermüdeten Probe aus Abbildung 4.48 in der dünnen Probenregion. Der Bereich der ermüdeten Probe, in dem die Messung statt fand, wurde vor dem Schalten mit der AFM-Spitze einheitlich gepolt.

Silberleitlack als Schutzschicht verglichen. Die Proben mit Pt-Elektroden und Silberleitlack ermüden stärker als die mit gesputtertem Ag und Silberpaste, und die Materialparameter der ermüdeten Proben streuen stärker. Es wurden zwei Proben mit Pt-Elektroden und Silberleitlack mittels PFM untersucht, deren Ermüdungsverhalten sich deutlich voneinander unterscheidet. In Abbildung 4.51 ist die schaltbare Polarisation als Funktion der bipolaren Zyklenzahl der untersuchten Proben gezeigt. Die Proben sind mit (A), (B) und (C) bezeichnet, wobei die Probe (A) am wenigsten ermüdet und die Probe (C) am stärksten ermüdet. Diese Bezeichnung ist auch in anderen Graphen zu finden, um die Messungen den jeweiligen Proben zuzuordnen.



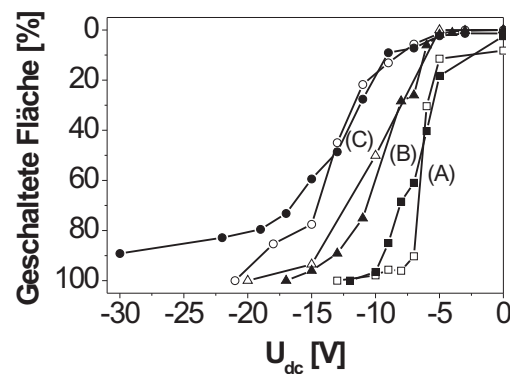
**Abbildung 4.51:** Rückgang der schaltbaren Polarisation während bipolarer Ermüdung für eine Probe mit gesputterter Ag-Elektrode und Silberpaste und zwei Proben mit gesputterter Pt-Elektrode mit Silberleitlack.

Die Proben aus Abbildung 4.51 wurden bis  $3 \times 10^7$  Zyklen ermüdet und für die PFM-Messungen präpariert. Anschließend wurden im dünnen Probenbereich PFM-Messungen durchgeführt. Repräsentative Phasenbilder der Proben (A), (B) und (C) in einem Bereich von  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  für die Proben (A) und (B) bzw.  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  für die Probe (C) sind in Abbildung 4.52 gezeigt.



**Abbildung 4.52:** Phase des PFM-Signals für die Proben aus Abbildung 4.51 in der dünnen Probenregion.

Die verschiedenen Proben zeigen im Phasenbild unterschiedlich viele dunkle Bereiche. Der Flächenanteil an nicht gepolten oder zurückgeschalteten Bereichen ist für die Probe am größten, die am wenigsten ermüdet, und für die Probe am geringsten, die sehr stark ermüdet. Probe (A) aus Abbildung 4.51 weist 51%, Probe (B) 32% und Probe (C) 24% nicht gepolte Bereiche auf. Das Ergebnis einer Messung des lokalen Schaltverhaltens für diese drei Proben ist in Abbildung 4.53 gezeigt.

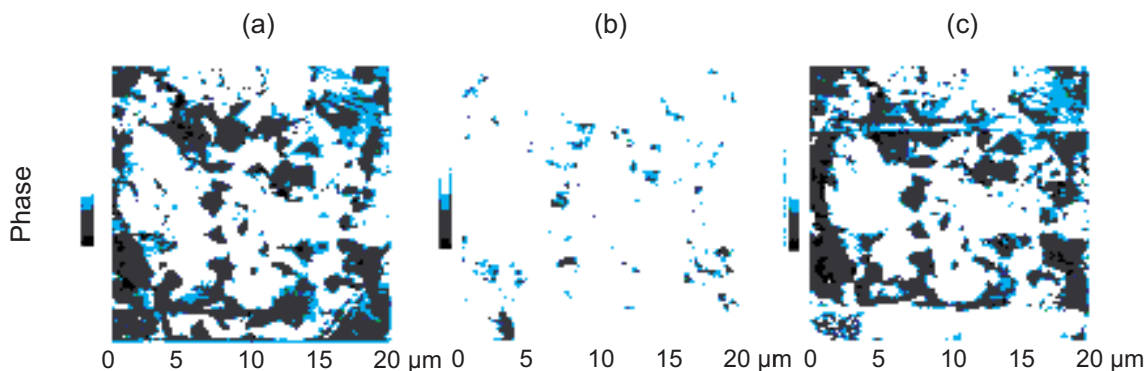


**Abbildung 4.53:** Schaltverhalten für die ermüdeten Proben aus Abbildung 4.51 und für vergleichbare unermüdete Proben in der dünnen Probenregion.

Vor dieser Messung wurden die Bereiche, in denen die Schaltexperimente durchgeführt wurden, mit 50 V gepolt. Zum Vergleich sind auch die jeweiligen unermüdeten Proben gezeigt. Die Verteilung der Koerzitivspannungen ist für alle Proben unterschiedlich. Die Probe, die am wenigsten ermüdet, hat die schmalste Verteilung bei einer kleinen Koerzitivspannung. Die Probe mit Pt-Elektroden und Silberleitlack, die sehr stark ermüdet, zeigt eine sehr breite Verteilung bei einer hohen Koerzitivspannung. Jedoch ist dieser Unterschied kein Effekt der Ermüdung, sondern ist bereits bei den unermüdeten Proben messbar.

### *Rückschalteffekt*

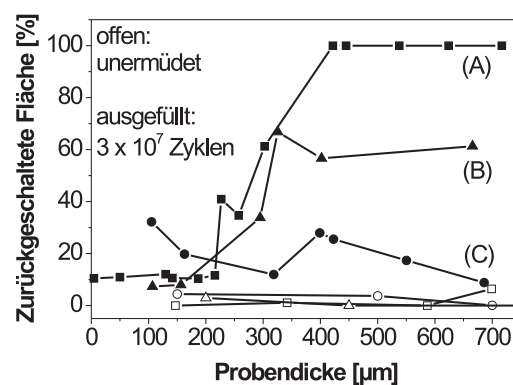
Beim Versuch, auch in dickeren Probenregionen Schaltexperimente durchzuführen, trat ein zusätzlicher Effekt auf. In Abbildung 4.54 (a) ist das Phasenbild für eine Probenregion der Dicke  $300 \mu\text{m}$  gezeigt. Nach dem Polen der Probe mit bis zu 50 V an der AFM-Spitze änderte sich dieses Phasenbild kaum (c). Aus diesem Grund wurde das Phasenbild während des Polungsvorgangs mit einer überlagerten Gleich- und Wechselspannung (b) aufgenommen. Der beobachtete Probenbereich lässt sich polen, jedoch schalten die dunklen Bereiche zurück, sobald keine Polungsspannung mehr anliegt.



**Abbildung 4.54:** Phasenbild in einer Probenregion der Dicke  $300 \mu\text{m}$  vor (a), während (b) und nach (c) dem Schalten.

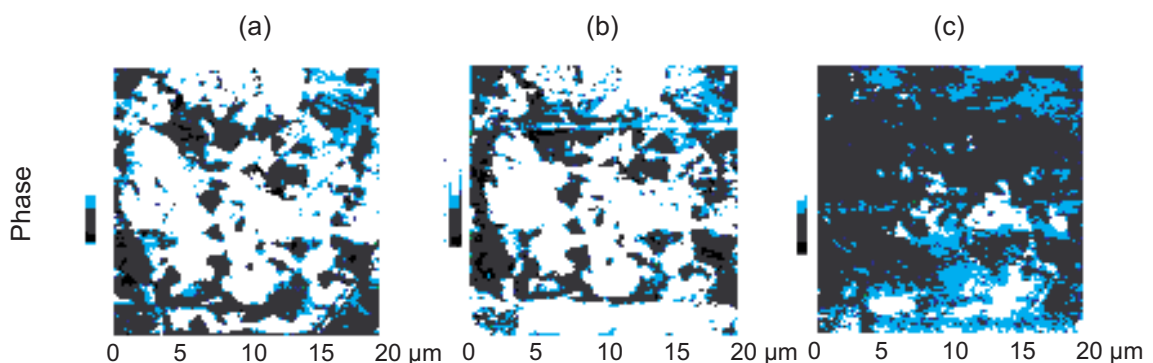
Dieses Rückschaltverhalten wurde für verschiedene Probendicken für die Proben (A), (B) und (C) untersucht und ist in Abbildung 4.55 gezeigt. Ausgewertet wurde der Anteil der Fläche, der nach dem Polen zurück schaltet. Die jeweiligen Bereiche wurden immer mit 50 V gepolt. Die Probe mit Ag-Elektroden und Silberpaste (A) zeigt den deutlichsten Rückschalteffekt. In Bereichen, in denen die Probe weniger als  $200 \mu\text{m}$  dick ist, tritt dieser Effekt kaum oder gar nicht auf. Mit steigender Dicke steigt

auch der Anteil an zurückschaltender Fläche bis ab einer Dicke von  $400\ \mu\text{m}$  100% der gepolten Fläche, zurückschaltet. In diesem Fall erhält man immer ein homogen dunkles Phasenbild. Das Rückschaltverhalten ist ein Effekt der Ermüdung an sich, da er in der unermüdeten Probe mit Ag-Elektrode und Silberpaste nicht auftritt. Die Probe, die am stärksten ermüdet (C), zeigt keinen deutlichen Rückschalteffekt. Die Probe mit Pt-Elektroden und Silberleitlack, deren Ermüdungskurve zwischen den beiden anderen Proben liegt (B), zeigt auch bei dem Zurückschalten ein Verhalten, welches zwischen den beiden anderen Proben liegt.



**Abbildung 4.55:** Rückschaltverhalten für die Proben aus Abbildung 4.53 in den dicken Probenregionen.

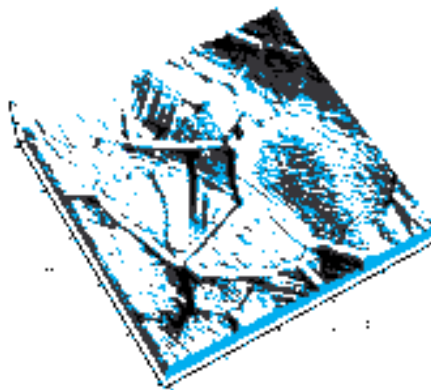
Während der Untersuchung des Rückschalteffekts wurde beobachtet, dass nur die dunklen Bereiche zurückschalten. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.56 gezeigt.



**Abbildung 4.56:** Phasenbild für eine ermüdete Probe mit Ag-Elektroden und Silberpaste in einer Probendicke von  $300\ \mu\text{m}$ ; (a) ursprüngliches Bild, (b) Domänen nach einer Abtastung mit  $+50\ \text{V}$  und (c) nach einer Abtastung mit  $-50\ \text{V}$ .

Die Abbildungen (a) und (b) wurden bereits in Abbildung 4.54 gezeigt. Die Abbildung (c) zeigt den gleichen Bereich nach dem Polungsvorgang mit  $-50$  V. Die ursprünglich hellen Bereiche schalten nicht zurück.

Bei der Probe mit Pt-Elektroden und Silberleitlack, die sehr stark ermüdet, wurden viele Risse entlang der Korngrenzen festgestellt. Dies ist in Abbildung 4.57 anhand der dreidimensionalen Darstellung des Errorsignals gezeigt. In anderen Proben konnten diese Risse nicht beobachtet werden. Daher ist auszuschließen, dass die Risse ein Resultat der Probenpräparation sind.



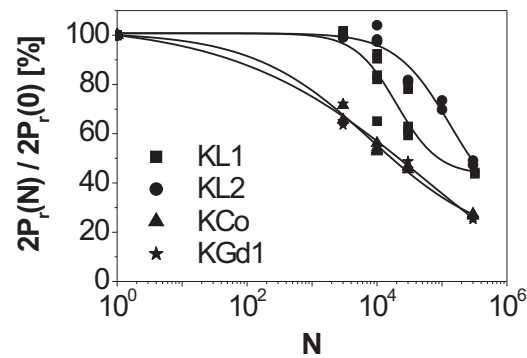
**Abbildung 4.57:** Dreidimensionale Darstellung des Errorsignals einer Fläche von  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  aus der dünnen Probenregion für die stark ermüdete Probe mit Pt-Elektrode und Silberleitlack.

### 4.5.3 Ergebnisse der Selten-Erd-dotierten Proben

#### Einfluss der Dotierung

Der Einfluss der Selten-Erd-Dotierungen auf das elektrische Ermüdungsverhalten der PZT-Proben mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack ist in Abbildung 4.58 am Beispiel des Parameters  $2P_r$  dargestellt.

Insgesamt ermüden die Proben deutlich schneller als die kommerziellen PIC151-Proben mit vergleichbarer Elektrode. Die Proben mit der Kodotierung (KCo) und mit der Gd-Dotierung (KGd1) ermüden sehr schnell im Vergleich zu den La-dotierten Proben. Bei diesen zeigt die Probe mit dem höheren La-Gehalt (KL2) eine etwas geringere Ermüdung.



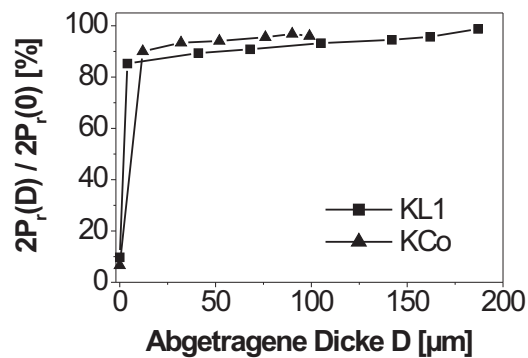
**Abbildung 4.58:** Schaltbare Polarisation als Funktion der Zyklenzahl für unterschiedlich dotiertes PZT mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack als Schutzschicht.

### **Einfluss der Sintertemperatur und des Elektrodenmaterials**

Der Einfluss einer erhöhten Sintertemperatur auf das Ermüdungsverhalten wurde an Proben mit 2% La Dotierung und einer gesputterten Pt-Elektrode mit Silberleitlack als Schutzschicht untersucht. Es konnte keine Veränderung des Ermüdungsverhaltens durch die erhöhte Sintertemperatur festgestellt werden. Das Ermüdungsverhalten der Proben ändert sich ebenfalls nicht, wenn Ag statt Pt als Elektrodenmaterial aufgesputtert wurde. In diesem Fall wurde für die gesputterte Ag-Elektrode die ein-gebrannte Silberpaste als Schutzschicht verwendet, bei der Pt-Elektrode der Silberleitlack. Die unterschiedlichen Elektroden wurden für die kodotierten und die 1% La dotierten Proben (1225 °C Sintertemperatur) untersucht. Im Gegensatz zu PIC151 ist das Ermüdungsverhalten der Selten-Erd-dotierten Proben also unabhängig von der verwendeten Schutzschicht. Auch die Verwendung von Silberleitlack alleine als Elektrodenmaterial änderte das Ermüdungsverhalten der einzelnen Proben nicht.

### **Homogenität der Ermüdung**

Die Ermüdungstiefe wurde analog zu PIC151 an zwei Proben gemessen. Dazu wurden eine Probe des Typs KL1 und eine des Typs KCo mit Silberleitlack beschichtet und bis  $1,3 \times 10^7$  Zyklen bipolar ermüdet. Die Proben ermüdeten sehr stark und hatten nach der Ermüdung nur noch 9,8% bzw. 6,6% der ursprünglichen schaltbaren Polarisation. In Abbildung 4.59 ist die schaltbare Polarisation als Funktion der abgetragenen Materialdicke gezeigt.



**Abbildung 4.59:** Ermüdungstiefe zweier PZT-Proben mit einer 1% La und 1% La mit 0,5% Fe Dotierung. Die Proben wurden bis  $1,3 \times 10^7$  Zyklen ermüdet.

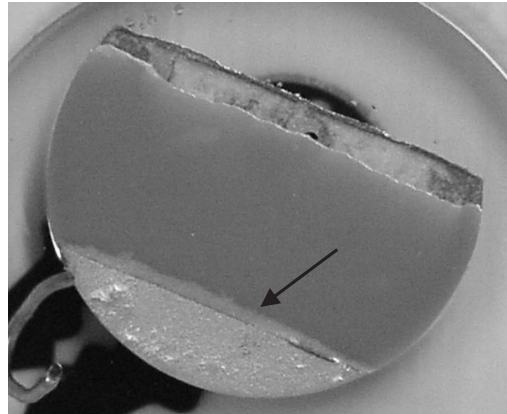
Die Proben zeigen eine deutlich kleinere Ermüdungstiefe als PIC151, und nach Abschleifen der Ermüdungsschicht ist die schaltbare Polarisierung der restlichen Probe fast bei 100% des Wertes der unermüdeten Probe. Kontaktiert man die Probe nach Abschleifen der Ermüdungsschicht erneut und belastet die Probe wieder bipolar, so bildet sich die Ermüdungsschicht wieder aus. Das Ermüdungsverhalten ist dabei vergleichbar mit dem der ersten Ermüdung.

### Auftretende Schädigungsformen

Bei dem Abschleifexperiment konnte eine weißliche Schicht direkt unter den Elektroden beobachten werden. Diese ist ähnlich wie die der PIC151-Proben, wenn keine Silberpaste als Schutzschicht verwendet wird. Bei den Selten-Erd-dotierten Proben bedeckt die Schicht jedoch die gesamte Fläche unter den Elektroden und ist dicker als bei den PIC151-Proben. Für die REM-Untersuchung der Bruchfläche wurden ko-dotierte Proben mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack ermüdet. Diese Proben zeigen eine sehr deutliche Veränderung des Materials unter den Elektroden, wie in Abbildung 4.60 im Querschliff für eine vergleichbare Probe gezeigt ist.

Man sieht deutlich die durch die Ermüdung entstehende Schicht unter den Elektroden. Während der Präparation des Querschliffs brach das geschädigte Material unter den Elektroden auf der dünnen Probenseite heraus. Die im optischen Mikroskop abgeschätzten Schichtdicken für verschiedene Zyklenzahlen sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.





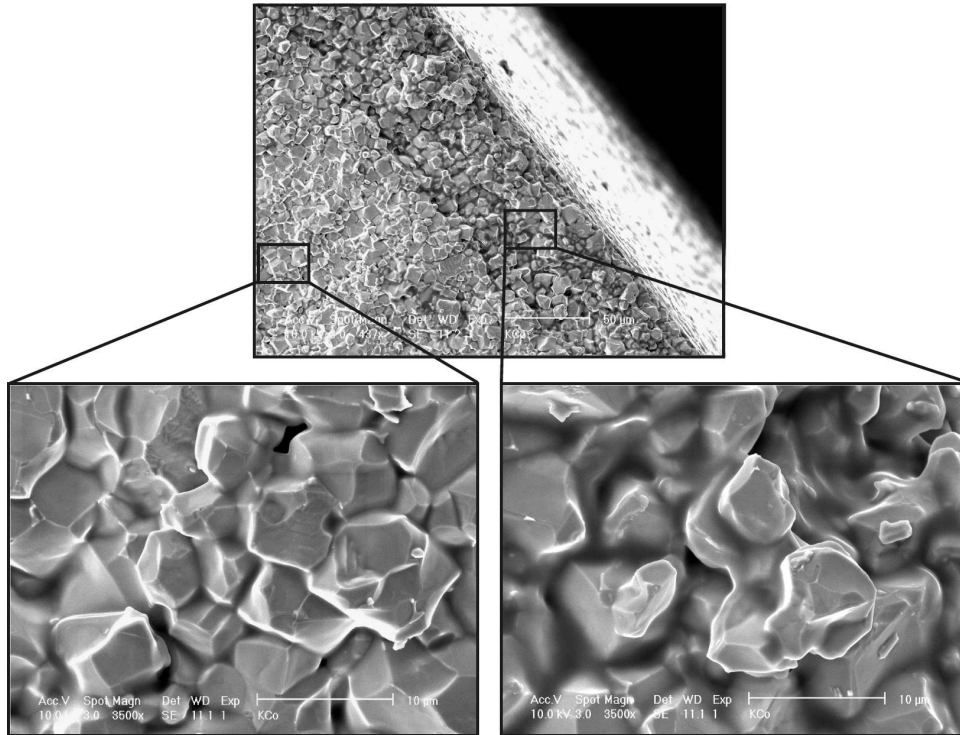
**Abbildung 4.60:** Querschliff einer kodotierten ermüdeten Probe mit Pt-Elektroden und Silberleitlack nach  $10^4$  Zyklen.

Die REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer ermüdeten Probe des Typs KCo mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack als Schutzschicht sind in Abbildung 4.61 gezeigt. Man erkennt eine ähnliche Veränderung der Randschicht wie bei den PIC151-Proben. In einer Tiefe bis ca.  $60\ \mu\text{m}$  unter der Oberfläche sieht das Material aus, als sei es aufgeschmolzen, und es bricht in diesem Bereich anders. Außerdem erscheint die Randschicht poröser als das Probeninnere. Das Aufschmelzen lässt sich zum Teil auch außerhalb der erkennbaren Randschicht feststellen, jedoch in einem geringeren Maße (Abbildung 4.62 unten links).

Die Materialveränderung an den Korngrenzen in der Randschicht ist bereits bei kleineren Zyklenzahlen zu erkennen. In Abbildung 4.62 ist eine REM-Aufnahme aus der Randschicht einer vergleichbaren Probe gezeigt, die mit  $3 \times 10^3$  bipolaren Zyklen ermüdet wurde. Bereits in diesem frühen Stadium der Ermüdung beginnt sich das Material an den Korngrenzen zu verändern. Diese Art der Materialveränderung trat auch bei den Proben mit einer Dotierung von 1% La auf. Lediglich die Proben, die

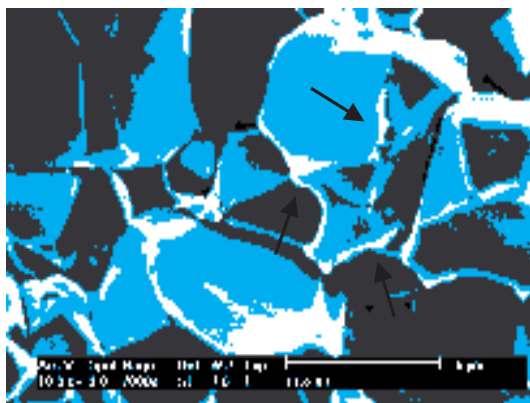
Zyklenzahl	Probendicke [mm]	mittlere Schichtdicke pro Seite [ $\mu\text{m}$ ]
$3 \times 10^3$	0,57	$53 \pm 11$
$3 \times 10^4$	0,40	$43 \pm 7$
$3 \times 10^5$	0,54	$44 \pm 11$

**Tabelle 4.7:** Schichtdicken nach verschiedenen Zyklenzahlen für eine Probe des Typs KCo.

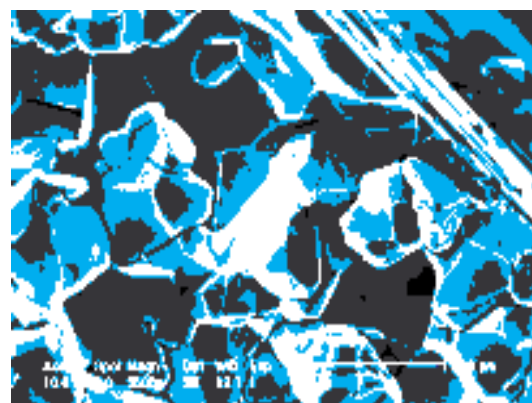


**Abbildung 4.61:** REM Aufnahmen der Bruchfläche einer ermüdeten KCo-Probe mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack.

mit 2% La dotiert waren und bei 1050 °C oder 1225 °C gesintert wurden, zeigten keinen solchen Effekt durch die Ermüdung. Von den Proben mit 1% Gd wurden keine Schlibfbilder angefertigt und keine Abschleifexperimente durchgeführt, jedoch wird das gleiche erwartet wie bei den kodotierten und den 1% La-dotierten Proben.



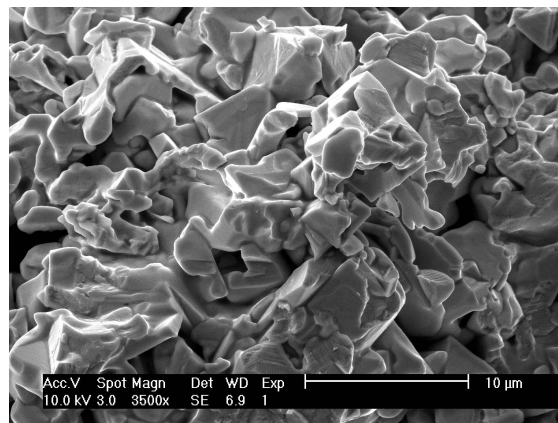
**Abbildung 4.62:** REM Aufnahmen aus der Randschicht der Bruchfläche einer ermüdeten KCo-Probe mit gesputterten Pt-Elektroden und Silberleitlack.



**Abbildung 4.63:** REM Aufnahme der Bruchfläche einer unermüdeten Probe des Typs KCo.

Ein Unterschied zu den PIC151-Proben ist das Bruchverhalten. In Abbildung 4.63 ist die Bruchfläche einer unermüdeten KCo-Probe gezeigt. Die Probe bricht im Gegensatz zu den PIC151-Proben intergranular, und man sieht die unterschiedlichen Kornfacetten.

Eine Zersetzung der PZT Proben während der Ermüdung durch die Flüchtigkeit von PbO und deren Auswirkung auf die Mikrostruktur wurde mit Hilfe einer k-dotierten Probe gezeigt, die 14 h lang bei 1050 °C ausgeheizt wurde. In Abbildung 4.64 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieser Probe gezeigt. Die Mikrostruktur der thermisch zersetzten Probe zeigt ähnlich wie bei manchen ermüdeten PIC151-Proben und den ermüdeten Selten-Erd-dotierten Proben Bereiche, die aufgeschmolzen erscheinen.



**Abbildung 4.64:** PZT Probe, die bei 1050 °C 14 h lang ausgelagert wurde.



## 5 Diskussion

Die Ergebnisse der Gleichfeldbelastung und der unipolaren, sesquipolaren und bipolaren Ermüdung lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Während der Gleichfeldbelastung, sowie der unipolaren und sesquipolaren Ermüdung, werden die Dehnungs- und  $\varepsilon_{33}$ -Hysteresen asymmetrisch, ohne jedoch ihre Grundform zu verlieren. Außerdem ändert sich die schaltbare Polarisation  $2P_r$  kaum. Bei der sesquipolaren Ermüdung gilt das nur, falls  $|E_{min}|$  nicht höher als die negative Koerzitivfeldstärke ist. Für dieses Phänomen kann man die Trennung von mobilen Ladungsträgern im Material durch das angelegte Feld als Ursache annehmen. Sinkt das minimale Feld während der Ermüdung unter die negative Koerzitivfeldstärke und schaltet der Großteil der Domänen während der Ermüdung, so spielen außerdem andere Effekte eine Rolle, die zu einem starken Verlust der schaltbaren Polarisation führen und die ferroelektrischen Hysteresen stark verformen. Hierbei können mehrere Effekte wie Domänenklemmung, mechanische Degradation oder Grenzflächenphänomene zwischen Elektrode und PZT eine Rolle spielen. Die Effekte werden im Folgenden detailliert beschrieben und diskutiert.

### 5.1 Ermüdung ohne Domänenschalten: Ladungsträgertrennung

In diesem Kapitel wird die Feldverteilung in einer Probe und ein mikroskopischer Mechanismus für die beobachteten Veränderungen der ferroelektrischen Hysteresen bei der Gleichfeldbelastung und bei der unipolaren Ermüdung vorgestellt. Dieser Mechanismus gilt auch als Erklärung der Effekte der sesquipolaren Ermüdung, wenn  $|E_{min}| < |E_c^-|$  ist. Das Modell, das auf der Trennung von Ladungsträgern beruht,



grenzen. Ist das Längen- zu Breitenverhältnis der Domänen hoch, beeinflussen sich die gebundenen Ladungsträger an zwei gegenüberliegenden Korngrenzen nicht, so dass sich das depolarisierende Feld in kleinen Bereichen an der Korngrenze ausbildet. Der grau hinterlegte Bereich aus Abbildung 5.1 kann durch eine Koordinatentransformation in erster Näherung als homogener Kondensator dargestellt werden, wie er in Abbildung 5.2 gezeigt ist.



**Abbildung 5.2:** Grauer Bereich aus Abbildung 5.1 als Kondensator betrachtet.

Schließt man das Vorhandensein von freien Ladungsträgern zur Kompensation der gebundenen Ladungsträger aus, so gilt auf den Grenzflächen  $\vec{D} = 0$ . Nimmt man außerdem an, dass der Polarisationsvektor senkrecht auf der Grenzfläche steht und somit  $\vec{P}_\perp = P = \sigma$  gilt, erhält man aus Gleichung 2.4 in vereinfachter Schreibweise, wenn  $\vec{P}$  und  $\vec{E}_d$  in die gleiche Richtung zeigen:

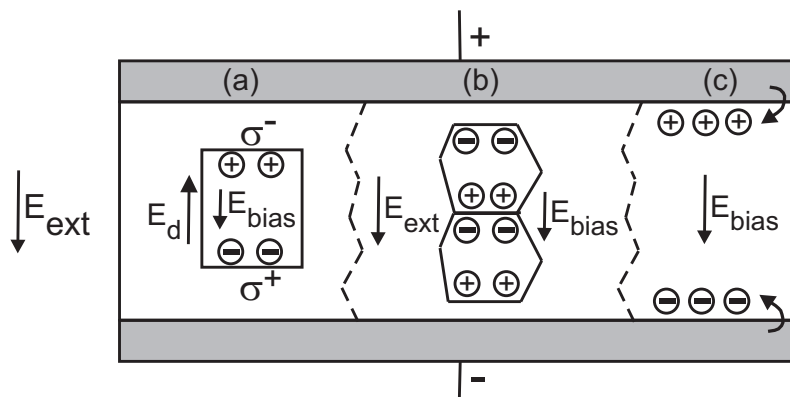
$$E_d = -\frac{P}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (5.1)$$

$\varepsilon$  ist hierbei die dielektrische Konstante. Um die Größe des depolarisierenden Feldes abzuschätzen, müsste man an dieser Stelle  $P$  und  $\varepsilon$  eines PZT-Einkristalls einsetzen. Setzt man in erster Näherung die Werte einer gepolten PIC151-Probe ( $P = P_r = 0,35 \text{ C/m}^2$  und  $\varepsilon_{33,r} = 2100$ ) ein, so erhält man  $E_d = 18,8 \text{ kV/mm}$ . Dieses Feld ist eine Größenordnung höher als die von außen angelegten Felder. Benachbarte Domänen in angrenzenden Körnern richten sich so aus, dass die gebundenen Ladungen  $\sigma$  größtenteils kompensiert werden und die tatsächlichen depolarisierenden Felder deutlich kleiner sind. Außerdem hat man im Falle von  $90^\circ$ -Domänen nur die senkrecht auf die Korngrenze stehenden Anteile von  $\vec{P}$ , die die Oberflächenladungen erzeugen. Durch Fehlpassungen der Gitterstruktur von benachbarten Körnern, oder durch freie Oberflächen im Material an Poren oder Rissen gibt es immer Bereiche im Material, an denen die gebundenen Ladungen nicht vollständig kompensiert werden und sich das depolarisierende Feld teilweise ausbilden kann [64]. Sind im Material

bewegliche Ladungsträger vorhanden, können sie durch das depolarisierende oder das extern angelegte Feld getrennt werden. Da in den untersuchten Proben keine Alterungseffekte auftreten, ist das durch die spontane Polarisation entstehende depolarisierende Feld wahrscheinlich vollständig kompensiert, so dass keine Ladungsträger bewegt werden, wenn kein äußeres Feld angelegt wird. Wird zusätzlich ein Feld an die Probe angelegt, so wird die Polarisation in den einzelnen Körnern und damit auch  $E_d$  erhöht. Durch die erhöhten lokalen Felder können dann bewegliche Ladungsträger getrennt werden. Im Folgenden sind verschiedene Ursachen für  $E_{bias}$  und verschiedene Längenskalen, über die  $E_{bias}$  wirken kann, diskutiert.

### Das Offsetfeld $E_{bias}$

Durch die Ladungsträgertrennung entsteht ein makroskopisches Offsetfeld  $E_{bias}$  in Richtung des Ermüdungsfelds. Dieses kann durch drei Mechanismen erklärt werden, die in Abbildung 5.3 anhand einer schematisch gezeichneten Probe gezeigt sind, und die ein lokales  $E_{bias}$  in der Probe aufbauen können, das dann zu dem makroskopisch gemessenen  $E_{bias}$  beiträgt. Die lokalen Offsetfelder können höher sein als das makroskopisch gemessene  $E_{bias}$ , da bei der Messung der Hysteresen über die gesamten lokalen  $E_{bias}$  in der Probe gemittelt wird.



**Abbildung 5.3:** (a) Ladungsträgertrennung unter  $E_d$ , (b) Ladungsträgertrennung unter  $E_{ext}$  und (c) Ladungsträgerinjektion als Ursache von  $E_{bias}$  ( $\oplus$  und  $\ominus$  sind bewegliche Ladungsträger).

Die erste Möglichkeit ist die Ladungsträgertrennung unter dem sich ausbildenden depolarisierenden Feld (Abbildung 5.3 (a)). Dies entspricht der Situation aus Abbildung 5.2. Die Ladungsträger werden durch  $E_d$  getrennt und kompensieren  $E_d$  ganz



oder teilweise, indem sie sich an unpassierbaren Stellen ansammeln und  $E_{bias}$  aufbauen. Wie in der Abbildung 5.3 (a) gezeigt, bildet sich  $E_{bias}$  in die gleiche Richtung wie das externe Feld  $E_{ext}$  aus. In diesem Fall wirkt  $E_{bias}$  in kleinen Volumenbereichen an Grenzflächen (siehe auch Abbildung 5.1). Die Transportlänge der Ladungsträger entspricht im Mittel ungefähr der Breite der Domänen [64]. Diese kann für eine ungepolte PIC151-Probe für 90°-Domänen aus Abbildung 2.4 zu ungefähr 100 nm abgeschätzt werden. In diesem Fall wirkt  $E_d$  nur in sehr kleinen Volumenbereichen. Wird das Material gepolt, so wird die Anzahl der Domänen verringert und deren Breite vergrößert. Der Extremfall wäre ein eindomäniger Zustand in einem Korn. Mit steigender Domänenbreite wirkt  $E_d$  immer weiter ins Korninnere hinein, bis es bei einem eindomänigen Korn in dem gesamten Kornvolumen wirkt und die beweglichen Ladungsträger durch das gesamte Kornvolumen transportiert werden. Für diesen Extremfall soll abgeschätzt werden, wie viel Ladungsträger an die Korngrenzen transportiert werden müssten, um ein  $E_{bias}$  von 80 V/mm in einem Korn zu erzeugen. Dafür werden positive und negative Ladungsträger angenommen, die in einem quadratischen Korn von  $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$  Korn separiert werden. Diese Situation wird für eine grobe Abschätzung als Kondensator beschrieben. Für die Ladungen  $Q$  der beweglichen Ladungsträger auf zwei gegenüberliegenden Korngrenzen gilt:

$$Q = C U = \varepsilon_0 \varepsilon A E_{bias} \quad (5.2)$$

Da der intrinsische Anteil von  $\varepsilon$  für solch ein eindomäniges Korn nicht bekannt ist, wird mit einem  $\varepsilon$  von 2000 für eine gepolte PIC151-Probe gerechnet. Man erhält eine Ladung von  $Q \approx 10^{-14}$  C. Das entspricht ungefähr  $10^{21}$  Elementarladungen pro  $\text{m}^3$  in einem Korn. Obwohl hier das makroskopisch gemessene Offsetfeld für die Abschätzung verwendet wurde, liegt die abgeschätzte Anzahl der Ladungsträger nahezu in der Größenordnung von intrinsischen Defekten in Perowskiten, die bei ungefähr  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  liegt [109].

Die zweite Möglichkeit ist in Abbildung 5.3 (b) gezeigt und ist die Ladungsträgertrennung durch das äußere Feld  $E_{ext}$ . Wenn man davon ausgeht, dass das extern angelegte Feld überall im Probenvolumen wirkt, werden die Ladungsträger durch das Korn transportiert und können sich an den Korngrenzen anlagern. In diesem Fall wäre die Transportlänge in PIC151 ungefähr  $6 \mu\text{m}$ . Das Feld  $E_{bias}$ , welches die getrennten Ladungsträger aufbauen, kann nicht über das Korn wirken, weil sich

sonst die falsche Richtung für  $E_{bias}$  ergeben würde. Aus diesem Grund muss  $E_{bias}$  über die Korngrenzen hinweg wirken, also in einem kleineren Volumenbereich als bei der ersten Möglichkeit.

Die dritte Möglichkeit zur Erklärung von  $E_{bias}$  ist die Injektion von Ladungsträgern von den Elektroden in die Probe und der Aufbau einer Raumladung unter diesen. Diese Möglichkeit ist in Abbildung 5.3 (c) dargestellt. In diesem Fall wirkt  $E_{bias}$  über die gesamte Probendicke, die typischerweise bei 1 mm liegt. Ein Hinweis darauf, dass diese Möglichkeit ausgeschlossen werden kann, ist die Tatsache, dass nach Abschleifen der Elektroden bei einer mit einem Gleichfeld belasteten Probe, die Hysteresen immer noch geschädigt waren.

Da  $E_{bias}$  eine Größe ist, die makroskopisch an der Probe gemessen wurde, ist anzunehmen, dass ein Großteil der Probe auch diesem Feld ausgesetzt ist. Aus diesem Grund und wegen dem Ausschluß der Ladungsträgerinjektion wird das erste vorgeschlagene Modell, die Ladungsträgertrennung durch das depolarisierende Feld, als am wahrscheinlichsten angenommen. Bei diesem Modell kann  $E_d$  über große Volumenbereiche wirken. Dieses Modell wird in den weiteren Punkten diskutiert.

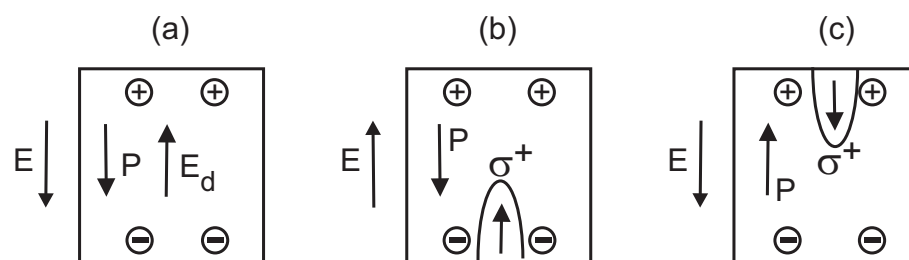
### Die Asymmetrie der $\varepsilon_{33}$ -Hysterese

Um die Asymmetrie der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese zu erklären, kann man zwei Mechanismen heranziehen. Das eine ist die Veränderung der lokalen elektrischen Felder und das andere die Veränderung der Nukleationswahrscheinlichkeit von Domänen.

Wird eine Probe gepolt, so baut sich das depolarisierende Feld auf und Ladungsträger werden getrennt und kompensieren das lokal wirkende Gesamtfeld. Wird die Probe umgepolt, so ändert sich die Polarisationsrichtung und somit auch die Richtung von  $E_d$ . Damit ändert sich auch die Richtung der elektrischen Kraft auf die beweglichen Ladungsträger. Da man annehmen kann, dass die Ladungsträgerbewegung im Vergleich zum Umpolen langsamer ist, wirken  $E_d$  und das lokale  $E_{bias}$  direkt nach dem Umpolen in die gleiche Richtung, das heißt das lokal wirkende Gesamtfeld wird erhöht. Das erhöhte Feld wird durch eine erneute Ladungsträgerbewegung oder durch den Zerfall der Domänenstruktur des Korns in mehr Domänen abgebaut. Ist letzteres der Fall, so stellen sich unterschiedliche Domänenstrukturen in Richtung und Gegenrichtung des angelegten Gleichfeldes oder unipolaren Zykliefeldes ein.

Diese unterscheiden sich in der Anzahl der Domänenwände, weil höhere lokale Felder durch mehr Domänen abgebaut werden müssen. Dadurch wird das Auftreten der Asymmetrie der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese erklärt. Der Ast der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese in der Richtung, in der die Probe belastet wird, nimmt ab, weil für diese Richtung die lokalen Felder verringert werden und so weniger Domänen, bzw. weniger Domänenwände zu der dielektrischen Konstante beitragen können. Analog wird der Ast der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese in der entgegengesetzten Richtung erhöht, weil in der Richtung die lokalen Felder erhöht werden und mehr Domänen gebildet werden.

Es ist jedoch auch denkbar, dass die Unterschiede der lokalen Felder nicht groß genug sind, um die starke Asymmetrie der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese zu erklären. Ein zweiter Ansatzpunkt ist die Änderung der Nukleationswahrscheinlichkeit von Domänen. Während der unipolaren Ermüdung oder einer Gleichfeldbelastung werden die Ladungsträger getrennt und sammeln sich an Korngrenzen an. Schaltet man die Probe um, so müssen neue Domänen nukleieren, die sich dann ausbreiten und so den Polarisationszustand der Probe ändern. Die Domänen nukleation findet meist an Fehlstellen im Material statt, also auch an Korngrenzen, weil dort die Bildungsenergie für neue Domänen herabgesetzt ist. Sind dort jedoch Ladungsträger angesammelt, so können sie den Nukleationsprozess verändern, das heißt begünstigen oder behindern. In Abbildung 5.4 (a) ist ein Korn gezeigt, an dem während der Ermüdung das Feld  $E$  anlag, die Polarisation des Kornes entlang  $E$  ausgerichtet wurde und die beweglichen Ladungsträger durch  $E_d$  getrennt wurden.



**Abbildung 5.4:** Änderung der Nukleationswahrscheinlichkeit für Domänen durch Ladungsträgertrennung.

Wird die Probe umgeschaltet, wie es in Abbildung 5.4 (b) gezeigt ist, so müssen Domänen mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung nukleieren. Dabei entstehen geladene Domänenwände mit positiven gebundenen Ladungsträgern  $\sigma^+$ . Diese werden durch die an dieser Grenzfläche vorhandenen negativen Ladungsträgern kompensiert, so dass weniger Energie gebraucht wird, um die Domäne zu erzeugen. Also wird für

diese Feldrichtung die Anzahl der Domänen und somit der Domänenwände erhöht, die dann zu dem gemessenen  $\varepsilon_{33}$  beitragen können. Ist die Probe einmal vollständig umgeschaltet und wird wieder umgeschaltet (Abbildung 5.4 (c)), so werden die entstehenden geladenen Domänenwände in einer Umgebung mit positiven Ladungsträgern gebildet. Das kann die Domänennukleationswahrscheinlichkeit und somit  $\varepsilon_{33}$  verringern. Dieser Mechanismus kann aber nur für die Erklärung von  $\gamma_{\varepsilon_{33}}$  in Betracht gezogen werden, wenn die Domänen immer nur an einer Seite nukleieren, so dass nur positiv geladene Domänenwände entstehen. Dies ist nach Shur für Ferroelektrika auch zu erwarten [110]. Jedoch ist die Bildung von neuen Domänen durch einen Nukleationsprozess nur eine Möglichkeit zum Umschalten der Probe. Die andere ist das Wachsen von kleinen Domänenbereichen, die durch das Anlegen des äußeren Feldes nicht umorientiert wurden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erlauben jedoch keine genaueren Aussagen zu der Veränderung der Nukleationswahrscheinlichkeit durch getrennte Ladungsträger, so dass auf diese Möglichkeit nicht genauer eingegangen wird.

### Die Offsetpolarisation $\pi$

Das Modell, um die Asymmetrie der  $\varepsilon_{33}$ -Hysterese zu erklären kann auch dazu benutzt werden, um die entstehende Offsetpolarisation zu erklären. In Abbildung 5.5 wird dies verdeutlicht.

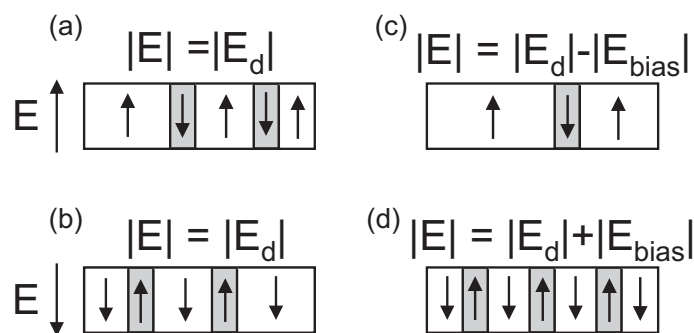
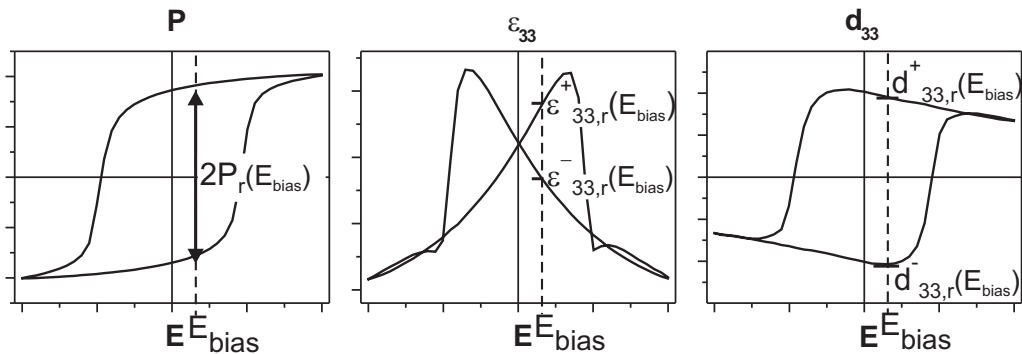


Abbildung 5.5: Zusammenhang zwischen  $E_{bias}$  und  $\pi$

Gezeigt ist die schematische Darstellung einer 180°-Domänenstruktur für eine unermüdete Probe (a und b). Geht man von einem eindomänigen Zustand aus und legt ein elektrisches Feld an, so richtet sich die Domäne aus. Aufgrund des sehr hohen depolarisierenden Feldes zerfällt die große Domäne in viele kleinere (a). Mit stei-

gender Domänenwanddichte erhöht sich der Anteil an Bereichen, die entgegen der eigentlichen Polungsrichtung ausgerichtet sind, die in Abbildung 5.5 als dunkelgraue Flächen dargestellt sind. Es ergibt sich eine bestimmte Oberflächenladung, die als Polarisation gemessen wird. Kehrt man das elektrische Feld um, so ergibt sich ein analoges Bild (b). Im Falle einer ermüdeten Probe, bei der das Ermüdungsfeld in eine Richtung gewirkt hat, werden Ladungsträger getrennt, und in Ermüdungsrichtung wird das in dem Korn wirkende elektrische Feld reduziert (c). Aufgrund des reduzierten Feldes wird das Korn in weniger Domänen zerfallen, was den Anteil an Domänen entgegen der Feldrichtung reduziert und somit die Oberflächenladung erhöht. Wird die Probe umgeschaltet, ist das Feld aufgrund der langsameren Ladungsträgerbewegung erst einmal erhöht (d). Dadurch zerfällt das Korn in mehr Domänen, und die Oberflächenladung wird verringert (b). Die Oberflächenladung ist im Falle (c) im Vergleich zu (a) erhöht und im Fall (d) im Vergleich zu (b) abgesenkt. Diese Änderung entspricht der messbaren Offsetpolarisation.

Eine zusätzliche Offsetpolarisation wird durch das Offsetfeld vorgetäuscht, da dieses dazu führt, dass man die remanenten Kleinsignalparameter und  $2P_r$  nicht bei  $E = 0$ , sondern bei  $E = E_{bias}$  bestimmt, wie es in Abbildung 5.6 schematisch gezeigt ist.



**Abbildung 5.6:** Auswirkung von  $E_{bias}$  auf die aus den ferroelektrischen Hysteresen bestimmten Parameter.

Um den Einfluss des Offsetfeldes  $E_{bias}$  auf  $\pi$  abschätzen zu können, wurden beispielhaft anhand der ferroelektrischen Hysterese einer unermüdeten PIC151-Probe die Werte bei  $E = 0$  und  $E = E_{bias} = 80 \text{ V/mm}$ , bestimmt (siehe Abbildung 4.28). Die jeweiligen Werte und deren Änderungen durch  $E_{bias}$  sind in Tabelle 5.1 gezeigt.

Größe	$E = 0$	$E_{bias} = 80 \text{ V/mm}$	Änderung [%]
$2P_r$ [C/m <sup>2</sup> ]	0,686	0,685	-0,2
$d_{33,r}^+$ [pm/V]	407	400	-1,7
$d_{33,r}^-$ [pm/V]	-402	-409	-1,7
$\varepsilon_{33,r}^+$	2113	2041	-3,4
$\varepsilon_{33,r}^-$	2041	2163	+6,0
$\pi$ [% $2P_r$ ]	0,04	0,90	

**Tabelle 5.1:** Einfluss eines Offsetfeldes von  $E_{bias} = 80 \text{ V/mm}$  auf die gemessenen Parameter bei  $E = 0$  und die daraus bestimmte Offsetpolarisation.

Die stärksten Änderungen durch ein Offsetfeld sind bei der dielektrischen Konstante bei  $E = 0$  zu sehen, weil an der Stelle  $\varepsilon_{33}(0)$  die größte Steigung im Vergleich zu den anderen ferroelektrischen Hysteresen auftritt. Aufgrund des Offsetfelds wird eine Offsetpolarisation von 0,9% von  $2P_r(N = 0)$  impliziert. Dies liegt daran, dass die Quotienten  $d_{33,r}^+/\varepsilon_{33,r}^+$  und  $d_{33,r}^-/\varepsilon_{33,r}^-$  um 1,6% ansteigen. Die Differenz beider Quotienten ändert sich nicht, jedoch deren Summe, was letztendlich zu einer Erhöhung von  $\pi$  führt (siehe Gleichung 3.6). Somit ist die eigentliche Offsetpolarisation etwas geringer als das gemessene  $\pi$ .

### Stabilität von $E_{bias}$ , $\gamma_{\varepsilon_{33}}$ , $\pi$ und der Domänenstruktur

Die Stabilität der Ermüdungsparameter nach Ladungsträgertrennung wurde mit hohen Temperaturen und mit elektrischen Feldern getestet. Bei den elektrischen Feldern wurden einmal bipolare Messzyklen und einmal ein Gleichfeld entgegen der Belastungsrichtung angelegt.

Erhitzt man die Probe über die Curietemperatur  $T_c$ , sind alle Offsets verschwunden. Bei höheren Temperaturen sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten höher und die geordneten Ladungsstrukturen verschwinden durch Diffusionsbewegung und elektrostatische Abstoßung. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Verdier et al., die nach Aufheizen einer unipolar ermüdeten Probe auf 250 °C einen Rückgang der Asymmetrie der Dehnungshysterese feststellen konnten [91].

Die Gleichfeldbelastung in positive Feldrichtung mit anschließender Gleichfeldbelastung in die entgegengesetzte Richtung zeigt, dass die durch die Ermüdung getrennten Ladungsträger leicht wieder umverteilt werden können. Nach der Belastung mit  $+2000 \text{ V/mm}$  über 265 h muss man 4 min lang ein Feld von  $-2000 \text{ V/mm}$  anlegen, um die Entwicklung der Ermüdungsparameter durch die vorherige Belastung rückgängig zu machen (siehe Abbildung 4.11). Nach diesen vier Minuten entwickeln sich die Beträge der Ermüdungsparameter genauso wie bei der vorherigen Belastung mit  $+2000 \text{ V/mm}$ . Wird ein elektrisches Feld an die Probe angelegt, erhöht sich die Polarisation und die depolarisierenden Felder und die Ladungsträger werden getrennt. Wird anschließend das äußere Feld umgekehrt, so ändert sich die Domänenstruktur drastisch und es entstehen große lokale Felder, weil die Domänenstruktur sich noch nicht so entwickelt hat, dass die hohen depolarisierenden Felder kompensiert werden. Durch diese kurzzeitig wirkenden sehr hohen Felder ist die Driftkraft auf die Ladungsträger ebenfalls sehr hoch und sie werden in den Körnern wieder verteilt, womit  $E_{bias}$  und somit auch die anderen Parameter stark verringert werden. Hat sich die neue Domänenstruktur eingestellt, sind die depolarisierenden Felder wieder minimal und nur durch ein von außen angelegtes Feld findet wieder im gleichen Maße wie vorher Ladungsträgertrennung statt und die Ermüdungsparameter entwickeln sich wie bei der Belastung mit einem Feld in die entgegengesetzte Richtung. Die Verteilung der Ladungsträger während der Änderung der Domänenstruktur findet sehr schnell statt, jedoch wurde der erste Messpunkt erst nach 4 Minuten aufgenommen. Das bedeutet an dieser Stelle nicht, dass man 4 Minuten zum Umverteilen der vorher getrennten Ladungsträger braucht. Diese Tatsache spiegelt sich auch in Abbildung 4.10 wieder, bei der mit dem ersten bipolaren Messzyklus nach einer Gleichfeldbelastung, das heißt beim ersten Umpolen der Probe, die Ermüdungsparameter fast wieder auf den Werten der unermüdeten Probe verringert wurden. Durch einen bipolaren Zyklus werden jedoch nicht alle Ladungsträger verteilt und man muss mehrere bipolare Messzyklen anlegen, um alle Ladungsträger zu verteilen.

Die Tatsache, dass der erste bipolare Messzyklus einen großen Einfluss auf die Ermüdungsparameter hat, scheint im ersten Moment im Widerspruch zu Abbildung 4.12 zu stehen. Aus dieser wurde geschlossen, dass ein bipolarer Messzyklus zwischen der Gleichfeldbelastung, um den Ermüdungsgrad der Probe zu charakterisieren, keinen Einfluss auf die Entwicklung der Ermüdungsparameter bei weiterer Gleichfeldbelastung hat. Aufgrund der bisher aufgeführten Argumente muss man davon ausgehen, dass das Schalten der Probe in die entgegengesetzte Richtung zur Belastungsrichtung die Ladungen wieder so verteilt, dass  $E_{bias}$  und somit auch  $\varepsilon_{33}$  und  $\pi$  fast wieder

Null, wie bei einer unermüdeten Probe, sind. Bei weiterer Belastung nach der bipolaren Charakterisierung fängt die Ladungsträgertrennung von neuem an und die Belastungszeit muss beinahe wieder von Null an gemessen werden und kann nicht auf die vorherige Belastungszeit addiert werden. Aufgrund der logarithmischen Skala in Abbildung 4.12 sieht man bei den verwendeten Belastungszeiten jedoch keinen Unterschied, ob die Belastungsdauern zwischen den bipolaren Messzyklen addiert werden oder nicht. Also steht diese Messung nicht im Widerspruch zu Abbildung 4.10 und 4.11. Trotz des großen Einflusses des ersten bipolaren Messzyklus ist es vertretbar, den Ermüdungszustand während der Ermüdung auch bipolar zu charakterisieren. Die Anwendung von bipolaren Signalen als Ausheilmethode für Bauteile, die unter unipolaren Feldern oder Gleichspannungsfeldern ermüden, könnte besonders für industrielle Anwendungen interessant sein. Aus dem gleichen Grund sieht man eine vergleichbare Entwicklung der Ermüdungsparameter mit steigender Zyklenzahl für die sesquipolare Ermüdung mit unterschiedlichen  $E_{min}$ . Durch das partielle Schalten in negative Feldrichtung werden zwar die getrennten Ladungsträger teilweise wieder verteilt, jedoch ist dieser Effekt in der logarithmischen Auftragung der Ermüdungsparameter nicht sichtbar.

Auch bei der Domänenstabilisierung, wie sie bei sesquipolarer Ermüdung auftritt, spielt die sowohl die Veränderung der Domänenstruktur während des Schaltens als auch Ladungsträger eine große Rolle. Domänenstabilisierung kann mit zwei Modellen erklärt werden. Das erste Modell erklärt den Stabilisierungseffekt aufgrund der Änderung der Domänenstruktur durch die sesquipolare Zyklisierung. Die Domänen schalten nicht alle bei einem Feld  $E_c$ , sondern in einen Feldbereich um  $E_c$  herum, abhängig von der Kornorientierung oder der lokalen Mikrostruktur. Polt man eine Probe mit einem hohen positiven Feld und verringert man das Feld anschließend bis  $E_{min}$  ( $|E_{min}| < |-E_c|$ ), so schalten zuerst weniger stabile Domänen in negative Feldrichtung und die Probe schaltet nur partiell. Erneutes Polen in positive Richtung schaltet diese Domänen wieder zurück, jedoch ist die Domänenstruktur für diesen Polungszustand ein anderer als beim ersten Polen. Einige Domänen werden energetisch stabilere und andere energetisch ungünstigere Positionen als vor dem partiellen Schalten einnehmen. Bei dem zweiten sesquipolaren Zyklus schalten jetzt die energetischen stabileren Domänen nicht mehr und der Anteil schaltender Domänen verringert sich und somit auch die gemessene Polarisationsamplitude. Dieser Prozess führt zu einer allmählichen Stabilisierung der Domänenstruktur. Ist  $|E_{min}|$  klein, so gibt es wenig Domänen, die bereits bei diesen Feldern schalten, so dass kein Stabilisierungsprozeß statt findet. Ist  $|E_{min}|$  weit oberhalb  $|-E_c|$  können die



Domänen bei diesen hohen Feldern keine stabile Position einnehmen. Der Stabilisierungseffekt ist also am größten bei  $E_{min} \approx -E_c$ .

Das zweite Modell beschreibt die Veränderung der lokalen elektrischen Felder, die das Schaltverhalten der Domänen verändern. Wird die Probe in positiver Feldrichtung voll durchgeschaltet, werden bewegliche Ladungsträger verteilt. Diese sammeln sich an Korngrenzen an, bauen Raumladungen auf, verändern die lokalen Felder und können so Domänen stabilisieren, die bei dem ersten sesquipolaren Zyklus bei  $E_{min}$  noch geschaltet haben. Durch die Stabilisierung schalten diese Domänen beim nächsten sesquipolaren Zyklus nicht mehr, und die schaltbare Polarisation wird verringert. Nahe der negativen Koerzitivfeldstärke führen kleine Änderungen des elektrischen Feldes zu einer großen Veränderung der Anzahl an Domänen, die am Schaltprozeß teilnehmen. Aus diesem Grund ist der Effekt der Domänenstabilisierung auch in diesem Fall bei einem  $E_{min}$  von  $-E_c$  am größten.

Mit veränderter Messfrequenz verschiebt sich das  $E_{min}$ , bei dem der Effekt der Domänenstabilisierung maximal ist, zu anderen Feldern (Abbildung 4.23). Die Größe dieser Verschiebung deckt sich mit der Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke (Abbildung 4.2), die auch von Lente et al. in anderen PZT-Keramiken gemessen wurde [43]. Die Domänenstabilisierung zeigt einen größeren Einfluss auf die Polarisationsamplitude als auf die Dehnungsamplitude. Dies lässt darauf schließen, dass 180°-Domänenwände anders stabilisiert werden als Nicht-180°-Domänenwände.

Ein allgemeines Gütemerkmal für die Aktuatoranwendung ist das Verhältnis der erreichbaren Dehnung des Werkstoffs und aufgebrachter Arbeit. In diesem Fall ist das die Dehnungsamplitude geteilt durch die Fläche innerhalb der Polarisationshysteresis, die in erster Näherung proportional zu  $\Delta P$  ist. Bei einer Frequenz von 3 mHz wird dieses Verhältnis zwischen  $E_{min} = -800$  V/mm und  $-1000$  V/mm maximal, weil die Dehnungsamplitude sich im Gegensatz zu  $\Delta P$  kaum ändert. Dieser Bereich stellt also einen optimalen Arbeitsbereich dar.

### **Dielektrische und piezoelektrische Konstante bei $E = 0$ und $E = E_{max}$**

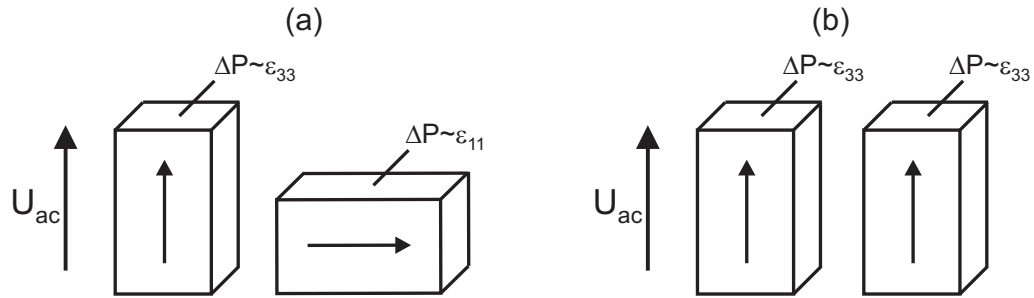
Während einer Probenbelastung mit unipolaren Feldern, sind die Materialparameter bei  $E = 0$  und  $E = E_{max}$  wichtige Kenngrößen, vor allem wenn keine bipolaren Hysteresen gemessen werden sollen, um die Parameter  $E_{bias}$ ,  $\gamma_{\epsilon_{33}}$  oder  $\pi$  zu

bestimmen. Betrachtet man die Kleinsignalparameter  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  bei  $E = 0$  und  $E = E_{max} = 2000 \text{ V/mm}$ , so erhält man große Unterschiede bei unterschiedlichen Ermüdungsfrequenzen oder bei unterschiedlichen  $E_{min}$ .

Allgemein fällt auf, dass die Werte der piezoelektrischen Konstanten sehr stark streuen. Ein Ansatz der Erklärung der starken Streuung der piezoelektrischen Konstanten, die größer als die Meß- und Reproduktionsstreuung ist, ist die heterogene Entwicklung der Ermüdung in der Probe, wie es Zhang et al. bei bipolar ermüdeten PIC151-Proben festgestellt haben [73]. Dies könnte auch bei unipolar ermüdeten Proben oder gleichfeldbelasteten Proben auftreten. Heterogenitäten wirken sich besonders auf die piezoelektrische Messung aus, weil  $d_{33}$  nur lokal mit einem Punktkontakt auf der Probe gemessen wird.  $\varepsilon_{33}$  hingegen wird aus der Änderung der Oberflächenladung auf der gesamten Elektrodenfläche bestimmt.

Die Werte der dielektrischen Konstanten steigen für die Gleichfeldbelastung, die unipolare und die sesquipolare Ermüdung erst an und fallen dann bei höheren Zyklenzahlen wieder ab. Die Stärke des Anstiegs und des Abfalls und der Beginn des Abfalls unterscheidet sich für die verschiedenen Felder, die zur Ermüdung verwendet wurden. Prinzipiell ist ein Anstieg dadurch zu erklären, dass während der Zyklisierung bzw. Gleichfeldbelastung eine Nachpolung stattfindet. Diese führt gemäß Abbildung 4.13 zu einem Anstieg der Kleinsignalparameter bei  $E = 0$ . Der maximale Anstieg von  $d_{33}(0)$  und  $\varepsilon_{33}(0)$  während der Gleichfeldbelastung ist 11% bzw. 4% (siehe Abbildung 4.18). Die Messung von  $d_{33}(0)$  als Funktion der remanenten Polarisation ergab einen linearen Zusammenhang, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Selten et al. ist [108]. Nimmt man einen linearen Zusammenhang auch über den experimentell erfassten Messbereich hinaus an, so kann man abschätzen, wie viel Nachpolarisation notwendig wäre, um  $d_{33}(0)$  um 11% zu erhöhen. Die Abschätzung ergibt eine Nachpolarisation um  $0,04 \text{ C/m}^2$ , das entspricht 5,8% von  $2P_r$  der unermüdeten Probe und liegt somit fast im Bereich der gemessenen Offsetpolarisationen. Die gleiche Abschätzung für  $\varepsilon_{33}(0)$  ist aufgrund des Kurvenverlaufes von  $\varepsilon_{33}(P_r)$  nicht möglich. Zwar steigt die Kurve für hohe Polarisationsgrade an, jedoch zeigt sie keinen linearen Zusammenhang, und die Voraussage des Kurvenverlaufs für höhere Polarisationsgrade ist schwierig. Anhand von Abbildung 5.7 kann jedoch anschaulich erklärt werden, dass  $\varepsilon_{33}$  mit steigendem Polungsgrad ansteigt.

Sind die Domänen in der Probe nicht optimal ausgerichtet und wird eine Wechselspannung zur Bestimmung der dielektrischen Konstante angelegt, so trägt nicht nur



**Abbildung 5.7:** Erhöhung der dielektrischen Konstante durch Polung der Probe.

$\epsilon_{33}$ , sondern auch  $\epsilon_{11}$  zur gemessenen Polarisationsänderung bei. Der Beitrag von  $\epsilon_{11}$  ist am größten, wenn die Einheitszellen mit der c-Achse senkrecht zur Polungsrichtung liegen (Abbildung 5.7 (a)). Erhöht sich der Polungsgrad der Probe, so richten sich mehr Domänen in Polungsrichtung aus, und im Idealfall, wenn alle Domänen ausgerichtet sind, trägt nur  $\epsilon_{33}$  zur Polarisationsänderung bei (Abbildung 5.7 (b)). Aus Tabelle 3.1 ist zu ersehen, dass der Unterschied zwischen  $\epsilon_{33}$  und  $\epsilon_{11}$  420 beträgt. Sind die Domänen statistisch verteilt, so ergibt sich ein  $\epsilon$  von  $\frac{2\epsilon_{11} + \epsilon_{33}}{3} = 2120$ . Daraus ergibt sich eine maximale Steigerung der gemessenen Dielektrizitätszahl durch die Ausrichtung aller Domänen von 13%. Dabei ist die zufällige Kornorientierung jedoch nicht berücksichtigt. Außerdem liegen in einer gepolten Keramik nur wenige Domänen senkrecht zur Polarisationsrichtung, was die tatsächliche Steigerung der Dielektrizitätszahl durch Nachpolung noch zusätzlich verringert. Die gleichzeitige Verringerung der Domänenwände durch die Orientierung der Domänen ist ebenfalls ein gegenteiliger Effekt und verringert die gemessene dielektrische Konstante. Für kleine Änderungen des Polarisationsgrades (ausgehend von hohen Polarisationsgraden) ist die für  $d_{33}(0)$  durchgeführte Abschätzung gültig, jedoch ist davon auszugehen, dass die Parameter  $d_{33}(0)$  und  $\epsilon_{33}(0)$  mit stark steigendem Polarisationsgrad wieder abfallen, da bei der Ausbreitung der optimal orientierten Domänen Domänenwände aus dem Material herausgetrieben werden und somit nicht mehr zu den Kleinsignalen beitragen. Selten et al. fanden im Gegensatz zu den hier erhaltenen Ergebnissen für  $\epsilon_{33}$  keine signifikante Abhängigkeit vom Polungszustand der Probe [108]. Eine mögliche Erklärung ist der Unterschied in der Bestimmung der Kleinsignalparameter. Selten et al. bestimmten  $d_{33}$  und  $\epsilon_{33}$  nicht mittels eines schwachen Wechselfeldes, sondern aus den Ableitungen der Großsignalhysterese  $P(E)$  und  $S(E)$  und damit keine wirklichen Kleinsignalparameter. Für  $E = E_{max}$  sind die Kleinsignalparameter kleiner als bei  $E = 0$ , weil bei hohen Feldern die Anzahl von Domänenwänden verringert ist. In diesem Fall hat eine Nachpolung nur einen geringen Effekt auf  $d_{33}(E_{max})$  und  $\epsilon_{33}(E_{max})$ , und diese Größen steigen weniger stark an

als die Werte bei  $E = 0$ .

Neben dem Heraustreiben von Domänenwänden aus dem Material gibt es noch einen weiteren Effekt, der die Kleinsignalparameter bei  $E = 0$  und  $E = E_{max}$  verringert, der schon bei der Offsetpolarisation angesprochen wurde. Durch den Aufbau des Offsetfeldes werden die Kleinsignalparameter nicht bei  $E = 0$  und  $E = 2000$  V/mm, sondern bei  $E = E_{bias}$  und  $E = 2000$  V/mm +  $E_{bias}$  gemessen. Um wie bei der Offsetpolarisation den Einfluss des Offsetfeldes auf die betrachteten Parameter abzuschätzen, wurden die Werte bei  $E = 2000$  V/mm und  $E = 2080$  V/mm anhand der Hysteresen einer unermüdeten PIC151-Probe abgelesen. Diese sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Die Werte bei  $E = 0$  und  $E = 80$  V/mm sind bereits in Tabelle 5.1 aufgeführt ( $d_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33,r}^+$ ).

Größe	$E = 2000$	$E = 2080$ V/mm	Änderung [%]
$d_{33}$ [pm/V]	268	262	-2,2
$\varepsilon_{33}$	1086	1064	-2,0

**Tabelle 5.2:** Einfluss eines Offsetfeldes von  $E_{bias} = 80$  V/mm auf die gemessenen Parameter bei  $E = E_{max}$ .

Die gemessenen Änderungen von  $d_{33}(0)$ ,  $d_{33}(E_{max})$ ,  $\varepsilon_{33}(0)$  und  $\varepsilon_{33}(E_{max})$  sind teilweise größer als in Tabelle 5.1 und 5.2. Dies zeigt, dass ein homogenes Offsetfeld in der Probe nicht alleine zu der Verringerung der Kleinsignalparameter führt. Jedoch können die lokalen Offsetfelder größer als die gemessenen Felder sein und die Verfälschung der Werte durch  $E_{bias}$  kann größer sein.

Vergleicht man die Veränderungen der Materialparameter durch die Gleichfeldbelastung mit der durch die unipolaren Ermüdungen bei 50 Hz und 300 Hz (Abbildung 4.18), so sieht man einen großen Einfluss der Ermüdungsfrequenz auf die Entwicklung der dielektrischen Konstanten. Bei 300 Hz sinkt die dielektrische Konstante in dem beobachteten Zeitbereich im Gegensatz zu den Ermüdungen mit kleineren Frequenzen oder unter Gleichfeld nicht. Da die Entwicklung von  $E_{bias}$  aber nahezu unabhängig von der Ermüdungsfrequenz ist und immer die gleichen maximalen Felder für die Ermüdung verwendet wurden, müssten alle Kurven mit steigender Ermüdung gleich abfallen, es sei denn, es gibt noch andere Mechanismen, die die Kleinsignalparameter verringern, oder es gibt bei der unipolaren Ermüdung mit

300 Hz noch andere Mechanismen, die die Kleinsignalparameter zusätzlich erhöhen. Denkbar wäre zum Beispiel das Wegtreiben von geladenen Defekten von Stellen, an denen sie Domänenwände gepinnt haben. Dies kann durch das wiederholte Anlegen des äußeren Feldes passieren. Immer wenn hohe Felder anliegen, werden Defekte weggetrieben. Bei einer höheren Frequenz des angelegten Feldes werden während eines bestimmten integralen Feldes mehr Zyklen durchlaufen als bei niedrigeren Frequenzen und damit wirken die hohen Felder häufiger auf die Defekte und können diese stärker wegtreiben.

Bei den bipolar gemessenen Ermüdungsparametern  $E_{bias}$ ,  $\gamma_{\varepsilon_{33}}$  und  $\pi$  war kein Unterschied zwischen den unipolaren Zyklierungen mit 50 Hz und 300 Hz zu sehen, obwohl sich die Parameter  $d_{33}(0) = d_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33}(0) = \varepsilon_{33,r}^+$  für diese Frequenzen unterscheiden und diese Parameter verwendet werden, um beispielsweise  $\pi$  zu bestimmen. Aus dieser Tatsache wurde geschlossen, dass nur das effektiv an die Probe angelegte Feld eine Rolle bei der Ladungsträgertrennung hat. Neben den Parametern  $d_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33,r}^+$  ändern sich auch die Parameter  $d_{33,r}^-$  und  $\varepsilon_{33,r}^-$ . Am Beispiel der Hysteresen aus Abbildung 4.8 sieht man, dass  $d_{33,r}^+$  und  $\varepsilon_{33,r}^+$  während der Belastung ansteigen, jedoch gleichzeitig  $d_{33,r}^-$  und  $\varepsilon_{33,r}^-$  betragsmäßig abnehmen. Dies führt dazu, dass  $\pi$  letztendlich unabhängig von der Frequenz des Ermüdungsfeld zu sein scheint. Der Hauptunterschied bei der Messung von  $E_{bias}$ ,  $\gamma_{\varepsilon_{33}}$  und  $\pi$  zu der Messung von  $d_{33}(0)$  und  $\varepsilon_{33}(0)$  ist der, dass für das in einem Korn wirkende  $E_{bias}$  abhängig von der Dichte beweglicher Ladungsträger auf den Korngrenzen ist. Sind die Ladungsträger auf dieser ungleichmäßig verteilt, so wird das mittlere  $E_{bias}$  im Korn nicht verändert. Jedoch haben ungleichmäßig verteilte Ladungsträger, wie in Abbildung 5.4 gezeigt, einen großen Einfluss auf die lokale Nukleation von neuen Domänen, deren Anzahl die Parameter  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  stark beeinflussen. In diesem Fall kann die Frequenz des angelegten Feldes doch eine Rolle spielen.

Aus der sesquipolaren Ermüdung ist zu erkennen, dass die Verläufe der Kleinsignalparameter bei  $E = 0$  und  $E = E_{max}$  mit der Zyklenzahl außerdem durch  $E_{min}$  beeinflusst werden. Mit sinkendem  $E_{min}$  des sesquipolaren Signals steigen die Kleinsignalparameter weniger stark an und fallen bereits bei kleineren Zyklenzahlen wieder ab (Abbildung 4.29). Die Offsetfelder während der sesquipolaren Ermüdung entwickeln sich vergleichbar, so dass das Offsetfeld keine Erklärung dafür sein kann, dass die dielektrischen Konstanten bei  $E = 0$  und  $E = E_{max}$  unterschiedlich stark abfallen. Mit sinkendem  $E_{min}$  wird mehr Polarisation in der Probe geschaltet, und es findet ein Übergang zu bipolaren Ermüdungsmechanismen statt. Durch die gleichzei-

tige Erhöhung der Dehnungsamplitude werden auch die mechanischen Spannungen während dem Schalten erhöht und es kann vermehrt zu Rissbildung kommen. Außerdem kann es wie bei der rein bipolaren Ermüdung eine Domänenwandfixierung einsetzen. Auch eine vermehrte Injektion von Ladungsträgern aus der Elektrode mit höheren negativen Feldern könnte die Fixierung von Domänenwänden verursachen. Diese Mechanismen werden detailliert im nächsten Kapitel behandelt.

Die Verläufe der dielektrischen und piezoelektrischen Konstante mit der Zyklenzahl können also im allgemeinen dadurch erklärt werden, dass verschiedene Mechanismen in unterschiedlichen Stadien der Ermüdung wirksam sind. Zum Beispiel kann zuerst eine Nachpolung stattfinden, die zu einem deutlichen Anstieg von  $d_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  führt. Mit steigendem Offsetfeld, welches sich während der Ermüdung entwickelt, wird dieser Nachpolungseffekt kompensiert, und die Werte beginnen zu sinken.

## 5.2 Bipolare Ermüdung

Um den Effekt der bipolaren Ermüdung zu verstehen, muss man zwischen Phänomenen an Grenzflächen und solchen im Volumen der Probe unterscheiden. Die Veränderung der Nah-Elektroden-Regionen führt zu einer Abschirmung des angelegten Feldes schützt so die Probe vor weiterer Ermüdung. Misst man die ferroelektrischen Hysteresen, um den Ermüdungszustand der Probe zu charakterisieren, so wird auch in diesem Fall das angelegte Feld abgeschirmt, und man erhält stark degradierte Hysteresen. Auf diesen Ermüdungseffekt wird in Kapitel 5.2.1 detailliert eingegangen. Wird diese Art der Degradation verlangsamt oder läuft gar nicht ab, so findet die Ermüdung homogen in der ganzen Probe statt. Dies ist der Fall für die PIC151-Proben mit Ag-Elektroden und der Silberpaste als Schutzschicht, die nur sehr wenig ermüden. Auf diese homogene Ermüdung wird in Kapitel 5.2.2 näher eingegangen.

## 5.2.1 Mechanische Degradation und Grenzflächenphänomene

### Makroskopische Risse

Es wurden Veränderungen der Mikrostruktur der Proben durch Ermüdung gezeigt. Abhängig vom Probenotyp und der Belastungsart trat makroskopische Rissbildung und eine stark geschädigten Schicht unter den Elektroden auf. Makroskopische Risse, wie sie in Abbildung 4.30 gezeigt sind, treten nur bei sesquipolar zyklerten Proben mit  $E_{min}$  nahe  $-E_c$  auf. Die steigende Dehnungsamplitude mit sinkendem  $E_{min}$  bei den sesquipolaren Ermüdungssignalen führt zu größeren mechanischen Spannungen in der Probe und so zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für Rissbildung. Da die makroskopischen Risse jedoch in keinen anderen Proben beobachtet wurden, werden diese nicht weiter diskutiert.

### Entstehung der Grenzflächenschicht

Die Natur der aufgeschmolzenen Probenbereiche, die bei der bipolaren Ermüdung entstehen können, konnte nicht eindeutig geklärt werden, jedoch gibt es Hinweise in der Literatur. Lou et al. untersuchten die lokale Zusammensetzung von ermüdeten PZT-Filmen, die bis zum elektrischen Durchschlag ermüdet wurden [111]. Sie fanden heraus, dass es um die Durchschlagspunkte herum zu einer Phasentrennung kam. Hier entstand  $\alpha$ -,  $\beta$ -PbO und  $\text{TiO}_2$ , und an der Probenoberfläche traten ähnliche aufgeschmolzene Bereiche um die Durchschlagspunkte herum auf, wie sie auch in dieser Arbeit beobachtet wurden. Sie führten die Phasentrennung auf die Akkumulation von Sauerstoffleerstellen an der PZT/Elektroden-Grenzfläche und thermische Zersetzung von PZT (Verflüchtigung von PbO) zurück. Die Akkumulation von Sauerstoffleerstellen führt zu einer chemischen Instabilität und senkt so die Zersetzungstemperatur der Probe, was wiederum zu mehr Leerstellen führt. Aus dem Phasenanteil von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -PbO konnten sie die Proben temperatur in den Bereichen der elektrischen Überschlüge zu 500 °C abschätzen. Die Beobachtungen von Lou et al. an dünnen PZT Filmen und die Mikrostruktur einer thermisch zersetzten Probe (Abbildung 4.64) geben einen Hinweis darauf, dass es in den untersuchten Proben während der Ermüdung in elektrodennahen Regionen zu elektrischen Überschlügen kommt und aufgrund der Temperaturerhöhung in diesen Bereichen Probenzersetzung auftritt.

Der elektrische Durchschlag kann durch Defektakkumulation, wie von Lou et al. vorgeschlagen [111], oder durch Überschläge an mikroskopischen Risse oder an Poren verursacht werden. Die Risse können entstehen, wenn der elektrische Kontakt zwischen Elektrode und Probe schlecht ist. Das kann auftreten, wenn eine Silberpaste als Elektrodenmaterial verwendet wird, bei der der in den Pasten erhaltene organische Binder nicht vollständig entfernt wird, oder wenn die Elektrode mechanisch durch Risse geschädigt ist, wie es bei den gesputterten Elektroden mit dem Silberleitlack als Schutzschicht oder bei gesputterten Elektroden ohne Schutzschicht auftrat. Daraus resultiert eine inhomogene Feldverteilung und es kann lokal zu Feldüberhöhungen kommen. Dadurch wirken unterschiedliche Felder an benachbarten Körnern, die sich unterschiedlich ausdehnen und so Mikrorisse initiieren können. PIC151-Proben, für die diese Elektrodenbeschreibung zutrifft, zeigen eine schnelle Ermüdung der Materialparameter. Die PIC151-Proben mit den Silberpasten alleine als Elektrodenmaterial ermüden sehr schnell und zeigen alle eine deutliche Ausbildung einer weißlichen Oberflächenschicht, die die Oberfläche der Probe jedoch nie vollständig bedeckt. Die Proben mit den kommerziellen Elektroden ermüden im allgemeinen deutlich weniger, und die Oberflächenschicht tritt nicht flächendeckend auf und breitet sich mit steigender Zyklenzahl in das Probeninnere hinein aus. Es zeigt sich, dass mit steigendem Bedeckungsgrad der Probe mit dieser Schicht auch der Ermüdungsgrad zunimmt (Abbildung 4.36 und 4.39). Ist der Bedeckungsgrad niedrig, so misst man immer noch homogen im Volumen ermüdete Proben. In diesem Fall spielt die Feldabschirmung nur eine untergeordnete Rolle. Ab einem gewissen Bedeckungsgrad ist die Ermüdung hauptsächlich durch die geschädigte Oberflächenschicht bestimmt. In diesem Fall kann man nach Entfernen der Schicht einen Teil der unermüdeten Materialparameter wieder zurück gewinnen.

Eine weitere Einflussgröße, die die Bildung von Mikrorissen beeinflusst, ist neben der Elektrodenqualität die mechanische Stabilität der Probe selbst. Entscheidend ist der Widerstand gegen Mikrorissbildung und -ausbreitung. Der Unterschied zwischen den kommerziellen PIC151-Proben und den hergestellten Proben mit Selten-Erd-Dotierung ist das Bruchverhalten. Die Selten-Erd-dotierten Proben brechen intergranular und die PIC151-Proben transgranular. Dieser Unterschied besteht bereits bei unermüdeten und ungepolten Proben. Das heißt, dass bei den Selten-Erd-dotierten Proben die Korngrenzen schwächer sind und Mikrorisse entlang dieser leichter initiiert werden können. Die Mikrorissbildung während des Zyklierens der Probe hängt natürlich auch von den mechanischen Spannungen ab, die während dem Domänenschalten entstehen. Die Selten-Erd-dotierten Proben zeigen eine vollstän-



dige Bedeckung der Oberfläche mit der geschädigten Schicht, die unabhängig von den bipolaren Ermüdungszyklen nahezu konstant dick ist. Bildet sich die Schicht aufgrund massiver Mikrorissbildung flächig unter den Elektroden, so wird das Feld, welches im Probeninneren wirkt, so sehr verringert, dass dort keine weitere Mikrorissbildung stattfindet und sich die Schicht nicht weiter ausbreitet. Entfernt man die Schicht, so erhält man eine fast vollständig unermüdete Probe. Zhang et al. beobachteten ähnliche Tendenzen in PZT mit dem Einbau von  $\text{ZrO}_2$  als Zweitphase [45]. Mit steigendem Gehalt an  $\text{ZrO}_2$  ändert sich das Bruchverhalten von intergranularem zu transgranularem Bruchverhalten. Die Probe, die transgranular bricht, ermüdet deutlich weniger als die intergranular brechende Probe. Ähnliches kann man auch in den Daten von Jiang et al. feststellen [32]. Die Kodotierung und die Gd-Dotierung führt zur stärksten Ermüdung, und die Dotierung mit 2% La verringert die Ermüdung zum Vergleich zu 1% La. Die geringere Ermüdung der Proben mit 2% La kann dadurch erklärt werden, dass sich bei diesen Proben während der Ermüdung die Randschicht nicht verändert. Die Gründe dafür konnten bis jetzt nicht geklärt werden. Die Analyse der Korngrößen zeigte, dass die Proben, die sehr schnell ermüden, eine höhere Korngröße aufweisen. Bei größeren Körnern ist die Mikrorissbildung in Keramiken im Vergleich zu kleinen Körnern begünstigt [112], wodurch das unterschiedliche Ermüdungsverhalten der verschieden dotierten Proben erklärt werden kann. Lediglich die Probe KL2B mit einer Korngröße von  $2,1 \mu\text{m}$  ermüdet trotz leicht höherer Korngröße genau wie die Proben KL2 mit einer Korngröße von  $1,2 \mu\text{m}$ . Jedoch ist die Dichte der KL2B-Proben höher, wodurch weniger Poren und somit weniger Feldüberhöhungen an diesen im Material vorkommen und es zu weniger Mikrorissen kommt. Die Probentypen KGd und KCo ermüden vergleichbar, obwohl die Korngrößen stark unterschiedlich sind ( $2,8 \mu\text{m}$  im Vergleich zu  $6,5 \mu\text{m}$ ). Dies ist ein Hinweis darauf, dass es eine kritische Korngröße gibt, ab der verstärkt Mikrorisse initiiert werden. Dies wurde auch von Jiang et al. für PLZT festgestellt [32]. Bei den Selten-Erd-dotierten Proben spielt die Art der Schutzschicht für das Ermüdungsverhalten keine Rolle, so dass anzunehmen ist, dass hier die Mikrorissbildung und die daraus resultierenden elektrischen Überschlüge für die Ermüdung dominant verantwortlich sind und ein schlechter elektrischer Kontakt keine Rolle mehr spielt.

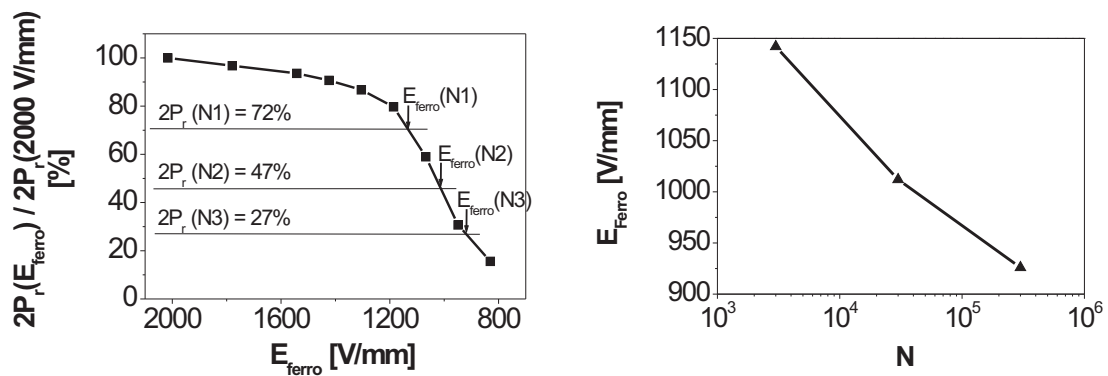
Charakteristisch für die Ermüdung durch die Bildung der Oberflächenschicht ist eine aufgrund der Feldabschirmung sehr stark ermüdet erscheinende Probe. Zu Beginn der Ermüdung wird die Probe vollständig in positive und negative Feldrichtung geschaltet. Mit einer einsetzenden Feldabschirmung schalten immer weniger Domänen. Je nachdem, wann die Feldabschirmung einsetzt, sind die nicht mehr schaltenden Do-

mänen ausgerichtet oder statistisch verteilt. Dann müsste aber die Feldabschirmung genau dann einsetzen, wenn die Gesamtpolarisation der Probe Null ist. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlicher, dass die Domänen, die aufgrund der Feldabschirmung nicht mehr schalten, ausgerichtet sind. In diesem Fall misst man große Offsetfelder und Offsetpolarisationen, die zu sehr starken Asymmetrien von  $S(E)$  und  $\varepsilon_{33}(E)$  führen. Erhitzt man eine ermüdete Probe, die eine geschädigte Schicht ausbildet, so werden die Hysteresen symmetrisch, jedoch bleiben die Absolutwerte stark verringert im Vergleich zu einer unermüdeten Probe (Abbildung 4.37). Die Werte bleiben verringert, weil die Mikrorisse, bzw. die thermische Zersetzung durch  $400^\circ\text{C}$  nicht rückgängig gemacht werden können. Die Hysteresen werden jedoch symmetrisch, weil die Temperatur über  $T_c$  ist und sich beim Abkühlen die Domänen neu ausbilden und dann keine Vorzugsorientierung mehr aufweisen.

Zeigen die bipolar ermüdeten Proben keine mechanische Degradation, ermüdeten sie homogen im Volumen und der Rückgang von  $2P_r$  mit steigender bipolarer Zyklenzahl ist vergleichsweise gering. Außerdem zeigten die Proben in diesem Fall keine Asymmetrieentwicklung von  $S(E)$  oder  $\varepsilon_{33}(E)$  und keine Verschiebung von  $d_{33}(E)$ . Dies ist ein Hinweis darauf, dass in diesen Proben keinerlei Feldabschirmung statt findet. Dieses Ermüdungsverhalten tritt nur bei den PIC151-Proben, die mechanisch stabilere Korngrenzen aufweisen als das Selten-Erd-dotierte Material, mit einer gesputterten Elektrode und einer eingebrannten Silberpaste als Schutzschicht auf. In diesem Fall bildet die relativ dicke Silberpaste nach dem Einbrennen eine mechanische Verstärkung der dünn gesputterten Elektrode, und es tritt keine Rissbildung in der Elektrode auf. Wird ein Silberleitlack als Schutzschicht verwendet, so entstehen aufgrund der relativ schlechten mechanischen Stabilität des getrockneten Silberleitlacks Risse in der Elektrode während des Schaltens der Probe, die lokal zu Mikrorissbildung und thermischer Zersetzung der Probe unter den Elektroden führen. Jedoch tritt diese Materialschädigung nicht flächendeckend auf, so dass das angelegte Feld nicht überall in der Probe abgeschirmt wird und immer noch Ermüdung im Probenvolumen statt findet. Dieses gilt auch für die Proben mit Silberpasten als Elektrodenmaterial, die bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt wurden (Abbildung 4.35). Diese Art der Elektroden scheint zu keinem guten elektrischen Kontakt zur Probe zu führen.

### Feldabschirmung durch die Grenzflächenschicht

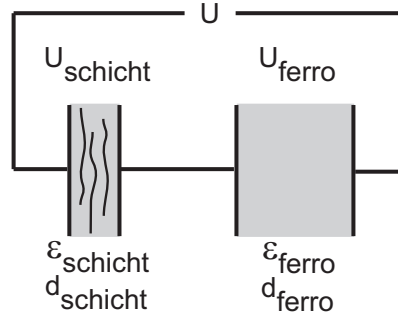
Die sich bildende Ermüdungsschicht schirmt das von außen angelegte Feld ab, und die Hysteresen wirken dadurch ermüdet. Wenn dies der Fall ist, kann man das abgeschirmte Feld anhand der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Messung abschätzen. Mit sinkendem Feld, welches tatsächlich an der Probe wirkt, sinkt auch die gemessene schaltbare Polarisation (Abbildung 4.5). Diese Kurve wird verglichen mit der schaltbaren Polarisation einer kodotierten Probe mit Pt-Elektroden und Silberleitlack als Schutzschicht nach  $3 \times 10^3$  (N1),  $3 \times 10^4$  (N2) und  $3 \times 10^5$  (N3) Zyklen. Nach der ersten Zyklenzahl N1 waren noch 72%, nach N2 47% und nach N3 noch 27% der ursprünglichen schaltbaren Polarisation messbar. Diese Werte werden in Abbildung 5.8 mit  $2P_r(E_{\text{ferro}})$  verglichen und so  $E_{\text{ferro}}$  für die Zyklenzahlen N1, N2 und N3 abgeschätzt.



**Abbildung 5.8:** Links: Abbildung 4.5 mit gekennzeichneten Werten für  $2P_r$  nach  $3 \times 10^3$  (N1),  $3 \times 10^4$  (N2) und  $3 \times 10^5$  (N3) Zyklen (aus der Ermüdung einer kodotierten Probe); rechts: Vergleich der Schichtdicke mit  $E_{\text{ferro}}$  für N1, N2 und N3.

Mit steigender Zyklenzahl sinkt das Feld, das effektiv auf die Probe wirkt, wohingegen die im optischen Mikroskop beobachteten Schichtdicken unabhängig von der Zyklenzahl durchschnittlich  $47 \mu\text{m}$  waren (Tabelle 4.7). Das bedeutet, dass sich die Dielektrizitätszahl der Schicht mit steigender Zyklenzahl ändert. Dies kann mit der steigenden Zersetzung der Probe erklärt werden. Die Ursache für die konstante Schichtdicke konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Um die effektive Dielektrizitätszahl der geschädigten Schicht abzuschätzen, wird das Modell zweier Kondensatoren in Reihe betrachtet (Abbildung 5.9).

Die durch Mikrorisse geschädigte Randschicht der Dicke  $d_{\text{schicht}}$  wird als Kondensator mit der effektiven Dielektrizitätszahl  $\epsilon_{\text{schicht}}$  dargestellt. Das restliche ungeschädig-



**Abbildung 5.9:** Ersatzschaltbild für eine Probe mit geschädigter Randschicht.

te Material wird als Kondensator der Dicke  $d_{\text{ferro}}$  und der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_{\text{ferro}}$  charakterisiert. Wird ein Feld  $U$  von außen angelegt, so fällt über den jeweiligen Kondensatoren  $U_{\text{schicht}}$  und  $U_{\text{ferro}}$  ab. Die Abschätzung von  $\varepsilon_{\text{schicht}}$  erfolgt durch zwei verschiedene Annahmen, wobei die elektrische Leitfähigkeit der Probe und Leckströme vernachlässigt werden, weil diese sehr gering sind bzw. nicht beobachtet wurden.

Annahme 1: Die geschädigte Schicht ist nicht ferroelektrisch

Zersetzt sich das Material in der geschädigten Schicht, so kann es passieren, dass die Schicht nicht länger ferroelektrisch ist. An der Grenzfläche zwischen Schicht und Ferroelektrikum muss die dielektrische Verschiebung stetig sein  $D_{\text{schicht}} = D_{\text{ferro}}$ . Mit Gleichung 2.4 ergibt sich:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{schicht}} E_{\text{schicht}} = \varepsilon_0 E_{\text{ferro}} + P_{\text{ferro}}(E_{\text{ferro}}) \quad (5.3)$$

Daraus folgt:

$$\varepsilon_{\text{schicht}} = \frac{\varepsilon_0 E_{\text{ferro}} + P_{\text{ferro}}(E_{\text{ferro}})}{\varepsilon_0 E_{\text{schicht}}} \quad (5.4)$$

Zusammen mit dem abgeschätzten  $E_{\text{ferro}}$  aus Abbildung 5.8, den Schichtdicken und der Gesamtdicke der Proben aus Tabelle 4.7, der angelegten Spannung  $U$  zum Messen der Hysteresen und den Hysteresen bei simulierter Feldabschirmung aus Abbildung 4.4, erhält man Werte für  $\varepsilon_{\text{schicht}}$ , die in Tabelle 5.3 gezeigt sind.

Mit steigender Feldabschirmung sinkt die Dielektrizitätszahl der geschädigten Schicht.

Zyklenzahl	$E_{\text{ferro}}$ [V/mm]	$\varepsilon_{\text{schicht}}$
$3 \times 10^3$	1140	5410
$3 \times 10^4$	1010	3330
$3 \times 10^5$	930	2590

**Tabelle 5.3:**  $\varepsilon_{\text{schicht}}$  nach verschiedenen Zyklenzahlen für eine Probe des Typs KCo (Annahme 1).

Die Dielektrizitätszahl der Schicht sollte kleiner sein als die für das ursprüngliche Material, um das angelegte Feld abzuschirmen. Die hier errechneten Dielektrizitätskonstanten sind sehr hoch, so dass die Annahme 1 als nicht sinnvoll angesehen wird.

*Annahme 2: Die geschädigte Schicht ist ferroelektrisch und  $P(E)$  ist linear*

Bei der Abschätzung von  $\varepsilon_{\text{schicht}}$  unter der Annahme, dass die geschädigte Schicht noch ferroelektrisch ist, muss wieder  $D_{\text{schicht}} = D_{\text{ferro}}$  an der Grenzfläche der Schicht und der restlichen Probe sein. Mit Gleichung 2.4 und der weiteren Annahme, dass für eine gepolte Probe die Polarisation linear zu dem elektrischen Feld ist, mit der remanenten Polarisation als Achsenabschnitt  $P(E) = \varepsilon_0 \varepsilon E + P_r$  erhält man:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{schicht}} E_{\text{schicht}} + P_{r,\text{schicht}} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ferro}} E_{\text{ferro}} + P_{r,\text{ferro}} \quad (5.5)$$

Der lineare Zusammenhang zwischen  $P$  und  $E$  ist nur gültig, wenn durch das Feld die Probe nicht geschaltet wird. Da man keine Information über  $P_{r,\text{schicht}}$  hat, wird an dieser Stelle der Grenzfall angenommen, dass es sich immer noch um das Volumenmaterial handelt und  $P_{r,\text{schicht}} = P_{r,\text{ferro}}$  ist. Daraus folgt:

$$\varepsilon_{\text{schicht}} = \frac{\varepsilon_{\text{ferro}} E_{\text{ferro}}}{E_{\text{schicht}}} \quad (5.6)$$

Die daraus bestimmten Werte für  $\varepsilon_{\text{schicht}}$  sind in Tabelle 5.4 gezeigt.

Die Werte sind durch die Annahme 2 deutlich geringer als bei der Annahme 1. Betrachtet man jedoch die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Schichtdicken, so

Zyklenzahl	$E_{\text{ferro}}$ [V/mm]	$\varepsilon_{\text{schicht}}$
$3 \times 10^3$	1140	340
$3 \times 10^4$	1010	290
$3 \times 10^5$	930	320

**Tabelle 5.4:**  $\varepsilon_{\text{schicht}}$  nach verschiedenen Zyklenzahlen für eine Probe des Typs KCo (Annahme 2).

ist die Dielektrizitätszahl der Schicht im Rahmen dieser Ungenauigkeit unabhängig von der Zyklenzahl, ähnlich wie die Schichtdicke selbst. Das würde bedeuten, dass durch die Schicht immer eine konstante Spannung  $U_{\text{schicht}}$  abgeschirmt wird. Dadurch hängt die Spannung, die nach der Feldabschirmung an dem ferroelektrischem Probenvolumen anliegt, von der angelegten Gesamtspannung  $U$ , also der gesamten Probendicke ab. Damit müsste das Ermüdungsverhalten von der Probendicke beeinflusst werden, was jedoch nicht beobachtet wurde.

Die zwei Annahmen stellen Grenzfälle dar und die realen Verhältnisse werden dazwischen liegen. Ist beispielsweise die Schicht ferroelektrisch und hat eine kleinere remanente Polarisation  $P_{r,\text{schicht}} < P_{r,\text{ferro}}$ , so ergeben sich höhere Werte für  $\varepsilon_{\text{schicht}}$  als in Tabelle 5.4.

## 5.2.2 Domänenklemmung

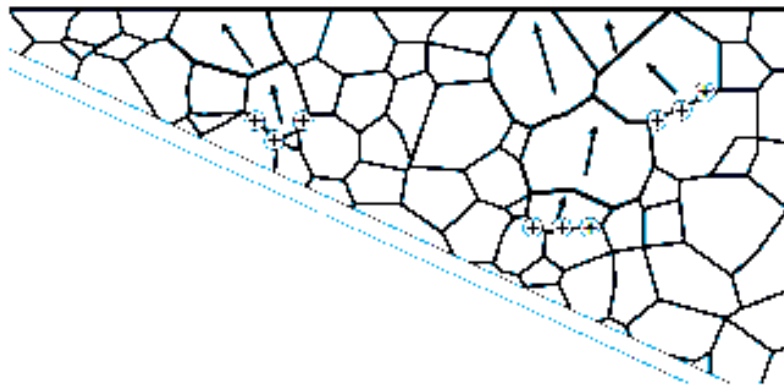
Entstehen keine Mikrorisse, die das angelegte Feld abschirmen können, wird die Domänenstruktur beim bipolaren Zyklieren ständig verändert und es entstehen zwischenzeitlich geladene Domänenwände. Entstehen sie nahe von geladenen Defekten im Material, so können diese die Domänenwände stabilisieren, so dass mit steigender Zyklenzahl der Anteil schaltender Domänen abnimmt und die Defekte Raumladungen im Material bilden. Das macht sich im Rückgang der schaltbaren Polarisation mit steigender Zyklenzahl bemerkbar. In diesem Fall entsteht keine Vorzugsorientierung der nicht mehr schaltenden Domänen und es entwickeln sich keine Asymmetrien oder Offsets in den ferroelektrischen Hysteresen. Die Domänenstabilisierung findet in der gesamten Probe statt, so dass die Probe homogen im Volumen ermüdet. Aus diesem Grund kann die Entwicklung von  $E_{\text{bias}}$ ,  $\pi$ ,  $\gamma_{S33}$  oder  $\gamma_{\varepsilon33}$  einen Hinweis darauf

geben, ob die Feldabschirmung durch eine Grenzflächenschicht oder die Domänenklemmung der dominante Ermüdungsmechanismus ist.

Die PFM-Bilder der Proben mit Ag-Elektroden und Silberpaste als Schutzschicht in unterschiedlichen Ermüdungszuständen (Abbildung 4.47) haben gezeigt, dass der Anteil an Domänen, die mit dem letzten Messzyklus nicht gepolt wurden oder zurückgeschaltet sind, nachdem kein Feld mehr an der Probe anlag, mit steigender Ermüdung zunimmt. In der unermüdeten Probe liegt dieser Anteil bei 11%. Dieser Wert entspricht ungefähr dem Unterschied zwischen der Sättigungspolarisation und der remanenten Polarisation, der aus der makroskopischen  $P(E)$ -Hysterese zu 17% bestimmt wurde. Dies ist der Anteil an Domänen, der immer zurückschaltet, wenn das elektrische Feld nicht mehr an der Probe anliegt. Der geringe Unterschied ist durch die unterschiedlichen Probenvolumina zu erklären, die von den verschiedenen Methoden erfasst werden. Mit steigender bipolarer Zyklenzahl werden mehr Raumladungen gebildet und dadurch mehr Domänen stabilisiert, die dann bei 2000 V/mm nicht mehr schalten. Das erklärt den Anteil an nicht gepolten Bereichen aus Abbildung 4.47 und den Rückgang von  $2P_r$ . Diese Domänen werden jedoch nur bis zu einer Feldstärke von 2000 V/mm festgehalten und können mit größeren Feldern an der AFM-Spitze geschaltet werden. Lokale irreversibel eingefrorene Polarisationsbereiche, wie sie in dünnen Filmen häufig nach Ermüdung beobachtet werden konnten, wurden nicht beobachtet. Diese Aussage deckt sich mit der Arbeit von Shvartsman et al. an PIC151-Proben mit kommerziell aufgebrachtten Silberelektroden [84]. Sie beobachteten eine Vorzugsorientierung der Domänen in einer Region 50  $\mu\text{m}$  unter den Elektroden. Jedoch konnten die jeweils beaufschlagten Bereiche durch Anlegen einer Spannung von +30 V oder -30 V vollständig geschaltet werden.

Charakteristisch für die homogen ermüdenden Proben ist die Entwicklung eines Rückschaltverhalten, welches während der PFM-Messungen in dickeren Probenbereichen festgestellt wurde. Ein erstes schematisches Model, um das Rückschalten zu erklären, ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass sich die Raumladungen nur an Korngrenzen bilden. Dies kann natürlich ebenso an Domänengrenzen im Korn oder an Poren passieren. Die Raumladungen bzw. die dadurch stabilisierten Domänen können auch die Ausrichtung von Domänen in benachbarten Körnern beeinflussen. Aus Abbildung 4.56 ist ersichtlich, dass lediglich die dunklen Bereiche zurückschalten, d.h. Domänen, deren Polarisationsvektoren aus der Probe heraus zeigen. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Raumladungen ein positives Vorzeichen haben müssen, wie es in Abbildung 5.10 dargestellt ist.

Bei einer positiven Raumladung richtet sich die Polarisierung so aus, dass der Polarisationsvektor von den Ladungen weg zeigt. Durch die Änderung der Polarisationsrichtung in der Domäne ändern sich die Vorzeichen der gebundenen Ladungsträger auf den Domänengrenzen, die so die Polarisationsrichtung benachbarter Domänen beeinflussen können. Es kommt zu einem kaskadierten Ausrichten der Polarisationsvektoren bis die Probenoberfläche erreicht ist (graue Bereiche in Abbildung 5.10). Die obersten Domänen können mit der AFM-Spitze immer noch geschaltet werden, jedoch werden die Domänen in die bevorzugte Richtung zurückschalten, die durch die darunter liegenden Domänen bestimmt ist, sobald keine Potentialdifferenz mehr anliegt. Mit steigender Probendicke besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass sich geladene Korngrenzen unterhalb des gescannten Bereichs befinden. Das erklärt die beobachtete Dickenabhängigkeit der zurückschaltenden Flächen.



**Abbildung 5.10:** Schematische Zeichnung einer keilförmigen Probe mit positiven Raumladungen an Korngrenzen im Material.

Ein möglicher zusätzlicher Beitrag zu den beobachteten dunklen Domänenbereichen kann auch aufgrund der Beobachtungen von Hong et al. erklärt werden [83]. Sie sahen vermehrt  $90^\circ$ -Domänen unter der Grenzfläche PZT/Luft, und erklärten dies mit der Notwendigkeit, die Stetigkeitsbedingung der dielektrischen Verschiebung auf dieser Grenzfläche zu erfüllen. Diese Domänen tauchten als dunkle Flächen im PFM-Phasenbild auf. Da in den in dieser Arbeit untersuchten Proben jedoch kaum  $90^\circ$ -Domänen beobachtet wurden, wird diese Möglichkeit nicht in Betracht gezogen. Auch die von Shvartsman et al. beobachteten verzerrten Domänen wurden nicht beobachtet [84].

Über die Natur der positiven Raumladungen konnte in dieser Arbeit nichts herausgefunden werden. Jedoch scheinen die intrinsischen Ladungsträger im Material eine



größere Rolle zu spielen als Ladungsträger, die von den Elektroden in das Material injiziert werden. Dies spiegelt sich in der Tatsache wieder, dass das gesputterte Elektrodenmaterial keinen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten hat. Es ist anzunehmen, dass bei einem identischen Ermüdungsverhalten auch das sich entwickelnde Rückschaltverhalten gleich ist. Dies konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden, weil PIC151-Proben mit Pt-Elektroden und der Silberpaste als Schutzschicht für die PFM-Messungen nicht zur Verfügung standen. PFM-Untersuchungen der Selten-Erd-dotierten Proben mit unterschiedlichen Dotierungen, also unterschiedlichen intrinsischen Defekten, wie sie in Kapitel 2.3 aufgeführt sind, sind nicht sinnvoll, weil es während der Ermüdung bei dieser Art Proben zu Feldabschirmung kommt, und die Proben im Volumen nicht ermüden, so dass sich auch keine Raumladungen aufbauen. Würde man die Proben so modifizieren, dass die Korngrenzen mechanisch stabiler sind, und Ermüdung wie bei den PIC151-Proben stattfinden kann, könnte man mehr über den Einfluss verschiedener geladener Defekte auf die Raumladungen herausfinden.

Ein weiterer Hinweis, dass bei den Proben, die homogen im Volumen ermüden und keine mechanische Degradation statt findet, Ladungsträger eine Rolle bei der bipolaren Ermüdung spielen, liefert die Stabilität der ermüdeten Materialparameter gegenüber hohen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen sind die Raumladungen, die die Domänenwände fixieren können beweglicher und verteilen sich, so dass die Hysteresen nach einer Temperaturbehandlung von 400 °C fast genau denen entsprechen, die vor der Ermüdung gemessen wurden (Abbildung 4.38). Eine Temperaturbehandlung ist also bei bipolar ermüdeten Proben eine empfehlenswerte Ausheilungsmethode. Jedoch muss dafür sicher gestellt sein, dass keine mechanische Degradation der Probe statt findet.

Mittels PFM wurden auch Proben mit unterschiedlichem Ermüdungsverhalten untersucht (Abbildung 4.51). Für die Probe (A) trifft das bisher Gesagte zu. Die Proben (B) und (C) wurden mit Pt besputtert und hatten den Silberleitlack als Schutzschicht. Wie schon erwähnt entstehen bei diesem Elektrodentyp Risse in der Elektrode, die zu mehr oder weniger geschädigten Bereichen unter den Elektroden führen. Dies erklärt das unterschiedliche Probenverhalten. Es ist anzunehmen, dass bei der Probe (C), die sehr schnell ermüdet, die Schädigung fast flächendeckend auftritt. Dadurch tritt massive Feldabschirmung auf und es entwickelt letztendlich kein Rückschaltverhalten. Bei der Probe (B), deren Ermüdungskurve zwischen denen der Proben (A) und (C) verläuft, tritt die Schädigung nicht flächendeckend unter den

Elektroden auf und im Probenvolumen findet auch die Bildung von Raumladungen statt, jedoch nicht im gleichen Ausmaß wie bei den Proben, bei denen es zu keiner Feldabschirmung kommt. Aus diesem Grund liegt auch der Anteil nicht gepolter Bereiche und der zurückschaltende Flächenanteil als Funktion der Probendicke dieser Probe zwischen den beiden anderen Proben (Abbildung 4.52 und 4.55). Ein Grund für das unterschiedliche Ermüdungsverhalten der Proben (A), (B) und (C) könnte das lokale Schaltverhalten sein, welches in Abbildung 4.53 gezeigt ist. Die Probe, die am stärksten ermüdet, zeigt die breiteste Verteilung von Koerzitivspannungen. Das bedeutet es werden für solch ein Schaltverhalten mehr Risse initiiert, weil benachbarte Körner bei leicht unterschiedlichen Spannungen schalten und es so zu hohen mechanischen Spannungen im Material kommt. In dieser Probe wurden auch viele Risse entlang von Korngrenzen beobachtet, was für andere Proben mit einer schmalen Verteilung von Koerzitivspannungen nicht der Fall war (Abbildung 4.57). Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Schaltverhalten von unermüdeten Proben mit gleichem Elektrodentyp (Proben (B) und (C)) ist ein unterschiedlich guter elektrischer Kontakt zwischen Elektrode und PZT. Dieser kann davon abhängen, unter welchen äußeren Bedingungen der Silberleitlack getrocknet ist. Bei unterschiedlichen Außentemperaturen oder Luftfechtigkeiten kann man sich vorstellen, dass der organische Binder in dem Lack unterschiedlich abdampft oder sich sogar von den Silberpartikeln trennt und eine Schicht bildet, die die angelegten Felder und die Schaltprozesse der Domänen beeinflusst.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen von unipolarer, sesquipolarer und bipolarer Ermüdung auf PZT Keramiken untersucht und Modelle zu ihrer Beschreibung und Erklärung erarbeitet. Im Fall der bipolaren Ermüdung wurden unterschiedliche Elektrodenmaterialien und Dotierungen untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss einer Gleichspannungsbelastung auf die Materialparameter gemessen.

Die Gleichfeldbelastung und die Ermüdung mit unipolaren elektrischen Feldern führen zur Entwicklung von asymmetrischen Dehnungs- und  $\epsilon_{33}$ -Hysteresen. Zusätzlich baut sich ein Offsetfeld in Richtung des Zyklerfeldes und eine positive Offsetpolarisation in den Proben auf. Gleichzeitig ändert sich die schaltbare Polarisation kaum. Diese Veränderungen wurden mittels eines Mechanismus der Trennung von mobilen Ladungsträgern im Material durch das depolarisierende Feld innerhalb der Körner erklärt, welches entgegengesetzt zu dem von außen angelegten Feld ausgerichtet ist. Für die Veränderungen der ferroelektrischen Hysterese spielt nur die Zeit des effektiv während der Ermüdung an der Probe anliegenden elektrischen Feldes eine Rolle. Die Asymmetrien und Offsets können mit bipolaren Messzyklen deutlich verringert werden, wobei das Offsetfeld und die Offsetpolarisation bereits nach dem ersten bipolaren Messzyklus fast vollständig eliminiert werden. Dies zeigt, dass die getrennten Ladungsträger mobil sind und nicht zum Beispiel an geladenen Domänenwänden festgehalten werden und dass die Änderung der Domänenstruktur einen großen Einfluss haben.

Bei der bipolaren Ermüdung treten mehrere Ermüdungsmechanismen gleichzeitig auf. Ist der elektrische Kontakt zwischen Probe und Elektrode inhomogen oder sind die Korngrenzen mechanische Schwachpunkte (Mikrorissbildung), so tritt eine Veränderung der Probe in Bereichen nahe den Elektroden auf. Diese Bereiche heben sich farblich vom übrigen Probenvolumen ab, und die Mikrostruktur erscheint auf-

geschmolzen. Als Ursache hierfür wird die Zersetzung der Probe bzw. die Bildung von PbO durch elektrische Überschläge und Temperaturerhöhungen in der Probe angenommen. Tritt diese Zersetzung flächig unter den Elektroden auf, so wird das von außen angelegte Feld zum Messen der Hysteresen abgeschirmt, und die Proben erscheinen stark ermüdet. Entfernt man den geschädigten Bereich unter den Elektroden, so können die unermüdeten Materialparameter teilweise zurück erhalten werden. Bei einem guten elektrischen Kontakt und keiner oder wenig Mikrorissbildung ermüden die Proben homogen im Volumen, und es entstehen durch die Ermüdung Raumladungen, die Einfluss auf die Polarisationsorientierung haben und Domänen bei den angelegten Feldern festhalten können. PFM-Messungen zeigen, dass es sich hierbei um positive Raumladungen handelt.

Die mechanische Stabilität der Elektrode hat einen größeren Einfluss auf das Ermüdungsverhalten als das Elektrodenmaterial selbst. Die Stabilität der Elektroden konnte mittels einer eingebrannten Silberpaste verbessert werden, so dass dünn gesputterte Elektroden keine Risse bilden und es nicht zu inhomogenen Feldverteilungen und so zu Mikrorissbildung kommt. Der Einfluss der Dotierung auf die Ermüdung in einem Material, in welchem leicht Mikrorisse erzeugt werden können, ist durch den Einfluss der Dotierung auf die Korngröße zurückzuführen. Mit steigender Korngröße können leichter Mikrorisse initiiert werden.

Einen weiteren Einfluss auf die bipolare Ermüdung hat das mittels PFM-Messungen bestimmte lokale Schaltverhalten der Probe, welches auch durch die bipolare Ermüdung nicht verändert wird. Ist die Verteilung der Koerzitivspannungen schmal, so ermüdet die Probe weniger als bei einer breiten Verteilung. Bei letzterer treten mehr mechanische Spannungen zwischen Körnern auf, weil die Schaltspannungen von benachbarten Körnern unterschiedlich sein können.

Die sesquipolare Ermüdung führt zu ähnlichen Veränderungen der Materialparameter wie die unipolare Ermüdung oder die Gleichfeldbelastung, jedoch tritt ein Übergang zu bipolaren Ermüdungsmechanismen ein, wenn die negativen Felder  $E_{min}$  so groß sind, dass signifikante Anteile der Probe in positive und negative Feldrichtung geschaltet werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, Marietta, OH, 1971.
- [2] A. S. Sonin and B. A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie Verlag, Berlin, 1974.
- [3] Yuhuan Xu. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.
- [4] Kenji Uchino. *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Kluwer Academic Publ., Boston, Dordrecht, London, 1997.
- [5] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [6] V. Ya. Shur. Fast polarization reversal process: Evolution of ferroelectric domain structure in thin films. In *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor, Eds., *Ferroelectricity and Related Phenomena, Vol. 10*, Gordon and Breach, Amsterdam, pages 153–192, 1996.
- [7] U. Robels and G. Arlt. Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. *J. Appl. Phys.*, 73:3454–3460, 1993.
- [8] M. V. Raymond and D. M. Smyth. Defect chemistry and transport properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ . *Integrated Ferroelectrics*, 4:145–154, 1994.
- [9] V. V. Prisedsky, V. I. Shishkovsky, and V. V. Klimov. High-temperature electrical conductivity and point defects in lead zirconate-titanate. *Ferroelectrics*, 17:465–468, 1978.

- [10] W. L. Warren, B. A. Tuttle, P. J. McWhorter, F. C. Hong, and E. H. Poindexter. Identification of paramagnetic  $\text{Pb}^{+3}$  defects in lead zirconate titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 62:482–484, 1993.
- [11] J. Robertson, W. L. Warren, B. A. Tuttle, D. Dimos, and D. M. Smyth. Shallow  $\text{Pb}^{3+}$  hole traps in lead zirconate titanate ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 63:1519–1521, 1993.
- [12] J. Robertson, W. L. Warren, and B. A. Tuttle. Band structure and shallow hole traps in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 77:3975–3979, 1995.
- [13] T. Kala. Electronic properties of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  solid solutions. *Phase Transitions*, 36:65–88, 1991.
- [14] S.-E. Park and T. R. Shrout. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers. *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectric and Freq. Cont.*, 44:1140–1147, 1997.
- [15] M. Takahashi. Space charge effect in lead zirconate ceramics caused by the addition of impurities. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9:1236–1246, 1970.
- [16] M. Takahashi. Electrical resistivity of lead zirconate titanate ceramics containing impurities. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10:643–651, 1971.
- [17] A. Hagimura and K. Uchino. Impurity doping effect on electrostrictive properties of  $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ . *Ferroelectrics*, 93:373–378, 1989.
- [18] M. J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss, and D. C. Lupascu. Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics. *Acta Mater.*, 49:1301–1310, 2001.
- [19] J.-H. Koh, S.-J. Jeong, M.-S. Ha, and J.-S. Song. Dielectric and piezoelectric response of lead zirconate-lead titanate at high electric and mechanical loads in terms of non- $180^\circ$  domain wall motion. *Appl. Phys.*, 90:5278–5286, 2001.
- [20] D. C. Lupascu and J. Rödel. Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials. *Adv. Eng. Mater.*, 7:882–898, 2005.
- [21] C. Verdier, D. C. Lupascu, and J. Rödel. Unipolar fatigue of ferroelectric lead zirconate titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23:1409–1415, 2003.
- [22] J. Nuffer, D. C. Lupascu, and J. Rödel. Damage evolution in ferroelectric PZT induced by bipolar electric cycling. *Acta Mater.*, 48:3783–3794, 2000.

- [23] Donny Wang, Y. Fotinich, and G. P. Carman. Influence of temperature on the electromechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 83:5342–5350, 1998.
- [24] L. Li and N. Zhang. Study of electrical fatigue of ferroelectric ceramics. *Key Eng. Mater.*, 247:365–370, 2003.
- [25] N. Zhang, L. Li, and Z. Gui. Frequency dependence of ferroelectric fatigue in PLZT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21:677–681, 2001.
- [26] M. Grossmann, D. Bolten, O. Lohse, U. Boettger, R. Waser, and S. Tiedke. Correlation between switching and fatigue in  $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 77:1894–1896, 2000.
- [27] E. L. Colla, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, and N. Setter. Discrimination between bulk and interface scenarios for the suppression of the switchable polarization (fatigue) in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films capacitors with Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 72:2478–2480, 1998.
- [28] Q. Y. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross. Effect of composition and temperature on electric fatigue of La-doped lead zirconate titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 75:7433–7443, 1994.
- [29] M. H. Lente and J. A. Eiras. Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT ceramics during polarization reorientation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:5939–5950, 2000.
- [30] J. Nuffer, D. C. Lupascu, and J. Rödel. Stability of pinning centers in fatigued lead-zirconate-titanate. *J. Appl. Phys.*, 80:1049–1051, 2002.
- [31] Q. Jiang and L. E. Cross. Effect of porosity on electrical fatigue behavior in PLZT and PZT ceramics. *J. Mater. Sci.*, 28:4536–4543, 1993.
- [32] Q. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross. Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics. *Acta Metall. Mater.*, 42:3687–3694, 1994.
- [33] A. Levstik, V. Bobnar, Z. Kudnjak, C. Filipic, and M. Kosec. The correlation between fatigue and material constants of PLZT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:1233–1236, 1999.

- [34] L. Liu, S. Sun, and P. A. Fuierer. Improvement of fatigue resistance in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  type ceramics by composition modification. *Ferroelectrics*, 154:159–164, 1994.
- [35] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo. Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin-film capacitors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:3996–4002, 1994.
- [36] Xiaofeng Du and I-Wei Chen. Model experiments on fatigue of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1923–1925, 1998.
- [37] D. B. Fraser and J. R. Maldonado. Improved aging and switching of lead zirconate-titanate ceramics with indium electrodes. *J. Appl. Phys.*, 41:2172–2176, 1970.
- [38] Q. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross. Effects of electrodes and electroding methods on fatigue behavior in ferroelectric materials. *Ferroelectrics*, 154:119–124, 1994.
- [39] W. Y. Pan, C. Q. Dam, Q. M. Zhang, and L. E. Cross. Large displacement transducers based on electric field forced phase transitions in the tetragonal  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Ti,Zr,Sn})\text{O}_3$  family of ceramics. *J. Appl. Phys.*, 66:6014–6023, 1989.
- [40] Q. Y. Jiang, W. Cao, and L. E. Cross. Electric fatigue initiated by surface contamination in high polarization ceramics. In *IEEE Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pages 107–110, 1992.
- [41] P. Gerber, A. Roelofs, C. Kügeler, U. Böttger, and R. Waser. Effects of the top-electrode size on the piezoelectric properties ( $d_{33}$  and  $s$ ) of lead zirconate titanate thin films. *J. Appl. Phys.*, 96:2800–2804, 2004.
- [42] J. Nuffer, D. C. Lupascu, and J. Rödel. Microcrack clouds in fatigued electrostrictive 9.5/65/35 PLZT. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21:1421–1423, 2000.
- [43] M. H. Lente, A. Picinin, J. P. Rino, and J. A. Eiras.  $90^\circ$  domain wall relaxation and frequency dependence of the coercive field in the ferroelectric switching process. *J. Appl. Phys.*, 95:2646–2653, 2004.
- [44] S. Priya, H. W. Kim, J. Ryu, and K. Uchino. Fractal cluster modeling of the fatigue behavior of lead zirconate titanate. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1625–1627, 2002.



- [45] N. Zhang, L. Li, and Z. Gui. Improvement of electric fatigue in PLZT ferroelectric capacitors due to zirconia incorporation. *Mater. Chem. Phys.*, 72:5–10, 2001.
- [46] A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla, and N. Setter. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features. *J. Appl. Phys.*, 90:1387–1402, 2001.
- [47] V. Ya. Shur, E. L. Rumyantsev, E. V. Nikolaeva, and E. I. Shishkin. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 77:3636–3638, 2000.
- [48] D. C. Lupascu, S. Fedosov, C. Verdier, J. Rödel, and H. von Seggern. Stretched exponential relaxation in perovskite ferroelectrics after cyclic loading. *J. Appl. Phys.*, 95:1386–1390, 2004.
- [49] C. Verdier, D. C. Lupascu, H. von Seggern, and J. Rödel. Effect of thermal annealing on switching dynamics of fatigued bulk lead zirconate titanate. *J. Appl. Phys.*, 85:3211–3213, 2004.
- [50] D. M. Smyth. Ionic transport in ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 151:115–124, 1994.
- [51] In-K. Yoo and S. B. Desu. Mechanism of fatigue in ferroelectric thin films. *phys. stat. sol. (a)*, 133:565–573, 1992.
- [52] M. Brazier, S. Mansour, and M. McElfresh. Ferroelectric fatigue of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films measured in atmospheres of varying oxygen concentration. *Appl. Phys. Lett.*, 74:4032–4033, 1999.
- [53] G. Le Rhun, G. Poullain, and R. Bouregba. A model for fatigue in ferroelectric thin films based on trapping of carriers at interfacial states. *J. Appl. Phys.*, 96:3876–3882, 2004.
- [54] M. Tajiri and H. Nozawa. New fatigue model based on thermionic field emission mechanism. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:5590–5594, 2001.
- [55] W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, R. W. Schwartz, P. J. Clews, and D. C. McIntyre. Polarization suppression in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films. *J. Appl. Phys.*, 77:6695–6701, 1995.

- [56] B.J. Rodriguez, A. Gruverman, A. I. Kingon, R. J. Nemanich, and J. S. Cross. Investigation of the mechanism of polarization switching in ferroelectric capacitors by three-dimensional piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. A*, 80:99–103, 2005.
- [57] J. S. Liu, S. R. Zhang, L. S. Dai, and Y. Yuan. Domain evolution in ferroelectric thin films during fatigue process. *J. Appl. Phys.*, 97:104102, 2005.
- [58] E. L. Colla, I. Stolichnov, P. E. Bradely, and N. Setter. Direct observation of inversely polarized frozen nanodomains in fatigued ferroelectric memory capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1604–1606, 2003.
- [59] C. Brennan. Model of ferroelectric fatigue due to defect/domain interactions. *Ferroelectrics*, 150:199–208, 1993.
- [60] J. F. Scott and M. Dawber. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 76:3801–3803, 2000.
- [61] M. Dawber and J. Scott. A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 76:1060–1062, 2000.
- [62] G. Arlt and H. Neumann. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence. *Ferroelectrics*, 87:109–120, 1988.
- [63] R. Lohkämper, H. Neumann, and G. Arlt. Internal bias in acceptor-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics: Numerical evaluation of increase and decrease. *J. Appl. Phys.*, 68:4220–4224, 1990.
- [64] D. C. Lupascu, Y. A. Genenko, and N. Balke. Aging in ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89:224–229, 2006.
- [65] S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rodgers, and P. V. Dressendorf. Device modeling of ferroelectric capacitors. *J. Appl. Phys.*, 68:6463–6471, 1990.
- [66] A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter. Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters. *J. Appl. Phys.*, 78:2623–2630, 1995.
- [67] P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven. Ferroelectric properties and fatigue of PbZr<sub>0.51</sub>Ti<sub>0.49</sub>O<sub>3</sub> thin films of varying thickness: Blocking layer model. *J. Appl. Phys.*, 76:2405–2413, 1994.

- [68] A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk. Ferroelectric phase transition in films with depletion charge. *Phys. Rev. B*, 61:15042–15050, 2000.
- [69] J. J. Lee, C. L. Thio, and S. B. Desu. Electrode contacts on ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  and  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films and their influence on fatigue properties. *J. Appl. Phys.*, 78:5073–5077, 1995.
- [70] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo. Characteristic change due to polarization fatigue of sol-gel ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin-film capacitors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:5281–5286, 1994.
- [71] E. L. Colla, A. L. Kholkin, D. Taylor, A. K. Tagantsev, K. G. Brooks, and N. Setter. Characterisation of the fatigued state of ferroelectric PZT thin-film capacitors. *Microelectronic Engin.*, 29:145–148, 1995.
- [72] E. L. Colla, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, and A. L. Kholkin. Fatigued state of Pt-{PZT}-PT system. *Integrated Ferroelectrics*, 18:19–28, 1997.
- [73] Y. Zhang, D.C. Lupascu, E. Aulbach, I. Baturin, A. Bell, and J. Rödel. Heterogeneity of fatigue in bulk lead zirconate titanate. *Acta Mater.*, 53:2203–2213, 2005.
- [74] E. C. Subbarao, V. Srikanth, W. Cao, and L. E. Cross. Domain switching and microcracking during poling of lead zirconate titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 145:271–281, 1993.
- [75] H. T. Chung, B. C. Shin, and H. G. Kim. Grain-size dependence of electrically induced microcracking in ferroelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72:327–329, 1989.
- [76] H. T. Chung and H. G. Kim. Characteristics of domain in tetragonal phase PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 76:327–333, 1987.
- [77] B-C. Shin and H-G. Kim. Partial discharge, microcracking and breakdown in  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Ferroelectrics*, 77:161–166, 1988.
- [78] K. Nejezchleb, F. Kroupa, M. Boudys, and J. Zelenka. Poling process, microcracks, and mechanical quality of PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 81:339–342, 1988.
- [79] D. C. Lupascu, J. Nuffer, and J. Rödel. Role of crack formation in the electric fatigue behavior of ferroelectric PZT ceramics. In *SPIE Smart Struct. and*

- Mater. 2000: Active Materials: Behavior and Mechanics*, C. S. Lynch, Ed., volume 3992, pages 209–216, 2000.
- [80] G. A. Schneider, F. Felten, and R. M. McMeeking. The electrical potential difference across cracks in PZT measured by Kelvin probe microscopy and the implications of fracture. *Acta. Mater.*, 51:2235–2241, 2003.
- [81] D. Wang and G. P. Carman. Combined electrical and mechanical fatigue of piezoelectric ceramics undergoing polarization switching for large displacement actuation. In *SPIE Smart Struct. and Mater. 1998: Smart Structures and Integrated Systems*, M. E. Regellbrugge, Ed., pages 210–221, 1998.
- [82] Y. Zhang, D. C. Lupascu, N. Balke, and J. Rödel. Near electrode fatigue in lead zirconate titanate ceramics. *J. Phys. IV*, 128:97–103, 2005.
- [83] S. Hong, B. Ecabart, E. L. Coll, and N. Setter. Three-dimensional ferroelectric domain imaging of bulk  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  by atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2382–2384, 2004.
- [84] V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, C. Verdier, and D. C. Lupascu. Fatigue-induced evolution of domain structure in ferroelectric lead zirconate titanate ceramics investigated by piezoresponse force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 98:094109, 2005.
- [85] D. Lupascu. Piezoelektrischer Aktor und Verfahren zu seiner Herstellung. *German Patent*, 19814697, 1999.
- [86] S. R. Winzer, N. Shankar, and A. P. Ritter. Designing cofired multilayer electrostrictive actuators for reliability. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72:2246–2257, 1989.
- [87] K. Lubitz, C. Schuh, T. Steinkopff, and A. Wolff. Material aspects for reliability and life time of PZT multilayer actuators. In *Piezoelectric Materials for the End User*, 2002.
- [88] J.-H. Koh, S.-J. Jeong, M.-S. Ha, and J.-S. Song. Degradation and cracking behavior of  $0.2(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0.8(\text{PbZr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525}\text{O}_3)$  multilayer ceramic actuators. *Sens. Actuators A*, 112:232–236, 2004.
- [89] J. Thongrueng, T. Tsuchiya, and K. Nagata. Lifetime and degradation mechanism of multilayer ceramic actuator. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:5306–5310, 1998.

- [90] W. Pan, C. F. Yue, and O. Tsyali. Fatigue of ferroelectric polarization and the electric field induced strain in lead lanthanum zirconate titanate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75:1534–1540, 1992.
- [91] C. Verdier, D. C. Lupascu, and J. Rödel. Stability of defects in lead-zirconate-titanate after unipolar fatigue. *Appl. Phys. Lett.*, 81:2596–2599, 2002.
- [92] A. L. Kholkin, E. K. Akdogan, A. Safari, P.-F. Chauvy, and N. Setter. Characterization of the effective electrostriction coefficients in ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.*, 89:8066–8073, 2001.
- [93] A. T. Bartic, D. J. Wouters, and H. E. Maes. Preisach model for the simulation of ferroelectric capacitors. *J. Appl. Phys.*, 89:3420–3425, 2001.
- [94] G. Robert, D. Damjanovic, and N. Setter. Preisach modeling of piezoelectric nonlinearity in ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 89:5067–5074, 2001.
- [95] V. Meyer, J.-M. Sallese, P. Fazan, D. Bard, and F. Pecheux. Modelling the polarization in ferroelectric materials: a novel analytical approach. *Solid-State Electron.*, 47:1479–1486, 2003.
- [96] L. Eng. Nanoscale domain engineering and characterization of ferroelectric domains. *Nanotechnology*, 10:405–411, 1999.
- [97] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim, and K. No. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.*, 89:1377–1386, 2001.
- [98] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, and D. Hesse. Piezoresponse scanning force microscopy: what quantitative information can we really get out of piezoresponse measurement on ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 44:113–124, 2002.
- [99] M. Alexe and A. Gruverman. *Nanoscale characterisation of ferroelectric materials*. Springer, Berlin, 2004.
- [100] S. V. Kalinin, R. Shao, and D. A. Bonnell. Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88:1077–1098, 2005.
- [101] X. M. Lu, F. Schlaphof, S. Grafström, C. Loppacher, L. M. Eng, G. Suchanek, and G. Gerlach. Scanning force microscopy investigation of the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3/\text{Pt}$  interface. *Appl. Phys. Lett.*, 81:3215–3217, 2002.

- [102] Z. Wang, J. E. Blendell, G. S. White, and Q. Jiang. Atomic force microscope observations of domains in fine-grained bulk lead zirconate titanate ceramics. *Smart Mater. Struct.*, 12:217–222, 2003.
- [103] A. Rüdiger. *Private Mitteilung*.
- [104] F. Peter, A. Rüdiger, R. Waser, K. Szot, and B. Reichenberg. Comparison of in-plane and out-of-plane optical amplification in AFM measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 76:046101, 2005.
- [105] J. Woo, S. Hong, N. Setter, H. Shin, J.-U. Jeon, Y. E. Pak, and K. No. Quantitative analysis of the bit size dependence on the pulse width and pulse voltage in ferroelectric memory devices using atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19:818–824, 2001.
- [106] S. V. Kalinin, E. Karapetian, and M. Kachanov. Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy. *Phys. Rev. B*, 70:184101, 2004.
- [107] H. Kungl. *Private Mitteilung*.
- [108] M. Selten, G. A. Schneider, V. Knoblauch, and R. M. McMeeking. On the evolution of the linear material properties of PZT during loading history - an experimental study. *Int. J. Solid Struct.*, 42:3953–3966, 2005.
- [109] H.-J. Hagemann. *Akzeptorionen in BaTiO<sub>3</sub> und SrTiO<sub>3</sub> und ihre Auswirkung auf die Eigenschaften von Titanatkeramiken*. Dissertation, Aachen University of Technology, Germany, 1980.
- [110] V. Y. Shur. *Nucleation theory and applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [111] X. Lou, X. Hu, M. Zhang, F. D. Morrison, S. A. T. Redfern, and J. F. Scott. Phase separation in lead zirconate titanate and bismuth titanate during electrical shorting and fatigue. *J. Appl. Phys.*, 99:044101, 2006.
- [112] S. G. Yousef, J. Rödel, E. R. Fuller, A. Zimmermann, and B. S. El-Dasher. Microcrack evolution in alumina ceramics: Experiment and simulation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88:2809–2816, 2005.

# Lebenslauf

## Ausbildung

<b>Einhardschule</b> , Seligenstadt	(7/90 - 5/98)
<b>Technische Universität Darmstadt</b>	(10/98 - 2/07)
Diplom, Materialwissenschaft	(5/03)
Promotion, Materialwissenschaft	(7/06)

## Berufliche Tätigkeiten

<b>Technische Universität Darmstadt</b> , Wissenschaftlicher Mitarbeiter	(6/03 - 2/07)
<b>North Carolina State University</b> , Forschungsaufenthalt	(4/05 - 7/05)
<b>Technische Universität Darmstadt</b> , Studentische Hilfskraft	(11/99 - 10/02)
<b>OMG AG &amp; Co. KG</b> , Industriepraktikum	(8/01 - 10/01)

## Veröffentlichungen

Y. Zhang, D. C. Lupascu, N. Balke, J. Rödel, "Near electrode fatigue in lead zirconate titanate ceramics", *J. Phys. IV* 128, 97-103 (2005).

T. Granzow, N. Balke, D. C. Lupascu, J. Rödel, "Evolution of a stable polarization state in lead zirconate titanate ceramics by repeated partial switching", *Appl. Phys. Lett.* 87, 212901 (2005).

D. C. Lupascu, Y. A. Genenko, N. Balke, "Aging in ferroelectrics", *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 224-9 (2006).

N. Balke, D. C. Lupascu, T. Blair, A. Gruverman, "Thickness profiles through fatigued bulk lead zirconate titanate", *J. Appl. Phys.* angenommen

N. Balke, D. C. Lupascu, T. Granzow, J. Roedel, "Fatigue of lead zirconate titanate ceramics I: unipolar and DC loading", *J. Am. Ceram. Soc.* eingereicht

N. Balke, D. C. Lupascu, T. Granzow, J. Roedel, "Fatigue of lead zirconate titanate ceramics II: sesquipolar loading", *J. Am. Ceram. Soc.* eingereicht

## Vorträge

Y. Genenko, N. Balke, D. C. Lupascu, H. Rauh, "Ferroelectric aging by drift of charge carriers", Electroceramics IX, Cherbourg, France, 2004

N. Balke, T. Granzow, D. C. Lupascu, J. Roedel, "Unipolar and sesquipolar fatigue in PZT ceramics", 109th Annual Meeting, Exposition, & Technology Fair, Baltimore, USA, 2005

N. Balke, T. Granzow, D. C. Lupascu, J. Roedel, "Offset development during electrical fatigue in PZT ceramics", 11th International Meeting on Ferroelectricity, Foz du Iguazu, Brasil, 2005

N. Balke, T. Blair, A. Gruverman, D. C. Lupascu, "Piezoresponse force microscopy (PFM) studies of fatigue effect in PZT ceramics", Electroceramics X, Toledo, Spain, 2006

N. Balke, T. Granzow, D. C. Lupascu, J. Roedel, "Charge carrier separation under DC fields in PZT ceramics", 15th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, Sunset Beach, USA, 2006



# Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Von mir wurde weder an der Technischen Universität Darmstadt noch an einer anderen Hochschule ein Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 06. Juni 2006

Nina Balke