

Domäneneffekte in ferroelektrischen PZT-Keramiken

Zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Ulrich J. Sutter

aus Landau i. d. Pfalz

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 2005

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel

Sutter, Ulrich J.:

Domäneneffekte in ferroelektrischen PZT-Keramiken

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005.

*Diese Arbeit ist sowohl Heike & Elisa als auch meinen Eltern gewidmet,
ohne die Alles nichts wäre.*

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Ferroelektrika	3
2.1 Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität	3
2.2 Symmetrieeigenschaften	6
2.3 Thermodynamik der Ferroelektrika	8
2.4 Größeneffekte in Ferroelektrika	12
2.4.1 Partikelgrößeneffekte	12
2.4.2 Korngrößeneffekte in ferroelektrischen Filmen und Keramiken	13
2.5 Bleizirkonat-titanat (PZT)	17
2.5.1 Kristallstruktur und Phasendiagramm	17
2.5.2 Feldabhängige Effekte	19
3 Herstellung der PZT-Keramiken und Gefügecharakterisie- rung	25
3.1 Probenherstellung	25
3.2 Probencharakterisierung	27
3.2.1 Gefügeuntersuchungen mittels REM	27
3.2.2 Elektrische Großsignal-Messungen	30
3.2.3 XRD	32

4	Untersuchung der integralen Domänenantwort: Temperaturabhängige Messungen der dielektrischen Eigenschaften im Kleinsignalebereich	37
4.1	Grundlagen der Impedanzanalyse	37
4.2	Aufbau eines Kryo-Messstandes	38
4.3	Durchführung der Messungen	40
4.4	Experimentelle Ergebnisse	41
4.4.1	Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften der Proben	41
4.5	Diskussion	49
4.5.1	Separation von intrinsischem und extrinsischem Effekt	50
4.5.2	Einfluss der Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften	53
4.5.3	Einfluss der Korngröße	57
4.6	Resümee	58
5	Rasterkraftmikroskopische Untersuchung ferroelektrischer Domänen	61
5.1	Ferroelektrische Domänen	61
5.2	Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie	64
5.2.1	Funktionsprinzip	65
5.2.2	Spitze-Probe-Wechselwirkungen	67
5.3	Aufbau eines spannungsmodulierten AFMs	72
5.3.1	Messeinheit	72
5.3.2	Steuer- und Kontrolleinheit	73
5.4	Detektion ferroelektrischer Domänen: PFM	74
5.5	Experimentelle Ergebnisse	77
5.5.1	Abbildung ferroelektrischer Domänen in feinkörnigen PZT-Keramiken	78
5.5.2	SPS-Probe	81
5.6	Diskussion	82
5.6.1	Interpretation und Rekonstruktion der Domänenstruktur	82

5.6.2	Domänenübergänge	86
5.6.3	Korngrößeneffekte	90
5.7	Resümee	95
6	Ferroelektrisches Domänenumklappen	97
6.1	Domänenumklapp-Prozesse	97
6.1.1	Umklappkriterien	98
6.2	Beschreibung des AFM-Experiments	99
6.3	Mikroskopische Beobachtung des Polungsprozesses	102
6.4	Diskussion	105
6.4.1	Topographieänderung durch Polungsprozess	105
6.4.2	Mikrostrukturelle Veränderungen während des Polungs- prozesses	107
6.4.3	Vergleich AFM-Experiment-FEM-Simulation	108
6.4.4	Modell zur qualitativen Bestimmung von umgeklapp- ten Domänen aus AFM-Messungen	109
6.5	Resümee	118
7	Zusammenfassung	121
8	Anhang	125
8.1	Tensorkomponenten	125
8.2	Euler-Matrix	126
8.3	Euler-Winkel	126
	Literaturverzeichnis	129

Symbolverzeichnis

A	Probenfläche
A	Hamaker-Konstante
A, B, C	Domänenwandorientierungen
A	Euler-Matrix
$A_{x,z}$	Piezoresponse-Amplitudensignal der x- bzw. z-Richtung
$\langle A \rangle$	Erwartungswert von A
Å	Angström (10^{-10} m)
ac	Wechselstrom
a-Domänen	In-plane Domänen
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
Al_2O_3	Aluminiumoxid
α_{ij}	Tensor der thermischen Ausdehnung
B, C, D	Dreh-Matrizen
BT	Bariumtitanat
C	Curie-Konstante / Kapazität
C	Koeffizient des Atom-Atom-Paarpotentials
CIP	Kaltisostatisches Pressen
CCU	Kontrolleinheit
c-AFM	AFM im Kontakt-Modus
c-Domänen	Out-of-plane Domänen
c/a	Quotient aus den Gitterkonstanten a und c
χ_{ij}	elektrischer Suszeptibilitätstensor
d	Domänengröße
d_h	hydrostatischer piezoelektrischer Koeffizient
D_i	i-te Komponente der dielektrischen Verschiebung
d_{ijk}	piezoelektrischer Tensor
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Netzebene

DSC	differentielle Kalorimetrie
dU	totales Differential nach U
DW	Domänenwand
DWB	Domänenwandbreite
∂	partielle Ableitung
δ_{ij}	Kronecker-Symbol
E_c	Koerzitivfeldstärke
E_i	i-te Komponente der elektrischen Feldstärke
EZ	Elementarzelle
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_{extr}	extrinsischer Anteil an ϵ
ϵ_{intr}	intrinsischer Anteil an ϵ
ϵ_{ij}^r	relative Dielektrizitätskonstante eines Materials
ϵ_0	elektrische Feldkonstante des Vakuums
f	Orientierungsverteilungsdichte
F	Kraft
f_{ac}	Frequenz der angelegten Wechselspannung
f_p^{180}	Orientierungsverteilungsdichte eines Polungsvorgangs für 180°-Domänenreorientierungen
f_p^{90}	Orientierungsverteilungsdichte eines Polungsvorgangs für 90°-Domänenreorientierungen
f_{Scan}	Scanfrequenz
f_0	isotrope Orientierungsverteilungsdichte
F_M	ferroelektrisch-monokline Phase
F_R	ferroelektrisch-rhomboedrische Phase
F_T	ferroelektrisch-tetragonale Phase
FEM	Finite-Elemente-Methode
FeRAM	ferroelektrischer Speicher
g	Korngröße
G	freie Enthalpie (Gibbsches Potential)
g_i	temperaturabhängige Entwicklungs-Koeffizienten i-ter Ordnung
$\langle g \rangle$	mittlere Korngröße
$g(\mathbf{x})$	Dichte der Energiefreisetzungsrates Γ
γ	Oberflächenenergie
Γ	Energiefreisetzungsrates

h	Stunde
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
HR-XRD	hochauflösende Röntgenbeugung
H_{A_z}	relative Häufigkeit der A_z -Amplitude
H ₂ O	Wasser
IS	Impedanz-Spektroskopie
LFM	Lateralkraftmikroskopie
LGD	Landau-Ginzburg-Devonshire
MPa	Mega Pascal
MPB	morphotrope Phasengrenze
MOSFET	Metalloxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
n	Exponent
NFM	Normalkraftmikroskopie
n-D	Neutronenstreuung
nc-AFM	AFM im non-contact Modus
OVD	Orientierungsverteilungsdichte
ω	Kreisfrequenz
P_c	paraelektrisch-kubische Phase
p_i	i-te Komponente des pyroelektrischen Vektors
P_i	i-te Komponente der elektrischen Polarisation
P_r	remanente elektrische Polarisation
P_s	spontane elektrische Polarisation
P_{sat}	Sättigungspolarisation
$P_{x,z}$	Piezoresponse-Phasensignal der x- bzw. z-Richtung
PFM	spannungsmodulierte Rasterkraftmikroskopie bzw. Piezoresponse-Modus
PZT	Bleizirkonat-titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)
ϕ	Meniskuswinkel
φ	Phasenwinkel
φ, ψ, θ	Euler-Winkel
Π	potentielle Energie eines piezoelektrischen Körpers
Q_{ijkl}	elektrostriktiver Tensor

R	Spitzenradius
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ρ_s	Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen der Messspitze
ρ_p	Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen des Probenmaterials
s	Spitze-Probe-Abstand
S	Labor-System
S	Entropie
s_{ijkl}	Tensor der elastischen Steifigkeit
S_r	remanente Dehnung
S_s	spontane Deformation
S'	Korn-System
SiC	Siliziumcarbid
SPM	Rastersondenmikroskopie
SPS	spezielles Sinterverfahren (S park P lasma S intering)
STM	Rastertunnelmikroskopie
σ	Domänenwandenergiedichte
$\sigma(\mathbf{x})$	Spannungstensor
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
T_f	Endtemperatur
T_s	Sinter-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$\tan\delta$	Verlustwinkel
θ	Beugungswinkel / Kontaktwinkel
θ_c	kritischer Winkel
U	innere Energie
U_{ac}	Wechselspannung
U_c	kritische Energie eines Umklappvorgangs
UHV	Ultra-Hochvakuum
U/min.	Umdrehungen pro Minute
vdW	van der Waals
x	mol-Anteil in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
x_{ij}	mechanischer Dehnungstensor
X_{ij}	mechanischer Spannungstensor

XRD	Röntgenbeugung
z	Messspitze-Probe-Abstand
\hat{Z}	Impedanz
Z'	Realteil von Z
Z''	Imaginärteil von Z

Kapitel 1

Einleitung

Im Zuge fortschreitender Miniaturisierungsprozesse in der Elektronik und Mikrosystemtechnik, in denen ferroelektrische Materialien als Kondensatoren [1, 2], Feldeffekt-Transistoren und nichtflüchtige Speicher [3, 4] sowie als Aktoren und Sensoren [5, 6] schon vielfältige Verwendung finden, ist es unerlässlich, Größeneffekte bzw. Korngrößeneffekte zu studieren und aufzuklären. Ein Hauptinteresse bei diesen Untersuchungen liegt dabei auf dünnen ferroelektrischen Filmen [7] bzw. polykristallinen keramischen Materialien [8], die aufgrund ihrer recht einfachen Herstellungsweise und mannigfachen Kompositionsvariationen durch Dotierungselemente Einkristallen häufig überlegen sind.

Der große Nachteil (bzw. Vorteil) dieser polykristallinen Ferroelektrika ist in ihrer Subkorn- bzw. Domänenstruktur begründet, die einen maßgeblichen Einfluss auf die makroskopischen elektromechanischen Eigenschaften besitzt. Diese sog. extrinsischen Beiträge zur elektromechanischen Antwort des Materials sind Ursache für die meisten frequenz- und feldabhängigen Eigenschaften, jedoch existieren über die Ursachen dieser extrinsischen Effekte noch keine einheitlichen theoretischen Konzepte [6].

Um aber auch weiterhin eine Optimierung und somit Leistungssteigerung dieser keramischen Materialien erzielen zu können, ist es unerlässlich, diese oben genannten Effekte in polykristallinen Massiv-Keramiken sowohl durch integrale Methoden als auch durch eine Charakterisierung auf mikroskopischer Skala vorzunehmen und zu verstehen, was Ziel dieser vorliegenden Arbeit war.

Dazu wurde einerseits eine Kryo-Apparatur zur temperaturabhängigen Messung der dielektrischen Kleinsignaleigenschaften an keramischen Materialien aufgebaut, mit dem Ziel, diese hauptsächlich von Domänenwandbewegungen verursachten extrinsischen von den intrinsischen Effekten zu separieren. Weiterhin wurde zur Aufklärung und Charakterisierung der Domänen-

struktur innerhalb einzelner PZT-Kristallite ein Rasterkraftmikroskop (AFM) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Schimmel vom Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe aufgebaut. Dadurch war es möglich, Domänenkonfigurationen als auch -übergänge in feinkörnigen PZT-Keramiken abzubilden und zu analysieren.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: in Kapitel 2 werden die grundlegenden Aspekte zur Ferroelektrizität und speziell zur ferroelektrischen Keramik Bleizirkonat-titanat (PZT), die in dieser Arbeit hergestellt und untersucht wurde, erläutert. Anschließend folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung des Herstellungsprozesses der PZT-Keramiken sowie der Methoden, die zur Charakterisierung eingesetzt wurden. In Kapitel 4 wird anfangs die Kryo-Apparatur beschrieben und danach die daraus gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5 führt anfänglich in das Prinzip und die Methoden der Rasterkraftmikroskopie ein. Danach erfolgt eine detaillierte Beschreibung des aufgebauten AFM-Systems. Anschließend werden die Ergebnisse zur Abbildung und Charakterisierung ferroelektischer Domänen in feinkörnigen PZT-Keramiken präsentiert. Das sechste und letzte Kapitel befasst sich mit der mikroskopischen Analyse des Polungsprozesses mit Hilfe rasterkraftmikroskopischer Methoden in einer tetragonalen PZT-Keramik anhand von Untersuchungen im ungepolten sowie im gepolten Zustand derselben Probenstelle.

Kapitel 2

Grundlagen der Ferroelektrika

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aspekte zur Physik der Ferroelektrika erläutert. Besondere Betrachtung finden dabei die in dieser Arbeit untersuchten PZT-Keramiken, die im anschließenden Unterkapitel behandelt werden.

2.1 Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität

In diesem Kapitel werden die Tensoreigenschaften der betrachteten Materialien erläutert. Dabei wird die Einsteinsche Summenregel verwendet, die in Tensorrelationen eine Summation über gleiche Indizes vorschreibt. Des Weiteren werden den Indizes ein orthogonales Koordinatensystem zugrunde gelegt, d.h. P_3 wäre die Komponente der elektrischen Polarisation in Richtung der z-Achse eines orthogonalen (x,y,z)-Dreibeins.

Dielektrizität In einem isolierenden, polarisierbaren Material (Dielektrikum) lässt sich durch ein äußeres elektrisches Feld E_i (Vm^{-1}) eine Polarisation P_i (Cm^{-2}) induzieren:

$$P_i = \chi_{ij} E_j; \quad (2.1)$$

wobei χ_{ij} (Fm^{-1}) die elektrische Suszeptibilität des Materials ist. Gleichung 2.1 ist als erste Näherung für kleine elektrische Felder und lineare Materialien gültig, denn allgemein ist P_i noch von höheren Ordnungen des elektrischen Feldes abhängig. In einem dielektrischen Material wird dadurch an der Oberfläche eine Flächenladungsdichte hervorgerufen, die durch die dielektrische Verschiebung D_i (Cm^{-2}) dargestellt werden kann:

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i; \quad (2.2)$$

wobei ϵ_0 die dielektrische Permittivität des Vakuums ist und den Wert $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ besitzt.

Aus Gleichung 2.1 und 2.2 folgt:

$$D_i = \epsilon_0 E_i + \chi_{ij} E_j = \epsilon_0 \delta_{ij} E_j + \chi_{ij} E_j = \epsilon_{ij} E_j; \quad (2.3)$$

wobei $\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}$ die dielektrische Permittivität des Materials und δ_{ij} das Kronecker-Symbol ($\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$) ist.

Für die meisten ferroelektrischen Materialien gilt $\epsilon_0 \delta_{ij} \ll \chi_{ij}$ und somit $\epsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$. Häufig wird in der Praxis die relative dielektrische Permittivität $\epsilon_{ij}^r = \epsilon_{ij}/\epsilon_0$, auch relative Dielektrizitätskonstante des Materials genannt, verwendet.

Typische Werte für ϵ_{ij}^r für PZT- oder BT-Keramiken liegen bei Raumtemperatur je nach Phasenzusammensetzung oder Frequenzbereich zwischen 150 und 5000 [9].

Piezelektrizität In piezelektrischen Materialien bewirkt (zusätzlich zu externen elektrischen Feldern) auch eine äußere mechanische Deformation unter mechanischer Beanspruchung (Zug, Druck, Torsion) eine Ladungsver-schiebung und somit eine elektrische Polarisierung des Materials. Dabei werden die positiven und negativen Gitterbausteine durch die Deformation so verschoben, dass ein elektrisches Dipolmoment entsteht, wodurch (scheinbare) Ladungen an der Oberfläche des nach außen hin neutralen Kristalls induziert werden. Diese als *direkter piezelektrischer Effekt* bekannte lineare Beziehung zwischen einer externen mechanischen Spannung X_{ij} und einer daraus resultierenden Ladungsdichte D_i lässt sich folgendermaßen schreiben:

$$D_i = d_{ijk} X_{jk}; \quad (2.4)$$

wobei der Tensor 3. Stufe d_{ijk} (CN^{-1}) die piezelektrischen Koeffizienten wiedergibt.

Der *inverse piezelektrische Effekt* beschreibt die Ausdehnung oder Kontraktion x_{ij} eines piezelektrischen Materials bei angelegtem äußeren elektrischen Feld:

$$x_{ij} = d_{kij} E_k = d_{ijk}^t E_k; \quad (2.5)$$

wobei t die transponierte Matrix bedeutet.

Wie in Kapitel 2.3 noch näher gezeigt wird, sind die piezelektrischen Koeffizienten des direkten und des inversen piezelektrischen Effektes thermodynamisch identisch ($d_{\text{direkt}} = d_{\text{invers}}$).

Die oben genannten Gleichungen lassen sich zu den sog. konstitutiven piezelektrischen Gleichungen zusammenfassen, die thermodynamisch ableitbar

sind [2]:

$$D_i = p_i^{X,E} \Delta T + d_{ijk}^{T,E} X_{jk} + \epsilon_{ij}^{T,X} E_j; \quad (2.6)$$

$$x_{ij} = \alpha_{ij}^{X,E} \Delta T + s_{ijkl}^{T,E} X_{kl} + d_{kij}^{T,X} E_k; \quad (2.7)$$

wobei p_i der pyroelektrische Vektor, α_{ij} der Tensor der thermischen Ausdehnung, X_{jk} der mechanische Spannungstensor und s_{ijkl} der Tensor der elastischen Steifigkeit ist. Die hochgestellten Indizes kennzeichnen den jeweils konstant gehaltenen Parameter.

Der Piezoeffekt ist eng verwandt mit der *Elektrostriktion*, die in jedem polarisierbaren Material auftritt. Beide Effekte basieren aber auf unterschiedlichen physikalischen Grundlagen, denn für das Auftreten des Piezoeffektes muß der Stoff eine polare Achse besitzen, was für das Auftreten der Elektrostriktion keine Bedingung ist. Somit kann die Deformation eines Stoffes ohne polare Achse zum äußeren elektrischen Feld höchstens proportional zu E^2 sein, wodurch diese Dehnung oder Kontraktion des Materials von der äußeren *Feldrichtung* unabhängig wird.

Sowohl direkter als auch indirekter piezoelektrischer Effekt finden in der Technik vielseitige Anwendungen: so basieren Drucksensoren auf dem direkten Piezoeffekt, während Ultraschallgeneratoren oder Aktoren in Positioniersystemen auf dem indirekten Piezoeffekt beruhen.

Beispiele typischer piezoelektrischer Materialien sind außer den natürlichen Kristallen wie Quarz (SiO_2) oder Turmalin auch sog. Piezokeramiken wie tetragonales Bariumtitanat (BaTiO_3) oder das in dieser Arbeit untersuchte Bleizirkonat-titanat (PZT).

Pyroelektrizität Einige Materialien, sog. polare oder pyroelektrische Materialien, besitzen auch in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes elektrische Dipolmomente, die durch Verzerrungen im Kristallgitter auf mikroskopischer Ebene und eine damit einhergehende Verschiebung von Ladungsschwerpunkten hervorgerufen wird, die eine elektrische Polarisation des Kristalls bewirken. Diese Stoffe sind also bereits ohne ein angelegtes elektrisches Feld polarisiert. Diese Polarisation wird daher spontane Polarisation P_s genannt. Voraussetzung für das Auftreten einer spontanen Polarisation ist, dass die Kristallstruktur des Materials eine ausgezeichnete polare Achse besitzt. Weiterhin ist der Vektor der spontanen Polarisation $P_{s,i}$ temperaturabhängig, was durch den *pyroelektrischen Effekt* beschrieben wird:

$$p_i = \frac{\partial P_{s,i}}{\partial T}; \quad (2.8)$$

wobei p_i ($\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$) der Vektor der pyroelektrischen Koeffizienten und T die Temperatur ist.

Die Umkehrung des pyroelektrischen Effektes, also die Entwicklung von Wärme an einem pyroelektrischen Kristall in einem elektrischen Feld, nennt man *elektrokalorischer Effekt* (s. Abbildung 2.3).

Anwendungen finden Pyroelektrika z.B. in Bewegungsdetektoren oder Infrarotsensoren. Typische Vertreter sind beispielsweise PZT, Triglycinsulfat (TGS) oder Zinkoxid (ZnO).

Ferroelektrizität Ferroelektrische Materialien (Ferroelektrika) besitzen wie Pyroelektrika ein spontanes Dipolmoment (spontane Polarisierung), aber im Gegensatz zu den Pyroelektrika lässt sich diese spontane Polarisierung durch ein externes elektrisches Feld umkehren.

Bis heute kennt man bereits mehrere hunderte ferroelektrische Materialien, die aufgrund einer gezielten Beeinflussung ihrer optischen, piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungen -v.a. in neuen Speichertechnologien als dünne Filme- eingesetzt werden [5].

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Ferroelektrizität erläutert. Für ausführlichere Diskussionen sei auf Lehrbuchdarstellungen, wie z.B. Xu, Lines oder Jona [1, 2, 9], verwiesen.

2.2 Symmetrieeigenschaften

Die Ferroelektrika stellen eine Untergruppe der pyroelektrischen Stoffe dar, die wiederum eine Unterklasse der 20 piezoelektrischen Punktgruppen sind. In Abbildung 2.1 ist dies anschaulich skizziert: alle ferroelektrischen Materialien gehören einer der zehn nicht-zentrosymmetrischen Punktgruppen¹ an, die eine polare Achse besitzen und in denen sich -auch in Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes- eine spontane Polarisierung P_s ausbilden kann. Diese spontane Polarisierung besitzt mindestens zwei mögliche Gleichgewichtsorientierungen (s. Abb. 2.2), zwischen denen mit Hilfe eines externen elektrischen Feldes hin- und hergeschaltet werden kann.

Somit sind alle Ferroelektrika sowohl pyroelektrisch als auch piezoelektrisch und alle Pyroelektrika piezoelektrisch, aber nur einige Piezoelektrika -die eine polare Punktgruppe besitzen- sind auch pyroelektrisch.

Da sich in den makroskopischen (Symmetrie-)Eigenschaften eines Materials auch die Symmetrie der Kristallstruktur widerspiegelt (**Neumannsches Prinzip**)² lässt sich verstehen, warum man einige Eigenschaften (wie dielek-

¹Diese -oftmals auch als polare Punktgruppen bezeichnet- lauten: 1, 2, m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm.

²„Die räumliche Symmetrie der Kristalleigenschaften kann nicht geringer sein als die strukturelle Symmetrie des Kristalls.“ (aus [10])

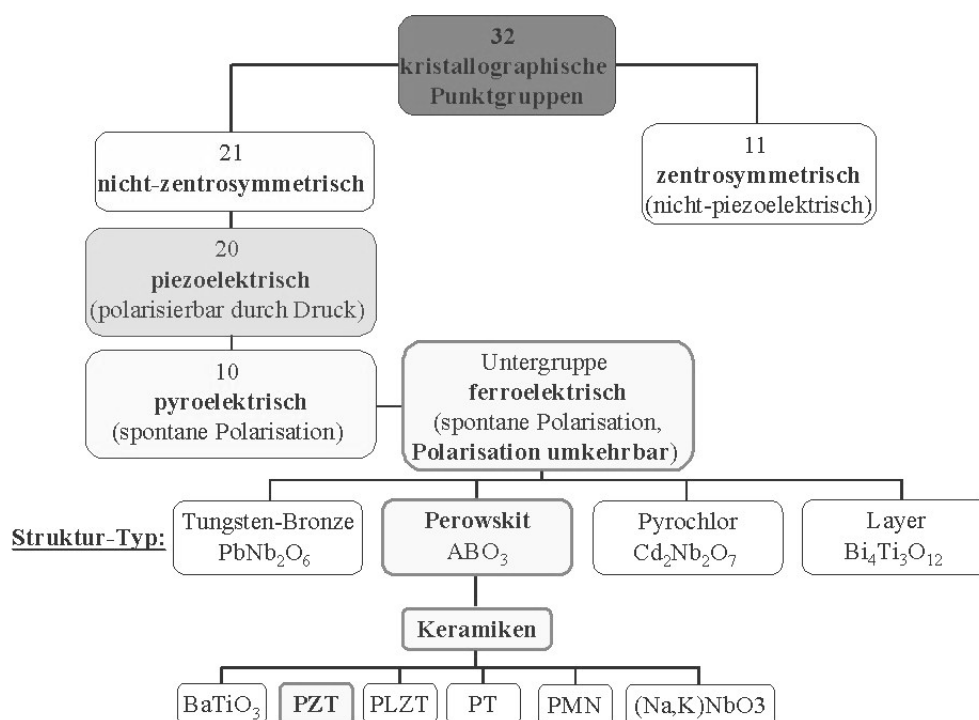


Abbildung 2.1: Symmetrie der Ferroelektrika sowie bekannte Strukturen und deren typische Vertreter (nach [5]).

trische Permittivität, Elektrostriktion oder elastische Nachgiebigkeit) in allen Materialien vorfindet und andere Eigenschaften (wie Pyro- und Piezoelektrizität) nur unter bestimmten Symmetriebedingungen auftreten. Auch der Einfluss induzierender Größen kann nicht nur die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls sondern auch seine Symmetrie ändern, was von Curie studiert und als **Curiesches Prinzip**³ bekannt ist. Daraus resultiert unmittelbar, dass z.B. alle polaren Tensoren ungerader Stufe bei der Existenz eines Inversionszentrums komplett verschwinden. Folglich tritt in diesen Stoffen auch kein pyroelektrischer (Tensor 1. Stufe) und piezoelektrischer Effekt (Tensor 3. Stufe) auf [10].

Zusammenfassend sind Symmetriebetrachtungen sehr hilfreich, da sich durch sie auch die Anzahl der unabhängigen Tensorparameter voraussagen lässt. So treten in gepolten PZT-Keramiken, die der Punktgruppe $6mm$ angehören, von möglichen 27 nur fünf der dielektrischen und piezoelektrischen

³ „Ein unter einer äußeren Einwirkung stehender Kristall weist diejenigen Symmetrieelemente auf, die dem Kristall ohne diese Einwirkung und der Einwirkung ohne den Kristall gemeinsam sind.“ (aus [10])

Matrizelemente auf $(\epsilon_{11}, \epsilon_{33}, d_{15}, d_{31}, d_{33};$ s. Anhang).

2.3 Thermodynamik der Ferroelektrika

Die Kopplung thermischer, elektrischer und elastischer Parameter eines ferroelektrischen Materials lässt sich recht elegant mittels eines thermodynamischen Ansatzes beschreiben, ohne auf mikroskopische Details und Mechanismen der Ferroelektrizität einzugehen.

Dabei ermöglicht die Landau-Theorie eine phänomenologische, universelle Beschreibung, wobei die zu charakterisierenden Systeme physikalisch nur anhand eines Ordnungsparameters klassifiziert werden und dadurch thermodynamische Ähnlichkeiten verständlich werden.

Der Übergang der para- in die ferroelektrische Phase kann entweder diskret (Phasenübergang 1. Ordnung) oder kontinuierlich (Phasenübergang 2. Ordnung) erfolgen. Dabei gehen die meisten ferroelektrischen Materialien von einer unpolaren (paraelektrischen) Hochtemperatur- in eine ferroelektrische Niedertemperatur-Phase über, der durch eine strukturelle Modifikation des Kristallgitters begleitet ist. Die Symmetrie der ferroelektrischen Phase ist hierbei stets kleiner als diejenige der paraelektrischen Phase. Die Temperatur, an der der Phasenübergang stattfindet, wird **Curie-Temperatur T_c** genannt. In Abbildung 2.2 sind die typischen Kennzeichen eines Phasenübergangs 1. und 2. Art skizziert: spontane Polarisierung P_s und Permittivität ϵ ändern sich kontinuierlich und sind stetige Funktionen bei T_c bei einem ferroelektrischen Material mit einem Phasenübergang 2. Ordnung und sind unstetige Funktionen bei einem Material mit einem Phasenübergang 1. Ordnung. In der unteren Bildhälfte sind die Potentiale der freien Energie F für verschiedene Temperaturen T dargestellt. Man erkennt, dass sich für $T < T_c$ in beiden Fällen zwei Gleichgewichtszustände (Minima) ausbilden, die die mögliche Orientierungen des Polarisationsvektors kennzeichnen.

Ein typischer Vertreter eines Materials, das einen Phasenübergang erster Ordnung zeigt, ist Bariumtitanat (BaTiO_3), während hingegen Lithiumniobat (LiNbO_3) einen Phasenübergang zweiter Ordnung besitzt.

Für die reversible Änderung dU der inneren Energie U eines Ferroelektrikums, das einer kleinen Änderung der Dehnung dx , der elektrischen Verschiebung dD und der Entropie dS unterliegt, gilt:

$$dU = TdS + X_{ij}dx_{ij} + E_idD_i \quad (2.9)$$

wobei T die Temperatur des Materials ist. Da in realen Experimenten meistens andere unabhängige Variablen vorliegen, d.h. man arbeitet unter isothermen Bedingungen und verwendet das elektrische Feld E und die mechanische

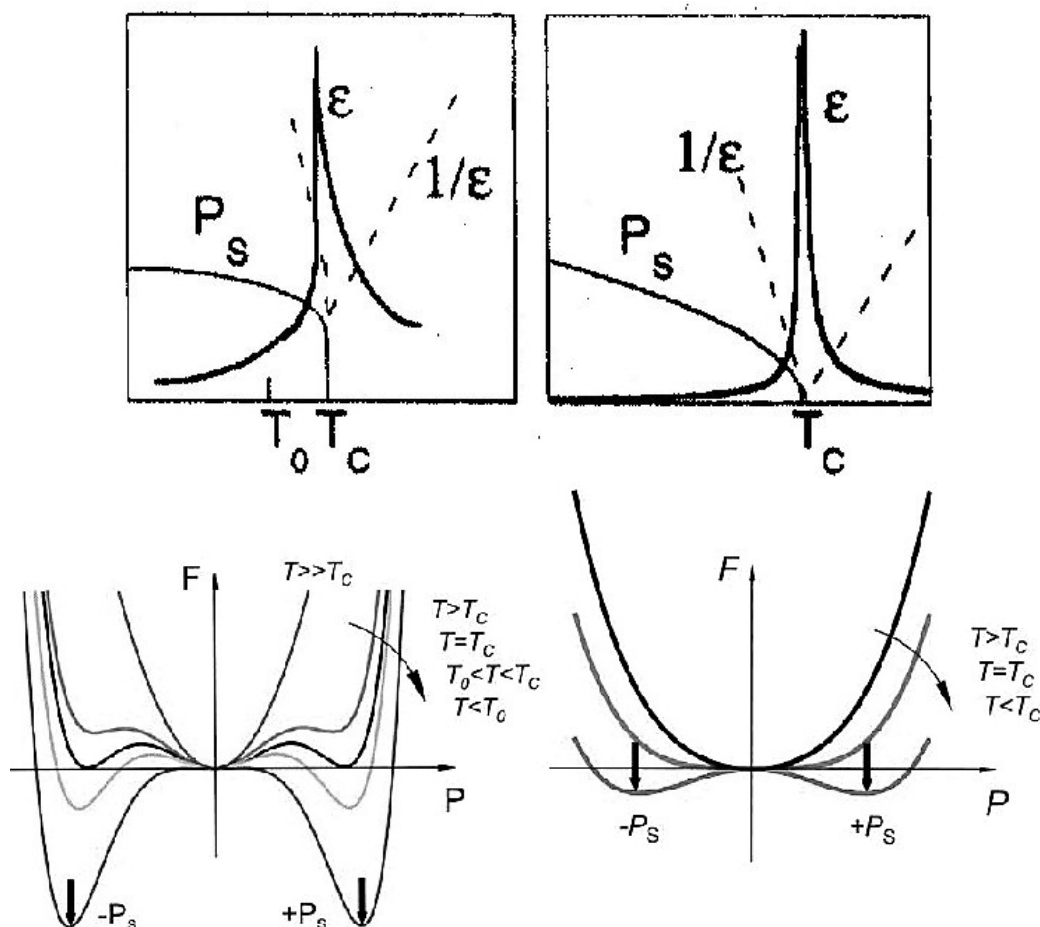


Abbildung 2.2: Merkmale eines Phasenübergangs erster Art (links) und zweiter Art (rechts) (aus [6, 11]).

Spannung X als unabhängige Variable, transformiert man Gleichung 2.9 mittels einer Legendre-Transformation von (S, x, D) nach (T, X, E) . Damit folgt für die freie Enthalpie:

$$G = U - TS - X_{ij}x_{ij} - E_i D_i, \tag{2.10}$$

die als Gibb'sches Potential G bekannt ist und deren totales Differential nach Einsetzen von Gleichung 2.9 folgende Gestalt annimmt:

$$dG = -SdT - x_{ij}dX_{ij} - D_i dE_i. \tag{2.11}$$

Des Weiteren lassen sich aus den partiellen Ableitungen der extensiven Größen S , x und D physikalische Effekte ableiten und deren thermodynamische Äqui-

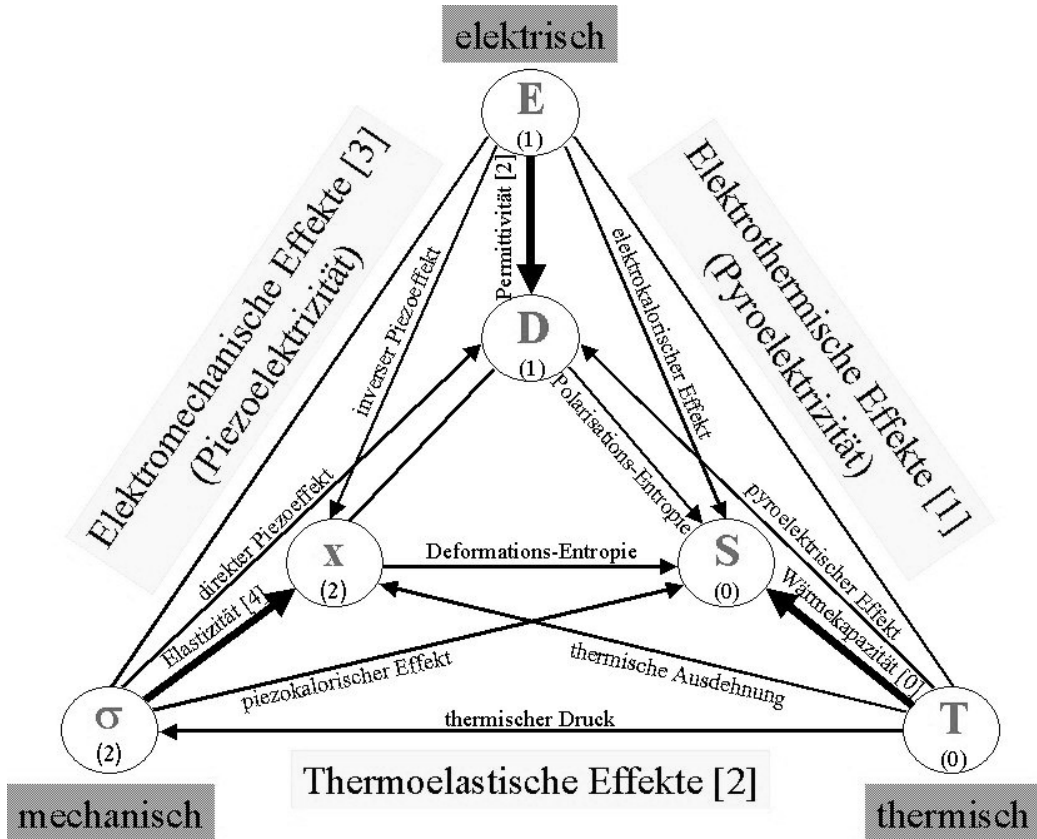


Abbildung 2.3: Heckmann-Diagramm: Beziehungen zwischen den thermischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Kristalls. Dabei stellen die Zahlen in runden Klammern den Tensorrang der extensiven Größen während hingegen der Rang des Tensors der Materialeigenschaften in eckigen Klammern angegeben ist (nach [12]).

valenz sehr einfach beweisen:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T,X}}_{\text{inverser Piezoeffekt}} = d_{ijk}^{T,X} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial X_{ij} \partial E_k} \right) = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_k \partial X_{ij}} \right) = \underbrace{\left(\frac{\partial D_k}{\partial X_{ij}} \right)_{T,E}}_{\text{direkter Piezoeffekt}} = d_{kij}^{T,E}; \quad (2.12)$$

Diese als *Maxwell-Beziehung* bekannte Relation lässt sich auch zwischen den anderen Größen herstellen, wodurch sich insgesamt 26 weitere Beziehungen aus dem Gleichungssystem ableiten lassen. In dem sog. **Heckmann-**

Diagramm werden diese Beziehungen unter den einzelnen Größen anschaulich dargestellt (s. Abbildung 2.3).

Mit Hilfe der Gibb'schen Funktion G lassen sich nun die Bedingungen für das Auftreten einer ferroelektrischen Phase sowie Temperaturabhängigkeiten relevanter Größen bestimmen. Nach der Landau-Ginzburg-Devonshire Theorie (LGD)⁴ lässt sich das Potential G -mit Einführung eines Ordnungsparameters P , der in unserem Falle die Polarisation darstellt- nach Potenzen von P in der Nähe von T_c entwickeln:

$$G(P, T) = \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots \quad (2.13)$$

Dabei ist die Voraussetzung für das Vorhandensein stabiler Phasen gegeben durch (Extremwertproblem):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = 0 = P(g_2 + g_4P^2 + g_6P^4); \quad \text{und} \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right) = \chi^{-1} = g_2 + 3g_4P^2 + 5g_6P^4 > 0; \quad (2.15)$$

Gleichung 2.14 besitzt zwei Lösungen:

1. $P = 0$: dies entspricht der paraelektrischen Phase ($T > T_c$), woraus sich das **Curie-Weiss Gesetz** $\chi(T) = C(T - T_c)^{-1} \approx \epsilon(T)$ ableiten lässt. (C ist dabei die Curie-Konstante.)
2. $P > 0$: diese Lösung kennzeichnet das Auftreten ferroelektrischer Phasen.

Aus $P > 0$ lassen sich nun Bedingungen für einen Phasenübergang 1. oder 2. Ordnung bestimmen und der funktionale Zusammenhang von P und T herleiten:

$$P_s(T) \propto C^{-1}(T_c - T)^\beta; \quad \text{für } T < T_c \quad (2.16)$$

Dabei beträgt $\beta = 1/4$ für einen Phasenübergang 1. Ordnung während hingegen für einen Phasenübergang 2. Ordnung der Parameter β den Wert $1/2$ annimmt.

Für die Suszeptibilität χ , die man in ferroelektrischen Materialien mit der Permittivität ϵ gleichsetzen kann, folgt:

$$\chi(T) \approx \epsilon(T) = \frac{C}{2}(T_c - T)^{-1}; \quad \text{für } T < T_c \quad (2.17)$$

⁴Diese Theorie ist äquivalent zu einer Mean-Field Theorie, bei der eine thermodynamische Einheit (hier Dipol) in einem mittleren Feld (mean field) aller anderen Dipole betrachtet wird.

2.4 Größeneffekte in Ferroelektrika

In diesem Abschnitt sollen Größeneffekte auf das Verhalten ferroelektrischer Eigenschaften besprochen werden. Zuerst wird das größenabhängige ferroelektrische Verhalten anhand eines isolierten Partikels vorgestellt, um dann im nächsten Abschnitt diejenigen komplexeren Effekte zu besprechen, die innerhalb der Kristallite in ferroelektrischen Filmen oder einer polykristallinen, keramischen Matrix zu beobachten sind. Dabei ist es offensichtlich, dass an verschiedenen ferroelektrischen Systemen, wie isolierte Partikel, Partikel eingebettet in einer nicht-ferroelektrischen Matrix, Kristallite in einer polykristallinen Keramik oder dünne Filme, auch unterschiedliche Randbedingungen vorliegen, die selbst starken Einfluss auf die Stabilität der polaren Phase haben und somit auch die Größenabhängigkeit selbst beeinflussen [13]. So weiss man aus Untersuchungen an BaTiO₃-Keramiken, dass durch die Anwesenheit eines hydrostatischen Druckes sowohl die Curie-Temperatur als auch die piezoelektrischen Eigenschaften beeinflusst werden [14, 15].

Des Weiteren sind solche Effekte nicht nur wissenschaftlich sondern auch von großem technologischen Interesse, da durch die immer schneller fortschreitende Miniaturisierung und Integration ferroelektrischer Komponenten -sei es in MOSFETs [16, 17] oder als FeRAM [18, 19, 20]- die Existenz einer kritischen Größe für Ferroelektrizität von fundamentaler Bedeutung ist.

2.4.1 Partikelgrößeneffekte

Analog zu ferromagnetischen Materialien wird durch Zwillingsbildung von Domänen in großen ferroelektrischen Partikeln deren Volumenenergie reduziert, wobei sämtliche Arten von ferroelektrischen Domänen und Wänden realisiert werden können, was komplexe Domänenstrukturen zur Folge hat. Wird die Partikelgröße reduziert, so erwartet man aufgrund des Wechselspiels von Domänenwand- und Volumenenergie eine Abnahme der Anzahl an Domänen. Dabei findet bei entsprechender Größenreduzierung eine Transformation von einem polydomänigen zu einem eindomänigen Partikel statt. Bei weiterem Verringern der Partikelgröße findet ein Übergang des eindomänigen Partikels in eine superparaelektrische Phase statt, die sich wegen hoher Orientierbarkeit zwar unpolar verhalten aber eine hohe Suszeptibilität besitzen würde. Würde die Partikelgröße weiter verkleinert werden, so würde ab einer bestimmten kritischen Größe die Ferroelektrizität nicht mehr aufrecht erhalten werden können, was einem Übergang in eine paraelektrische Phase gleichzusetzen wäre. Ein Partikelgrößeneffekt auf die ferroelektrischen Eigenschaften in keramischen PZT-Proben konnte durch Mishra et.al. nachgewiesen werden [21].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Partikelgröße die ferroelektrischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst. Somit lassen sich an ferroelektrischen Partikeln mit stetiger Reduzierung der Partikelgröße folgende Zustände beobachten: polydomänig - eindomänig - superparaelektrisch - paraelektrisch [22, 23].

Tatsächlich zeigen neueste Experimente, dass eine kritische Größe existiert, bei der kein ferroelektrisches Verhalten mehr festgestellt werden kann: so konnten Roelofs et.al. [24] mittels AFM-Methoden sowie Jiang et.al. [25] mittels TEM eine kritische Größe von ca. 20 nm bei PbTiO_3 -Nanokristalliten nachweisen, während von Akdogan et.al. [26] mit Hilfe DSC- und XRD-Methoden der Übergang von der ferroelektrisch-tetragonalen in die paraelektrisch-kubische Phase bei einer PbTiO_3 -Kristallitgröße von ca. 15 nm gemessen wurde. Diese Ergebnisse werden von theoretischen Berechnungen unterstützt, die eine Abnahme der Ferroelektrizität mit abnehmender Partikelgröße vorhersagen [27, 28].

2.4.2 Korngrößeneffekte in ferroelektrischen Filmen und Keramiken

Natürlich sind die Randbedingungen für ferroelektrische Filme oder Keramiken grundsätzlich von denjenigen eines isolierten Partikels verschieden. Daher werden sie getrennt betrachtet und im Folgenden beschrieben.

Gerade im Bereich dünner ferroelektrischer Filme hat sich das wissenschaftliche Bild dank neuer Techniken und Materialien dramatisch verändert: ging man früher noch von einer kritischen Filmdicke aus, bei der die Eigenschaft der Ferroelektrizität verloren geht, so zeigen neueste Entwicklungen, dass dies kein intrinsisches Verhalten des ferroelektrischen Materials ist, sondern die elektromechanischen Randbedingungen, die durch unterschiedliche Herstellungsprozesse resultieren, widerspiegeln [20]. So wiesen Tybell et.al. [29] an tetragonalen, einkristallinen PZT-Filmen bis zu einer Filmdicke von 4 nm, was ungefähr 10 Elementarzellen (EZ) entspricht, Ferroelektrizität nach. Theoretische first-principle-Berechnungen von Junquera et.al. [30] zeigen unter Einbeziehung realistischer Annahmen, dass für BaTiO_3 -Filme zwischen zwei SrRuO_3 -Elektroden eine kritische Filmdicke von ca. 2,4 nm, was ungefähr 6 EZ entspricht, existiert, bei der die ferroelektrischen Eigenschaften dieses Systems verloren gehen. Dabei argumentieren die Autoren jedoch, dass der physikalische Grund dieser kritischen Filmdicke nicht intrinsischer Natur sei, sondern durch eine unvollständige Abschirmung (screening) der spontanen Polarisation und dem daraus resultierenden elektrischen Depolarisations-

feld⁵ hervorgerufen wird [32, 33], was durch kürzlich präsentierte Ergebnisse und Berechnungen bestätigt werden konnte [34]. Dieses von bisherigen Simulationen [35], die von perfektem Screening ausgingen, konträre Resultat zeigt, dass der Screening-Effekt der Schlüssel bei der Miniaturisierung dünner ferroelektrischer Filme ist.

Keramiken besitzen ein polykristallines Gefüge und daher gelten für deren Körner ganz andere Randbedingungen als für isolierte Partikel. So ist das auffälligste Merkmal eines keramischen Gefüges eine Klemmung der Körner durch die umgebenden Körner in allen drei Raumdimensionen.

Bei einer Bariumtitanat-Keramik wird beim Übergang der paraelektrisch-kubischen in die ferroelektrisch-tetragonale Phase eine spontane Verzerrung in den einzelnen Kristalliten induziert, wodurch komplexe Domänenmuster hervorgerufen werden. Dies hat maßgeblichen Einfluss auf das dielektrische und piezoelektrische Verhalten der Keramiken [36]. Das typische dielektrische Verhalten einer polykristallinen BaTiO₃-Keramik ist in Abbildung 2.4 gezeigt: grobkörnige (> 20 μm) BaTiO₃-Keramiken besitzen bei Raumtemperatur eine relative Permittivität von $\epsilon_r \approx 1500-2000$. Bei Reduzierung der Korngröße stellt man ein Anwachsen von ϵ_r fest, das bei einer Korngröße von ca. 1 μm ein ausgeprägtes Maximum ($\epsilon_r \approx 5000$) besitzt. Bei weiterer Verminderung der Korngröße beobachtet man ein stetiges Abnehmen der relativen Permittivität ϵ_r [37, 38, 39].

Die Komplexität dieses Themas zeigt die Tatsache, dass es trotz intensiver, jahrzehntelanger Forschung an dem „Modellsystem“ der Bariumtitanat-Keramik noch nicht gelungen ist, eine konsistente Theorie für das oben beschriebene dielektrische Verhalten zu entwickeln [6]. Natürlich existieren verschiedene Erklärungsansätze, die aber leider immer nur einen Teilaspekt und nicht das vollständige Verhalten vorhersagen können. So wird das anormale

⁵Elektrische Depolarisationsfelder \mathbf{E}_D werden durch eine unvollständige Kompensation der spontanen Polarisation beim Phasenübergang von der para- in die ferroelektrische Phase hervorgerufen. \mathbf{E}_D resultiert aus der Randbedingung, dass die Polarisation an der freien Oberfläche Null und somit der Polarisation entgegengerichtet ist:

$$E_D = -\frac{L}{\epsilon_0}P; \quad \Rightarrow \quad W_D = \frac{1}{2} \int \frac{\epsilon}{\epsilon_0} L^2 P^2 dV;$$

Theoretisch kann \mathbf{E}_D und damit seine Energie W_D so groß werden, dass sie den Energiegewinn des ferroelektrischen Phasenübergangs übersteigen und somit den thermodynamischen Phasenübergang beeinflussen kann. Dieses Phänomen konnte aber wegen der unzähligen Kompensationsmechanismen in ferroelektrischen Bulk-Materialien noch nicht beobachtet werden [31]. In einer Keramik stammt der Hauptbeitrag der Depolarisationsfelder von Ladungen, die an den Korngrenzen lokalisiert sind und die normalerweise durch Bildung von Domänen kompensiert werden.

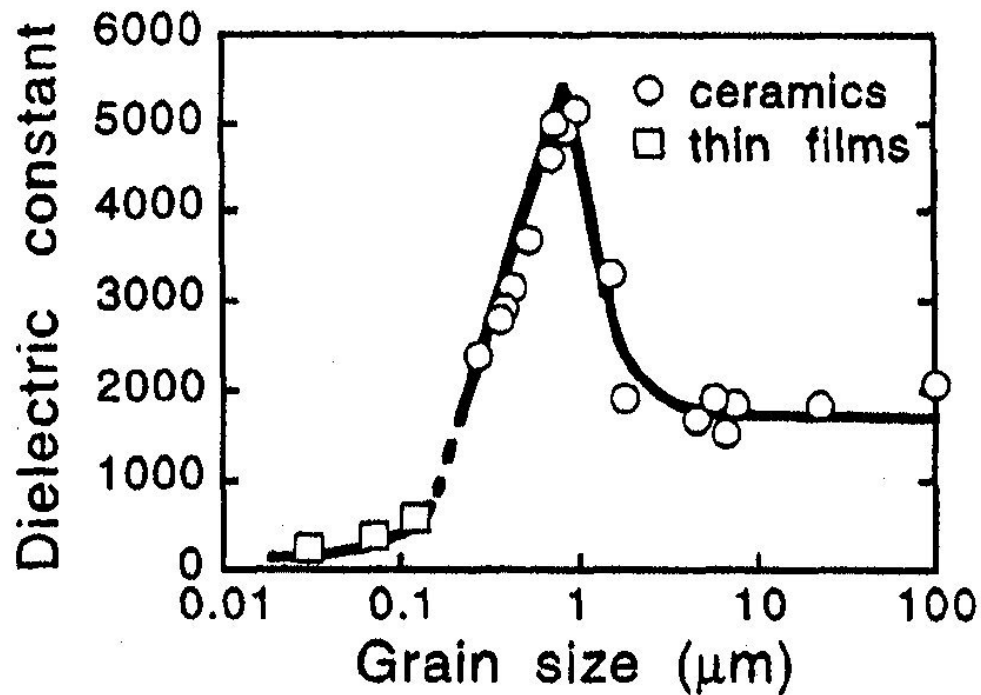


Abbildung 2.4: Dielektrisches Verhalten in Abhängigkeit von der Korngröße sowohl für Bariumtitanat-Keramiken als auch für dünne Filme (aus [6]).

Ansteigen von ϵ_r mit abnehmender Korngröße von Bussem et.al. [40] sowohl durch ein Ansteigen der Domänenwanddichte als auch durch ein Ansteigen nicht kompensierter interner mechanischer Spannungen gedeutet. Dabei gingen die Autoren aber von einer festen 90° -Domänengröße ($\approx 1\mu\text{m}$) aus, wodurch die Spannungen in feinkörnigen Keramiken somit unkompensiert bleiben und mit abnehmender Korngröße ansteigen, womit auch ein Ansteigen von ϵ_r erklärt werden kann.

Nach einem mehr quantitativen Modell von Arlt et.al. [36, 39, 41, 42], das die energetischen Verhältnisse innerhalb eines Kristallits betrachtet, erfolgt in einem grobkörnigen Kristallit ($\geq 10\mu\text{m}$) durch Zwillingsbildung von 180° - und 90° -Domänen eine dreidimensionale vollständige Kompensation der tetragonalen Verzerrung, wodurch sich folgende Abhängigkeit der Domänengröße d von der Korngröße g ergibt:

$$d \propto g^{1/3}; \quad \text{für } g \geq 10\mu\text{m} \quad (2.18)$$

In einem Korngrößenbereich von $1\mu\text{m} \leq g \leq 10\mu\text{m}$ wird angenommen, dass die Kompensation durch 90° -Domänen nur noch in zwei Dimensionen er-

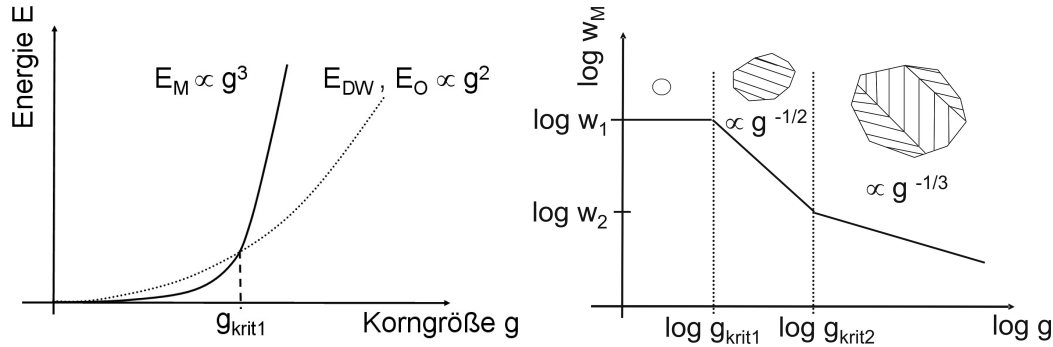


Abbildung 2.5: Kritische Korngröße: nach Arlt folgt aus energetischen Betrachtungen hinsichtlich der Domänenbildung innerhalb eines Kristallits, dass unterhalb einer kritischen Korngröße Domänenbildung energetisch nicht mehr günstig wird. Somit sind Kristallite unterhalb g_{krit1} eindomänig. Im rechten Diagramm ist die elastische Energiedichte w_m über der Korngröße g doppellogarithmisch aufgetragen. Es lässt sich noch eine weitere kritische Korngröße g_{krit2} definieren, unterhalb derer Kristallite eine einfache lamellare Domänenstruktur besitzen.

folgt, wodurch die dritte Raumdimension unkompensiert bleibt. Dabei ergibt die Minimierung der totalen elastischen (E_{elast}), elektrischen (E_{elektr}), Domänenwand- (E_{DW}) und Oberflächen-Energie (E_O) folgende Abhängigkeit [43]:

$$d \propto g^{1/2}; \quad \text{für } 1\mu m \leq g \leq 10\mu m \quad (2.19)$$

Dieses Verhalten konnte experimentell durch zahlreiche Autoren an PZT-Keramiken bestätigt werden [44, 45, 46].

Für feinkörnige Keramiken ($g < 1\mu m$) registriert man ein Abweichen von Gleichung 2.19. Erst in letzter Zeit gelang die Herstellung von dichten nanokristallinen Keramiken: so stellten Cao et.al. [45], Frey et.al. [31, 47] und Zhao et.al. [48] an $BaTiO_3$ -Keramiken unterschiedlicher Korngrößen fest, dass unterhalb einer bestimmten Korngröße $g_{krit1} \approx 300-500$ nm die Kristallite eindomänig werden (s. Abbildung 2.5). Weiterhin wurde mit abnehmender Korngröße auch eine Abnahme der Tetragonalität sowie eine Verschiebung der Curie-Temperatur zu niedrigeren Werten gemessen. Dabei berichten Zhao et.al., die $BaTiO_3$ -Keramiken der Korngröße 50-1200 nm untersuchten, dass der Korngrößeneffekt auf die ferroelektrischen Eigenschaften qualitativ mit Hilfe der Landau-Ginzburg-Devonshire Theory (LGD) verstanden werden könnte, da die Änderung der Korngröße eine Variation der tetragonalen Verzerrung und somit auch der spontanen Polarisation bewirkt. Diese Änderungen wirken sich auf den Phasenübergang und die ferroelektrischen Eigenschaften aus. Auch konnte von den Autoren eine weitere kritische Korngröße

g_{krit} (ca. 10-30 nm) bestimmt werden, unterhalb derer die Ferroelektrizität unterdrückt wird. Dieses Ergebnis wird durch vor kurzem vorgestellte Experimente von Mitoseriu et.al. [49] erhärtet, die ebenfalls eine untere kritische Grenze $g_{krit} < 50$ nm für das Verschwinden der Ferroelektrizität in nanokristallinen BaTiO₃-Keramiken angaben.

Zusammenfassend lässt sich für die Korrelation Domänengröße-Korngröße ferroelektrischer Keramiken folgendes festhalten:

$$d \propto g^m \quad \text{mit} \quad \begin{cases} m \approx 1/3; & \text{für } g \geq 10\mu m \\ m \approx 1/2; & \text{für } 1\mu m \leq g \leq 10\mu m \\ m > 1/2; & \text{für } g_{krit1} < g < 1\mu m \end{cases} \quad (2.20)$$

2.5 Bleizirkonat-titanat (PZT)

In diesem Abschnitt sollen die typischen Eigenschaften von PZT anhand der Kristallstruktur und der Phasenzusammensetzung betrachtet werden. Anschließend wird das nichtlineare Verhalten des ferroelektrischen Materials PZT auf äußere externe Felder vorgestellt. Am Ende dieses Abschnitts werden sog. intrinsische und extrinsische Effekte, die in PZT beobachtet werden können, zuerst erläutert und danach Methoden zu ihrer Bestimmung kurz vorgestellt.

2.5.1 Kristallstruktur und Phasendiagramm

Die meisten heute kommerziell verwendeten Keramiken wie PZT oder BaTiO₃ besitzen eine Perowskit-Struktur mit der Summenformel ABO_3 , die in Abbildung 2.6 schematisch gezeigt ist: oberhalb einer materialabhängigen, kritischen Temperatur, der Curietemperatur T_c , liegt die *paraelektrische Phase* mit kubischer Einheitszelle vor. Dabei wird bei PZT die Kubus-Mitte entweder von einem Zr⁴⁺- oder Ti⁴⁺-Ion besetzt, das von flächenzentrierten O²⁻-Ionen umgeben ist. Auf den acht Würfecken sitzen die Pb²⁺-Ionen. Aufgrund der kubischen Symmetrie fallen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte zusammen, so dass zwar polare Symmetrie aber keine Piezoelektrizität vorliegt.

Wird die Curietemperatur T_c unterschritten, so tritt ein Phasenübergang in die *ferroelektrische Phase* auf, die in PZT je nach Zr/Ti-Verhältnis entweder in eine tetragonale (F_T) oder rhomboedrische (Hochtemperatur-)Phase ($F_R(H)$) erfolgen kann (s. Abbildung 2.7). Dabei wird das Zentral-Ion gegen die Sauerstoff-Ionen aus seiner Lage verschoben, wodurch die aufgrund des Vorzeichens unterschiedlichen Ladungsschwerpunkte voneinander getrennt werden, so dass gleichzeitig eine *spontane Polarisation* P_s sowie eine *spontane*

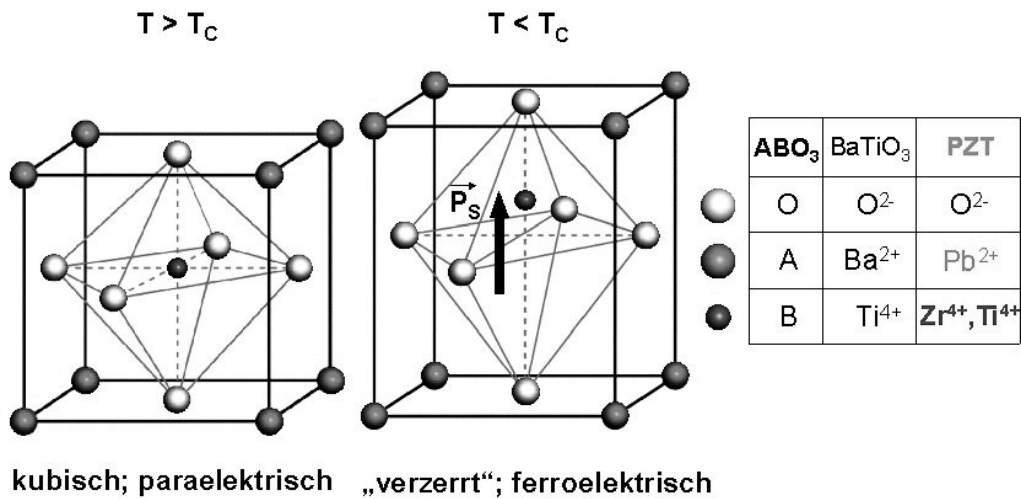


Abbildung 2.6: Perowskitische Elementarzelle mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 bei $T > T_c$ (paraelektrisch) und unterhalb der Curie-Temperatur T_c (ferroelektrisch).

Verzerrung S_s auftreten. In der tetragonalen, ferroelektrischen Phase besitzt der Polarisationsvektor P_s sechs unterschiedliche aber gleichberechtigte Einstellmöglichkeiten, während in der rhomboedrischen Phase acht Orientierungen möglich sind⁶.

Von großer technischer Relevanz ist das Grenzgebiet zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Hochtemperaturphase, die sogenannte morphotrope Phasengrenze (MPB: morphotropic phase boundary). Bei diesem Bereich handelt es sich um ein Phasenkoexistenzgebiet, in dem beide Phasen gleichzeitig nebeneinander vorliegen [50]. Die enorme Bedeutung dieses Gebietes basiert auf den dort messbaren, maximalen dielektrischen und piezoelektrischen Kennwerten der Materialien, die zusätzlich noch gezielt durch Variation der Herstellungsparameter, der Dotierung oder durch externe Felder beeinflusst werden können [2,6]. Die genaue Ursache dieses Effektes ist aber bisher noch nicht geklärt [51], weshalb sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Ebene enorme Anstrengungen unternommen werden.

Erst vor kurzem wurde von Noheda et. al. [52, 53] mittels hochauflösender Pulver-Synchrotronbeugung in PZT mit einem Zr-Gehalt von 52% ein tetragonal-monokliner Phasenübergang ($F_T \rightarrow F_M$) bei 300 K entdeckt. Dabei kann der Polarisationsvektor der monoklinen Elementarzelle jede beliebige

⁶Dabei sind die möglichen Orientierungen von P_s in der tetragonalen Phase in $\langle 100 \rangle$ -Richtung, während sich in der rhomboedrischen Phase P_s entlang der vier Raumdiagonalen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung einstellen kann.

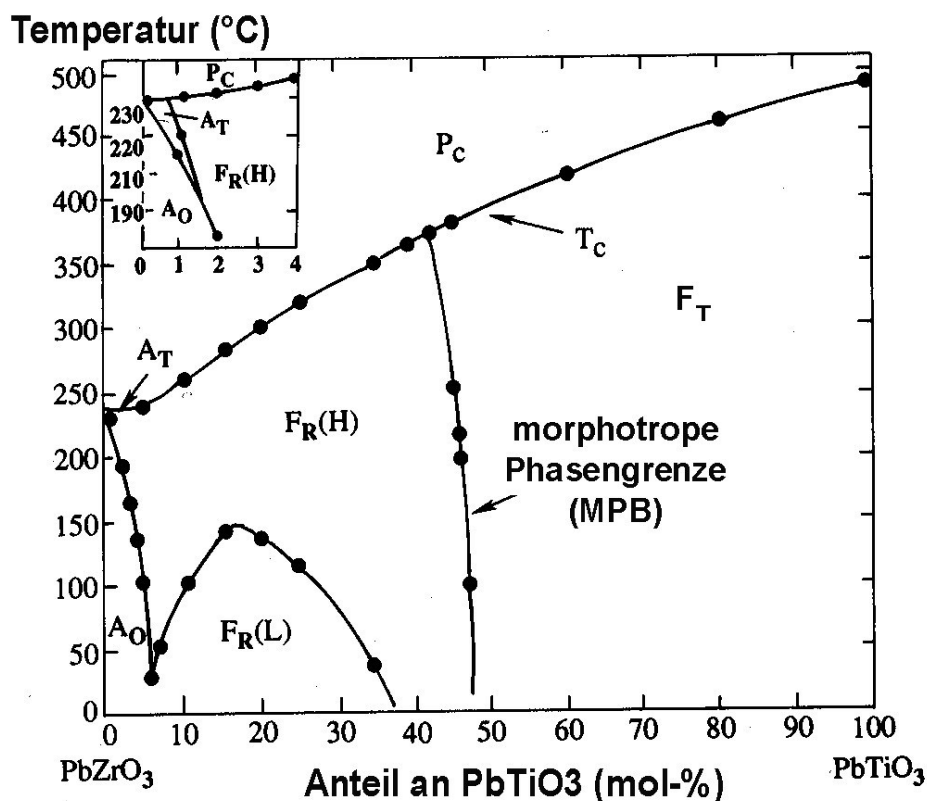


Abbildung 2.7: Quasibinäres Phasendiagramm von PbZrO₃-PbTiO₃ (nach [50]).

ge Orientierung der ac-Spiegelebene annehmen. Die Größe dieses Bereiches in Abhängigkeit der Temperatur und des Zr/Ti-Verhältnisses ist im Augenblick noch aktueller Forschungsgegenstand [54, 55]. Die Beobachtung mittels Röntgenbeugungsmethoden wurde aber bisher nur an sehr gut homogenisiertem und undotiertem PZT erzielt.

2.5.2 Feldabhängige Effekte

Aufgrund der isotropen Verteilung der Kornorientierungen und der Domänen innerhalb der Körner und der daraus resultierenden Kompensation der Polarisationen ist eine polykristalline, ferroelektrische Keramik nach dem Sinterprozess noch nicht piezoelektrisch aktiv. Damit die Keramik piezoelektrisch aktiv wird, muss man sie einem hohen elektrischen Feld aussetzen, das über der Koerzitivfeldstärke liegt, aber noch unterhalb der Durchbruchspannung des Materials. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Polen**. Dabei werden die

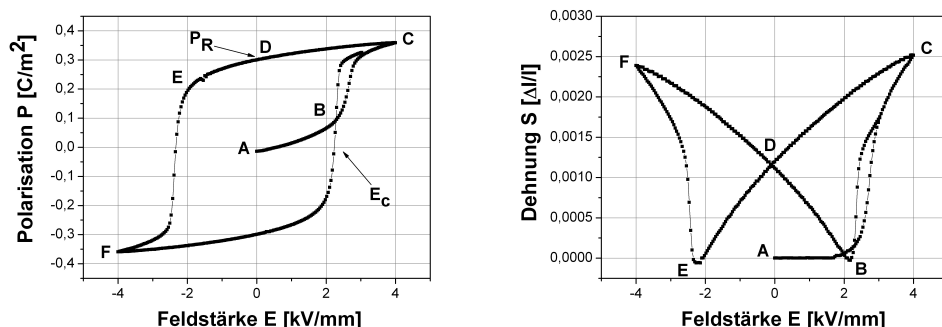


Abbildung 2.8: Makroskopische Polungskurven einer ferroelektrischen tetragonalen PZT-Keramik in Abhängigkeit der Feldstärke E : Polarisations- (links) und Dehnungs-Hystereseschleife (sog. Schmetterlingskurve, rechts).

Domänen innerhalb der Kristallite in Richtung des externen elektrischen Feldes umorientiert, wodurch eine makroskopische remanente Polarisation induziert wird.

Nichtlineares Materialverhalten

Setzt man Ferroelektrika beim Polungsprozess hohen elektrischen Feldern aus, so beobachtet man das Auftreten einer Hystereseschleife, d.h. ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen elektrischer Polarisation und angelegtem elektrischen Feld⁷. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.8 (links) für die Abhängigkeit der Polarisation von der elektrischen Feldstärke schematisch dargestellt: bei kleinen Feldstärken besteht noch ein linear proportionaler Zusammenhang zwischen \mathbf{P} und \mathbf{E} und es erfolgt noch kein Umklappen von Domänen (Abschnitt A-B). Bei steigender Feldstärke findet Domänenumklappen statt, wobei die Polarisation solange schnell ansteigt (B-C), bis alle Domänen in Feldrichtung ausgerichtet sind und die Sättigungspolarisation erreicht ist (C). Nimmt die Feldstärke ab, so resultiert bei $\mathbf{E} = 0$ eine remanente Polarisation P_R (D), da einige Domänen ausgerichtet bleiben und nicht wieder zurückklappen. Um diese Polarisation wieder umzukehren, ist die sog. Koerzitivfeldstärke E_c aufzubringen. Durch ein weiteres Erniedrigen der Feldstärke auf $-E_c$ (F) wird die Ausrichtung der Domänen invertiert und ein Zurückfahren der Feldstärke auf Null vervollständigt die Hystereseschleife. Im Vergleich dazu ist die Dehnungskurve in Abhängigkeit des externen elektrischen Feldes im rechten Diagramm von Abbildung 2.8 gezeigt.

⁷In PZT-Keramiken können diese Feldstärken -je nach Zusammensetzung- bis zu einige kV/mm betragen.

In einer realen ferroelektrischen Keramik können diese beiden Kurvenverläufe aufgrund von Ermüdungs-, Pinning- oder Alterungseffekten nicht exakt symmetrisch sein, d.h. $E_c \neq -E_c$ bzw. $P_R \neq -P_R$ [56, 57, 58, 59].

Die bei dem Polungsprozeß maximal induzierte remanente Polarisation einer polykristallinen Keramik hängt dabei von der Anzahl der möglichen Domänenzustände und somit von der Kristallsymmetrie des Materials ab. So ergibt sich für ein tetragonales Ferroelektrikum mit sechs möglichen Domänenzuständen eine theoretisch maximale remanente Polarisation von $0,83 P_s$ [60]. Für ein Ferroelektrikum rhomboedrischer Kristallsymmetrie und somit acht gleichwertigen Domänenorientierungen gilt $P_{R,max} = 0,87 P_s$ [61]. Diese idealen Werte ergeben sich unter der Voraussetzung, dass sich sämtliche Domänen in Feldrichtung orientieren können, was in einer polykristallinen Massiv-Keramik aufgrund komplexer interner Spannungen und Felder innerhalb der Kristallite nicht erreicht werden kann.

Intrinsischer und extrinsischer piezoelektrischer Effekt

In ferroelektrischen Keramiken führen grundsätzlich zwei Effekte zu dem oben beschriebenen, makroskopischen, elektromechanischen Verhalten.

Dies ist zum einen der intrinsische piezoelektrische Effekt. Darunter versteht man die Antwort der Elementarzelle auf externe elektrische Felder, was gleichbedeutend ist mit dem Verhalten eines eindomänigen Einkristalls [62, 63]. Dabei kann die piezoelektrische Antwort eines eindomänigen Materials als eine durch die spontane Polarisation beeinflusste Elektrostriktion aufgefasst werden [64]:

$$d_{ijl} = 2\epsilon_0\epsilon_{kl}Q_{ijkl}P_k; \quad (i, j, k = 1, 2, 3), \quad (2.21)$$

wobei d_{ijl} der piezoelektrische Koeffizient, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$), ϵ_{kl} die relative Permittivität des Einkristalls, Q_{ijkl} der elektrostriktive Koeffizient und P_k die spontane Polarisation ist.

Die intrinsische piezoelektrische und dielektrische Antwort ist also mit den elektrostriktiven Koeffizienten Q_{ijkl} sowie der spontanen Polarisation P_s verknüpft. Für polykristalline Keramiken können die Einkristall-Werte in Gleichung 2.21 durch die über alle Kornorientierungen und Domänen gemittelten Werte ersetzt werden [65].

Zum anderen werden alle Effekte, deren Ursache von Domänen (wie z.B. Domänenwandbewegungen oder Domänenumklappen) oder von Wechselwirkungsmechanismen zwischen Defekten sowie zwischen verschiedenen Phasen (wie in PZT) hervorgerufen werden, extrinsische Effekte genannt [66]. Dabei zeigen Untersuchungen, dass die intrinsischen Beiträge zu den elektromecha-

nischen Eigenschaften von „weichem“ PZT⁸ bei Raumtemperatur weniger als 50% beitragen [67], was auch von der Landau-Ginzburg-Devonshire Theorie (LGD) vorhergesagt wird [63]. Der überwiegende Anteil der elektromechanischen Antwort ferroelektrischer Keramiken bei Raumtemperatur wird also den extrinsischen Effekten zugerechnet. Eine weitere Interpretation zur Temperaturabhängigkeit der elektromechanischen Koeffizienten des Materials geht von einer Reduzierung der möglichen Einstellungsmöglichkeiten des spontanen Polarisationsvektors aufgrund einer temperaturinduzierten Phasenverschiebung aus [68].

Folglich kann die elektromechanische Antwort einer ferroelektrischen Keramik als Summe aus intrinsischem und extrinsischem Anteil geschrieben werden [64]:

$$\epsilon = \epsilon_{intr} + \epsilon_{extr}; \quad (2.22)$$

$$d = d_{intr} + d_{extr}; \quad (2.23)$$

Die experimentelle Bestimmung dieser extrinsischen Effekte ist weitaus schwieriger als diejenigen der intrinsischen, die durch theoretische Berechnungen bestimmt werden können [63]. Dennoch gibt es einige experimentelle Ansätze, um diese beiden Effekte zu separieren, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) lässt sich zum einen anhand einer Reflexlagenverschiebung des Beugungswinkels 2θ die elektrische Gitterverzerrung im Großsignalbereich, d.h. die intrinsische Antwort, auf ein elektrisches Feld in-situ beobachten [69, 70, 71]. Weiterhin kann man anhand von relativen Intensitätsänderungen der Beugungsreflexe, die durch ein externes elektrisches Feld hervorgerufen werden, Domänenumklappvorgänge beobachten [72]. Jedoch können durch solche Untersuchungen nur Aufschlüsse über einen Anteil an Nicht-180°-Domänenumklappvorgänge gewonnen werden. Auch mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten lassen sich Informationen über extrinsische Effekte in Anwesenheit elektrischer oder mechanischer Felder gewinnen [73].

Damjanovic et.al. [74, 75] zeigte mittels frequenzvariablen mechanischen Belastungen an ferroelektrischen Keramiken eine Frequenzabhängigkeit der

⁸„Weiches“ oder „hartes“ PZT sind Bezeichnungen für unterschiedliche Dotierungszustände. So ergeben sich „harte“ PZT-Kompositionen durch Akzeptor-Dotierung (entweder durch Pb-Substitution mit monovalenten Ionen wie K⁺ oder durch (Zr,Ti)-Substitution durch dreiwertige Ionen wie Fe³⁺), wodurch Sauerstoff-Leerstellen gebildet werden. Eine Donator-Dotierung hingegen (wie La³⁺ anstelle von Pb und Nb⁵⁺ anstelle von (Zr,Ti)) bewirkt eine Kompensation durch Elektronen oder doppelt negativ geladene Blei-Leerstellen. Akzeptor-dotierte Keramiken besitzen meistens hohe Koerzitivfeldstärken E_c , erhöhte Leitfähigkeit sowie geringe dielektrische Verluste, was auf eine reduzierte Domänenwandmobilität zurückgeführt wird.

piezoelektrischen Koeffizienten d_{ij} , wodurch eine Analyse der feldinduzierten extrinsischen Beiträge möglich wird und somit zur Trennung der mikroskopischen Effekte ausgenutzt werden kann.

Zhang et.al. [65] schlug eine Methode vor, die auf einer temperaturabhängigen Messung der piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten sowie der remanenten Polarisation basiert. Dabei wurde angenommen, dass der piezoelektrische hydrostatische Koeffizient d_h ($d_h = d_{33} + 2d_{31}$) nicht durch Domänenwandbewegungen, also extrinsischen Effekten, beeinflusst wird. Somit kann mittels d_h eine Separation von intrinsischen und extrinsischen Effekten erfolgen.

Eine weitere experimentelle Methode, die auch Grundlage der vorliegenden Arbeit war, basiert auf der Kenntnis, dass Domänenprozesse thermisch aktivierte Vorgänge sind, die bei tiefen Temperaturen nahe 0 K eingefroren werden und somit nicht mehr zur dielektrischen und piezoelektrischen Antwort des Materials beitragen können. Somit lassen sich die hauptsächlich von Domänen hervorgerufenen extrinsischen Effekte von den intrinsischen Eigenschaften des Materials trennen [67, 68, 76, 77].

Kapitel 3

Herstellung der PZT-Keramiken und Gefügecharakterisierung

Im folgenden Kapitel wird der Herstellungsprozess der PZT-Keramiken beschrieben. Anschließend werden die Untersuchungsmethoden vorgestellt, mit deren Hilfe die Charakterisierung der Proben stattfand. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengefasst.

3.1 Probenherstellung

Die stöchiometrisch eingewogenen PZT-Pulver mit einem Dotierungsgehalt von 2 mol-% Lanthan wurden nach dem sogenannten Mischoxid-Verfahren hergestellt [78]. Des Weiteren erfolgte die Einwaage des Lanthanoxides (La_2O_3) unter der Annahme einer vollständigen A-Platz-Substitution. Dabei wurden vier Pulver mit unterschiedlichen Zr/Ti-Zusammensetzungen synthetisiert.

Um eine homogene Pulvermischung aus den verschiedenen Metalloxiden zu erhalten, wurden diese unter Zugabe von tetragonal stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln (1-2 mm Durchmesser) und Isopropanol 3 h bei 1000 U/min. in einem Polyamidatritor gemahlen. Danach wurde durch Rotationsverdampfen des Isopropanols bei 60°C und 20 kPa die Suspension getrocknet und für einen weiteren Tag im Trockenschrank bei 100°C aufbewahrt. Anschließend wurden die Pulver mit einem 160 μm -Sieb gesiebt, um die bei dem Prozess entstandenen Agglomerate zu zerstören.

Die eigentlichen PZT-Mischkristalle werden erst bei einem weiteren thermischen Behandlungsschritt -der sog. Kalzinierung- gebildet. Dazu wurden die Pulver in PbO -gesättigten Al_2O_3 -Tiegeln in einem Kammerofen (Fa. Na-

	a-Pulver	b-Pulver	c-Pulver	d-Pulver
Zr/Ti-Verhältnis	45/55	50/50	55/45	60/40
La-Gehalt [mol-%]	2	2	2	2
Kalzinierungstemperatur [°C]	850	850	850	850

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der hergestellten PZT-Pulver.

bertherm, Bremen) 2 h lang bei 850°C erhitzt. Danach erfolgte ein erneuter Mahl- und Trocknungsschritt. Die Zusammensetzungen der hergestellten Pulver sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Formgebung Um zylindrische Proben zu erhalten, wurden ca. 8 g des PZT-Pulvers mit Hilfe von Stahl-Matrizen 30 s bei 2 kN vorverdichtet und anschließend 60 s bei 400 MPa kalisostatisch zu Grünlingen gepresst.

Druckloses Sintern Gesintert wurden die Proben in einem Hochtemperaturofen (Fa. Gero, Neuhausen) in O₂-Atmosphäre und auf einem PbZrO₃ + 8 Gew.-% ZrO₂-Pulverbett, um während der Verdichtung ein PbO-Abdampfen zu vermeiden [79].

Die Sinterdauer betrug bei allen Proben jeweils zwei Stunden. Die relativen Dichten der Proben variierten in einem Bereich von 96-100 % der theoretischen Dichte.

SPS Mit Hilfe der SPS-Technik ist man in der Lage, Grünkörper im Vergleich zu konventionellen Sinter Techniken innerhalb von wenigen Sekunden bis Minuten zu dichten Massiv-Keramiken zu verdichten [80]. Zwar sind die genauen Mechanismen dieses Sinterprozesses noch ungeklärt, jedoch wird diese Methode schon genutzt, um aufgrund der kurzen Sinterdauer und der damit verbundenen sehr verkürzten Kornwachstumsphase nanokristalline Keramiken herzustellen [48, 49].

Mit Hilfe dieser neuen Technik wurde eine tetragonale PZT-Probe (SPS2) in Kooperation mit dem Arrhenius Institut der Universität Stockholm (Schweden) gesintert. Die Sinterparameter dieser Probe sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Probenpräparation Die nach dem Sinterprozess vorliegenden Zylinder (Abmessungen ca. h=10 mm; \varnothing =12,5 mm) wurden dann zur weiteren Charakterisierung mit Hilfe einer Diamantsäge in ca. 1 mm dünne Scheibchen zersägt und deren Oberflächen poliert, wobei für REM-Untersuchungen zusätzlich als letzter Präparationsschritt eine leicht ätzende Al₂O₃-Suspension (Mas-

Probe	Pulver	SPS-Bedingungen	Heizrate	Bemerkungen
SPS2	a-Pulver	800/3/50	100°C/min.	Druck ab T_f

Tabelle 3.2: Sinterparameter der tetragonalen SPS-PZT-Probe (Bemerkungen: 800/3/50 = gesintert bei 800°C für 3 Minuten bei einem mechanischen Druck von 50 MPa; T_f = Endtemperatur).

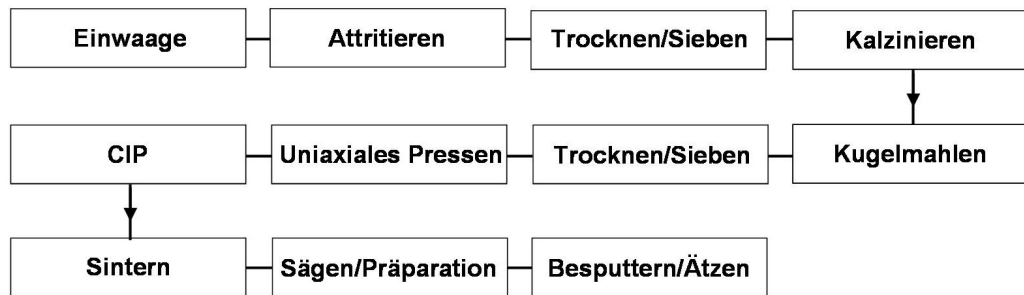


Abbildung 3.1: Fluss-Diagramm der Probenherstellung.

termed) zum Einsatz kam. Nach der keramographischen Präparation wurden die Proben vier Stunden bei 500°C einer Wärmebehandlung unterzogen, um eventuelle, durch die Präparation verursachte, Textureffekte zu beseitigen [78].

Der komplette Ablauf der Probenherstellung ist anhand eines Fluss-Diagramms in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

3.2 Probencharakterisierung

In diesem Abschnitt werden die Methoden und Vorgänge erläutert, anhand derer die PZT-Keramiken präpariert und anschließend charakterisiert wurden.

3.2.1 Gefügeuntersuchungen mittels REM

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden die PZT-Proben hinsichtlich ihres Gefüges untersucht. Hierzu wurden jeweils die ersten und letzten PZT-Scheibchen kalt eingebettet und anschließend keramographisch präpariert.

Um Korngrenzen und Domänenstrukturen mit dem REM abbilden zu können, mussten die Proben nasschemisch angeätzt werden. Dazu wurde eine Lösung aus 95 ml destilliertem H₂O, 5 ml HCl und 5 Tropfen HF ver-

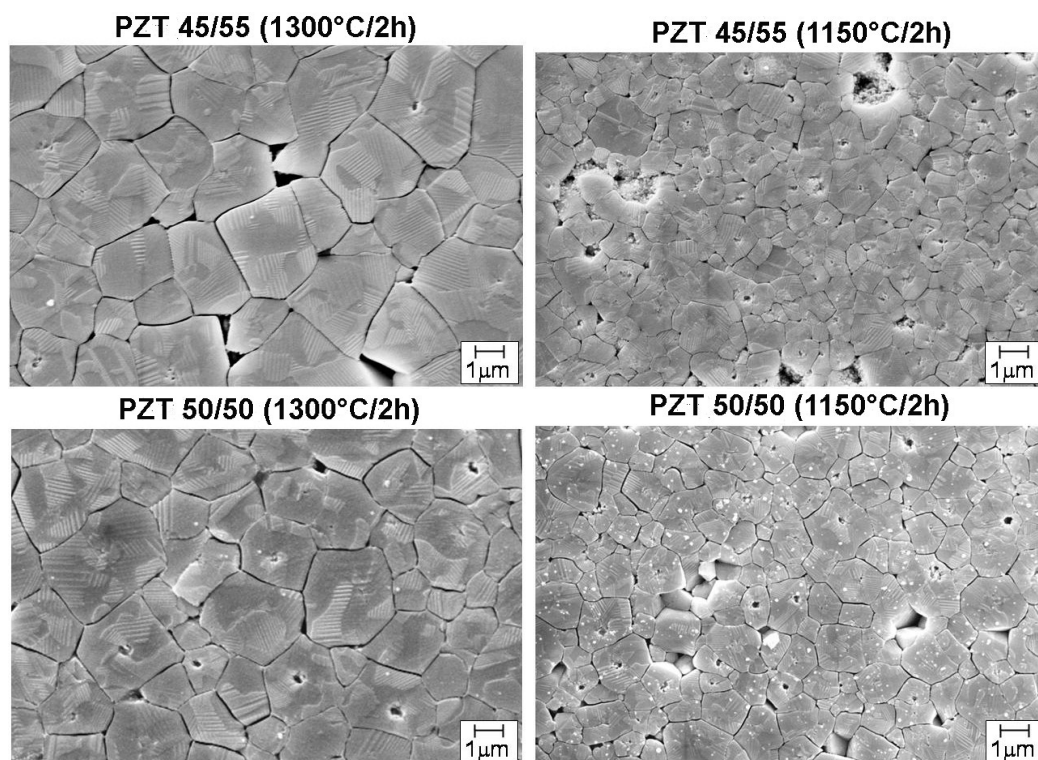


Abbildung 3.2: REM-Aufnahmen (20000-fache Vergrößerung) der bei 1300°C (linke Spalte) und bei 1150°C (rechte Spalte) gesinterten PZT-Proben mit unterschiedlichem Zr/Ti-Verhältnis.

wendet, wobei die Proben mit einer Ätzdauer von 8-14 s angeätzt wurden. Weiterhin mussten die Keramiken zur Untersuchung mit dem REM aufgrund der starken elektrischen Aufladung beim Abbildungsprozess noch mit Gold bedampft werden.

Um die Korngrößenverteilungen festzustellen, wurden die REM-Gefügebilder der Keramiken mit einer Analysesoftware (ANALYSIS, Soft Imaging System GmbH, Münster) statistisch ausgewertet. Dabei wurden jeweils für eine Verteilung einer Probe mehr als 1000 Körner ausgewertet, um einen aussagekräftigen Wert zu erhalten.

Die Untersuchungen wurden mit einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan 440, Leica Cambridge Ltd., England) durchgeführt. In den Abbildungen 3.2 und 3.3 sind die REM-Aufnahmen der hergestellten PZT-Keramiken mit unterschiedlicher Sinter Temperatur und Zr/Ti-Verhältnis abgebildet. Dabei wurde zum besseren Vergleich jeweils die Probe der größten bzw. der kleinsten Korngröße (Sinter Temperatur) gegenübergestellt. Man erkennt, dass alle Proben nach dem Sinterprozess gut verdichtet wur-

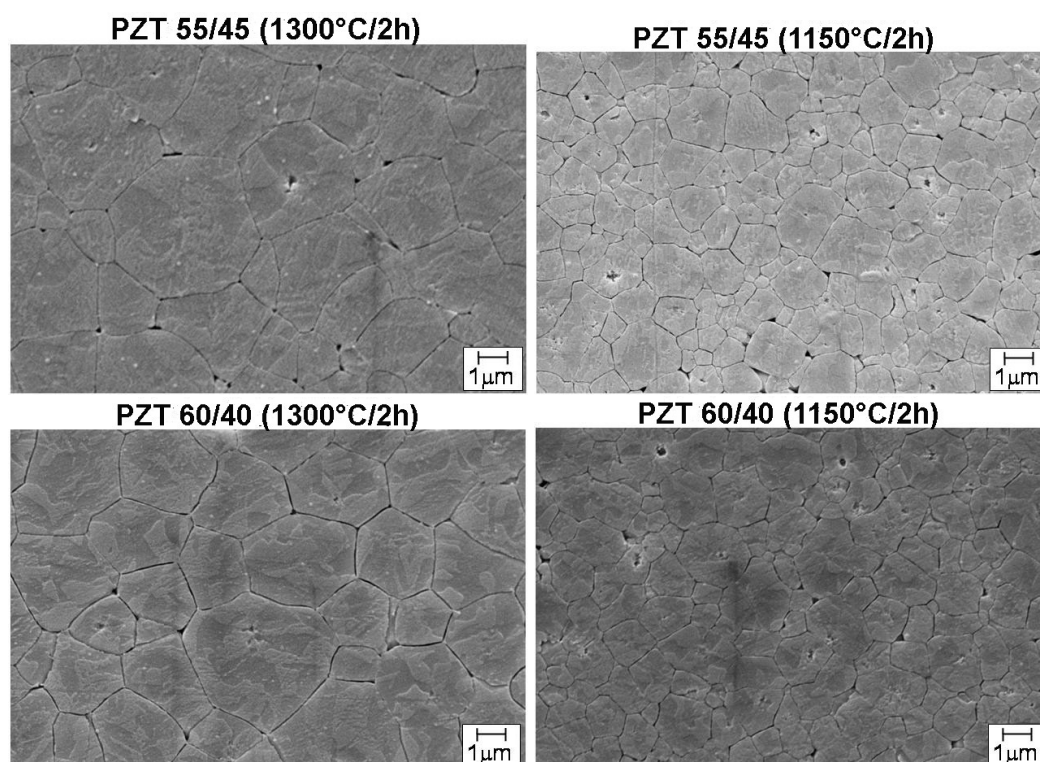


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen (20000-fache Vergrößerung) der bei 1300°C (linke Spalte) und bei 1150°C (rechte Spalte) gesinterten PZT-Proben mit unterschiedlichem Zr/Ti-Verhältnis.

den. Zwischen den einzelnen Kristalliten ist keine und nur an vereinzelten Tripelpunkten Restporosität erkennbar. Auch sind die von Hammer [78] für den Mischoxid-Prozess typischen Ätzlöcher in einigen Kornmitten bei allen Proben zu beobachten, die auf chemische Inhomogenitäten innerhalb des Kristallits hindeuten. Weiterhin erkennt man den deutlichen Einfluss der Sintertemperatur auf die Korngröße: so besitzen die Proben, die bei 1300°C verdichtet wurden, eine um über einen Faktor 2 größere mittlere Korngröße als die Proben, die bei 1150°C gesintert wurden. Bei den Proben mit überwiegend tetragonalem Phasenanteil (s. Abbildung 3.2) erkennt man gut die typischen, z.T. sehr feingliedrigen Domänenstrukturen (sog. Fischgrätenstrukturen), während bei den PZT-Proben mit überwiegend rhomboedrischem Phasenanteil (s. Abbildung 3.3) aufgrund der Gitterstruktur eher breite Domänenmuster zu beobachten sind [81].

3.2.2 Elektrische Großsignal-Messungen

Zur Bestimmung der makroskopisch-feldinduzierten elektrischen Eigenschaften wurden am IKM Großsignalmessungen durchgeführt. Dazu wurden die Oberflächen der aus den PZT-Zylindern abgesägten, ca. 1 mm dünnen Scheibchen keramographisch mittels SiC-Schleifpapier und H₂O präpariert. Diese polierten Oberflächen wurden anschließend durch Aufdampfen einer Goldschicht mit Elektroden versehen, um eine gute Kontaktierung während der Messungen zu gewährleisten. Die Dicke der Elektrodenschicht lag hierbei in der Größenordnung von 100 nm. Dabei fand das Polen sowie die Messung der Polarisation P der Proben in Abhängigkeit des angelegten \mathbf{E} -Feldes mit Hilfe einer Sawyer-Tower-Schaltung statt, bei der die Spannung an einem Vergleichkondensator bekannter Kapazität gemessen wurde, woraus sich die Polarisation der zu messenden Probe ermitteln ließ. Gleichzeitig zur Polarisations-Messung wurde auch noch die Dehnung S der Probe bestimmt. Die Messung sowie die Datenerfassung erfolgte mit Hilfe eines am IKM entwickelten Software-Programms (LabView) [82]. Die PZT-Probe lag während der Messung zwischen zwei mit Gold beschichteten Elektrodenstiften, an die das Potential angelegt wurde. Die Amplitude der Spannung wurde dabei bei sämtlichen Polungsvorgängen in 50 V-Schritten auf die gewünschte maximale positive (und negative) Amplitude hoch- und wieder heruntergefahren. Die Messung erfolgte damit quasistatisch, da nach jeder 50 V-Erhöhung 200 ms gewartet wurde bevor der Datensatz erfasst wurde. Die angelegten Lastfrequenzen lagen somit in einem Bereich von 5-10 mHz. Während der Messungen lagen die Keramiken zum Schutz vor elektrischen Überschlügen in einem Silikon-Ölbad.

Die Messapparatur bestand aus einem bipolaren Hochspannungsnetzgerät (F.u.G. Elektronik GmbH, Rosenheim), einem induktiven Wegaufnehmer (LVDT, TESA TT60) und einem PC, mit dem man über eine GPIB-Karte mittels eines LabView-Programms einerseits sämtliche Vorgänge während einer Messung simultan verfolgen und steuern und andererseits die protokollierten Messdaten auswerten konnte.

Die elektrische Polungsfeldstärke betrug bei den PZT-Proben mit überwiegend tetragonalem Phasenanteil 4 kV/mm, während sie bei den rhomboedrischen PZT-Proben jeweils 1 kV/mm betrug. Da Probe SPS2 unter den gegebenen Bedingungen nicht polarisierbar war, wurde sie mit einer höheren elektrischen Feldstärke von 7 kV/mm beaufschlagt.

Die remanente Polarisation P_r wurde anhand der Messdaten als Mittelwert der positiven und negativen remanenten Polarisation aus den Messkurven gebildet. Die Koerzitivfeldstärke E_c wurde anhand der $P(E)$ -Messdaten aus dem Schnittpunkt der $P(E)$ -Kurve mit dem Ordinaten-Nullpunkt im po-

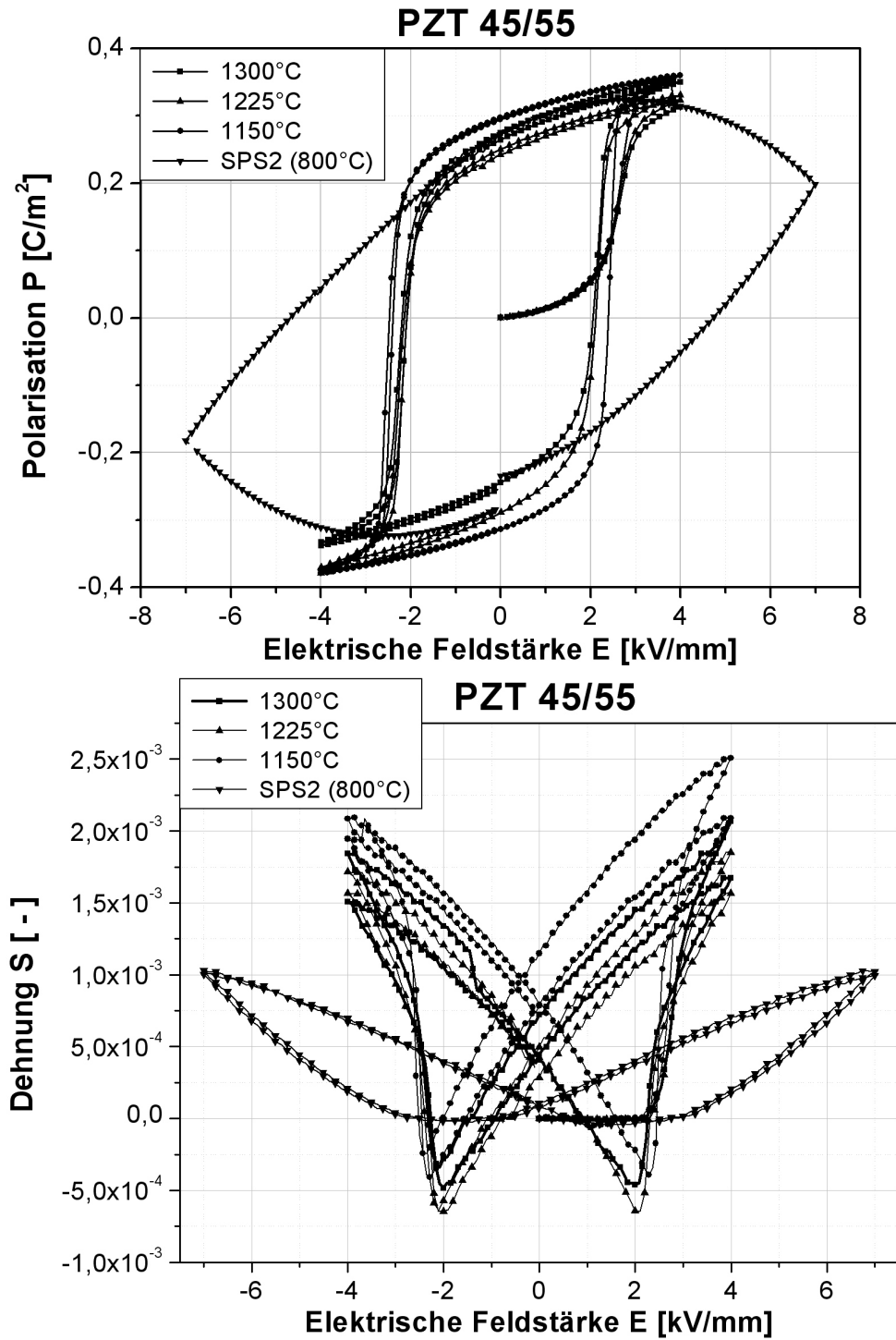


Abbildung 3.4: Elektrische Großsignal-Messungen anhand 2 bipolarer Zyklen an den tetragonalen PZT-Proben: Polarisations- (oben) und Dehnungs-Hysterese (unten).

sitiven Quadranten ermittelt.

In Abbildungen 3.4 sind die bipolaren Messzyklen am Beispiel der tetragonalen PZT 45/55 Proben gezeigt.

3.2.3 XRD

Die Gitterparameter der ungepolten sowie der gepolten Proben wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelt. Die ungepolten Proben wurden nach der keramischen Präparation bei 500°C und einer Haltezeit von 30 min. einer Wärmebehandlung unterzogen, um Textureffekte, die beim Säge- und Polierprozess entstehen können, auszuschließen [78].

Für die Untersuchungen stand ein kommerzielles Pulverdiffraktometer (Modell D500, Siemens, München) mit Bragg-Brentano-Geometrie und Szintillationszählrohr zur Verfügung. Die verwendete Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung hatte eine Wellenlänge von 1,5406 Å.

Die Messungen der XRD-Aufnahmen erfolgte über einen Winkelbereich 2θ , der je nach Untersuchung variiert wurde: so erfolgte zur Bestimmung des c/a-Verhältnisses bei tetragonalen Proben ein 2θ -Scan im Bereich von 42,5°-46,5°, da in diesem Winkelbereich die (002)- und (200)-Reflexe der tetragonalen Phase liegen, während die rhomboedrischen (111)-Reflexpaare zwischen 36°-40° untersucht wurden. Die gemessenen XRD-Reflexe wurden dabei mittels einer Pearson VII-Funktion mit einem frei erhältlichen Software-Programm namens WinFit (Version 1.2.1, S. Krumm, Uni Erlangen) angefitet und somit die 2θ -Winkellagen ermittelt, woraus anschließend die Gitterparameter berechnet wurden. Dabei wurde für jeden Beugungs-Reflex ein asymmetrisches Reflexprofil zugelassen und die Cu-K $_{\alpha 2}$ -Strahlung korrigiert. Des Weiteren fand der Röntgenpeak der Goldelektrode dadurch Berücksichtigung, dass er nach dem Anfiten vom gesamten Spektrum subtrahiert wurde. Ein komplettes Spektrum ist in Abbildung 3.5 zu sehen: zwischen Probe PZT 45/55 1150°C und Probe SPS2 gibt es deutliche Peakverbreiterungen und -verschiebungen, die zum einen aus der geringen Korngröße von Probe SPS2 und zum anderen von Fremdphasen (PT) herrühren.

Ein Beispiel eines Fitprozesses ist in Abbildung 3.6 anhand des (002)/(200)-Beugungsreflexpaares an der gepolten tetragonalen PZT-Probe, die bei 1300°C gesintert wurde, und der Probe SPS2 dargestellt. Dabei stellt der linke XRD-Reflex hoher Intensität des oberen Diagramms den tetragonalen (002)-Reflex dar, während der rechte Beugungsreflex den tetragonalen (200)-Reflex kennzeichnet. Der mittlere Reflex stammt von der Goldelektrode, die durch Anfiten eines eigenen Peaks und anschließender Subtraktion vom XRD-Spektrum bei der Auswertung berücksichtigt wurde.

Im unteren Diagramm ist der gleiche Winkelbereich für Probe SPS2 zu

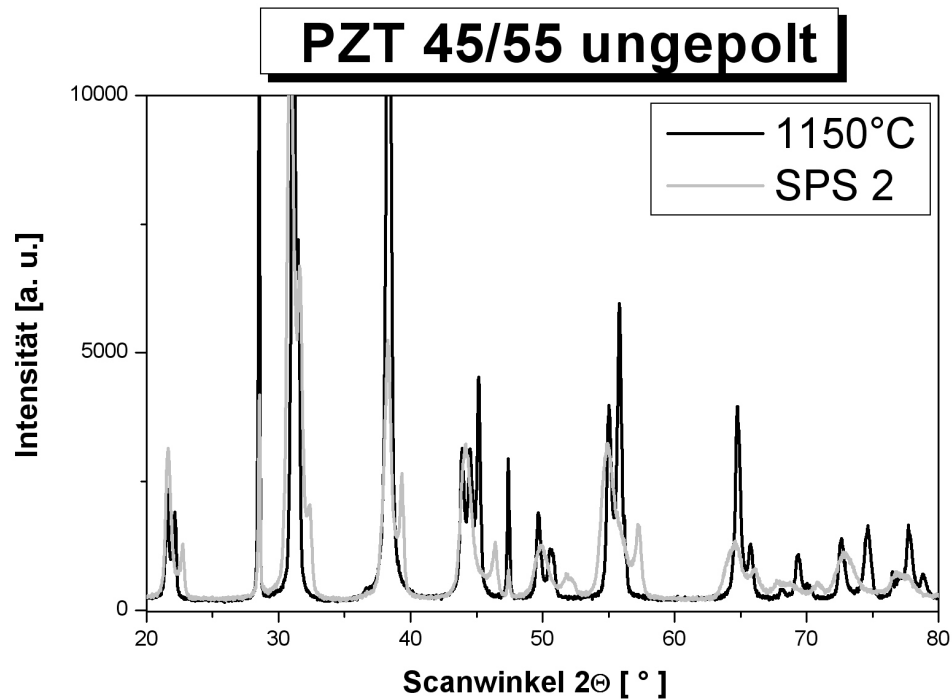


Abbildung 3.5: Komplettes XRD-Spektrum von Probe PZT 45/55 1150°C und SPS2. Es sind deutlich Peakverschiebungen zwischen den beiden Proben erkennbar, die von Fremdphasen (PT) der Probe SPS2 hervorgerufen werden.

sehen: aufgrund der kleinen Korngröße dieser Probe stellt man eine deutliche Reflexverbreiterung fest [48]. Aus dem Anfitzen der Röntgenpeaks ergibt sich eine sehr kleine Verzerrung von 1,007. Eine Analyse des XRD-Spektrums über den kompletten 2θ -Winkelbereich von 20°-80° ergab eine Anwesenheit von Fremdphasen. Der rechte Reflex geringerer Intensität deutet auf solch eine Fremdphase (PbTiO_3) hin.

Aus den Untersuchungen von Hammer [78], die den Phasenanteil an PZT-Proben gleicher Zusammensetzung aus röntgendiffraktometrischen Analysen bestimmte, ist bekannt, dass PZT-Proben mit einem Zr/Ti-Verhältnis von 45/55 bzw. 60/40 phasenrein sind, d.h. aus einer reinen tetragonalen bzw. reinen rhomboedrischen Phase bestehen.

In Tabelle 3.3 sind die kompletten, der durch die oben beschriebenen Charakterisierungsmethoden erhaltenen Parameter, aufgelistet.

Wie zu erwarten, erkennt man eine Variation der mittleren Korngröße in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Bei den ungepolten PZT 45/55 Proben erkennt man weiterhin eine tendenzielle Abnahme der Gitterverzerrung

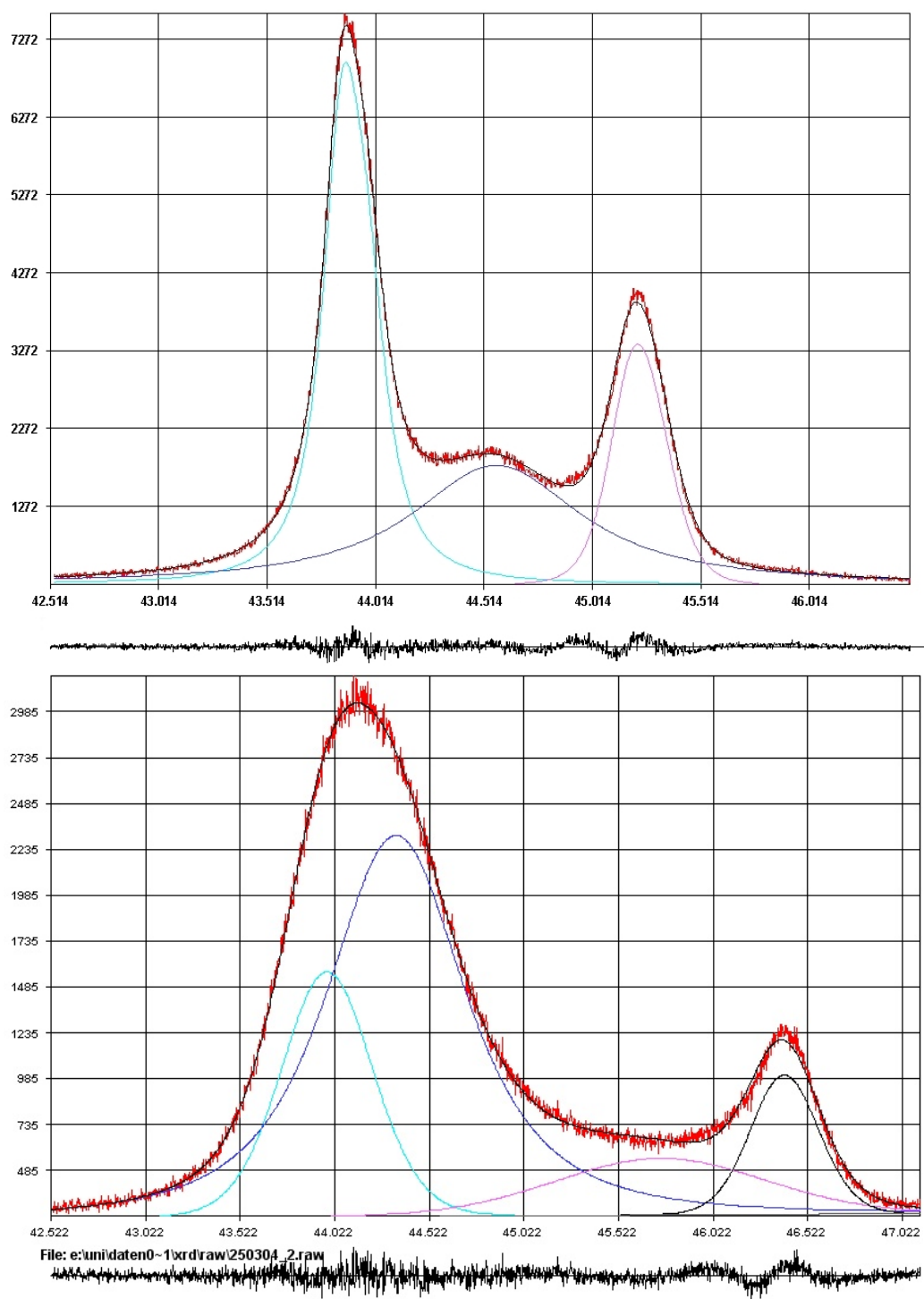


Abbildung 3.6: Profilanpassung am Beispiel des tetragonalen (002)/(200)-Reflexpaares von den gepolten PZT-Proben (1300°C, oben) und Probe SPS2 (unten): dargestellt sind experimentelle Messkurve, berechnete Einzelpeaks sowie die daraus resultierende Fitkurve. Aufgrund der geringen Größe der Kristallite bei Probe SPS2 registriert man eine deutliche Reflexverbreiterung.

Proben	T_s	$\langle g \rangle$	c/a	P_r	S_r	E_c	c/a^*
PZT 45/55	1300/2h	2,5	1,0276	0,26	1,20	2,08	1,0282
”	1225/2h	1,5	1,0273	0,27	1,24	2,10	1,0289
”	1150/2h	1,1	1,0273	0,31	1,37	2,43	1,0288
SPS2	800/0h	0,3	1,0079	-	-	-	1,0070
PZT 50/50	1300/2h	2,5	1,0239	0,28	1,60	1,38	1,0245
”	1225/2h	1,5	1,0235	0,28	1,87	1,81	1,0241
”	1150/2h	1,1	1,0238	0,27	1,65	1,81	1,0244
PZT 55/45	1300/2h	2,6	1,00245	0,34	2,22	0,69	1,00614
”	1225/2h	1,6	1,00505	0,36	2,11	0,75	1,00584
”	1150/2h	1,2	1,00712	0,36	2,31	0,80	1,00629
PZT 60/40	1300/2h	2,7	1,00666	0,31	0,14	0,69	1,00652
”	1225/2h	1,7	1,00686	0,33	1,51	0,74	1,00653
”	1150/2h	1,3	1,00647	0,31	1,31	0,76	1,00702

Tabelle 3.3: Sinterbedingungen (Sintertemperatur T_s [°C] und Haltezeit), mittlere Korngröße $\langle g \rangle$ [μm] und Gitterparameter c/a im ungepolten Zustand sowie remanente Polarisierung P_r [Cm^{-2}], remanente Dehnung S_r und c/a^* -Verhältnis im gepolten Zustand der hergestellten PZT-Keramiken. Im Falle rhomboedrischer Proben bedeutet c/a das Verhältnis von $d_{(111)}/d_{(-111)}$.

mit kleiner werdender Korngröße. Dies bedeutet eine Abnahme der Tetragonalität der Elementarzelle, was auch eine Abnahme der spontanen Polarisierung bedeutet. Zu einem ähnlichen Resultat kam auch Randall et.al. [46] bei seinen Untersuchungen an PZT-Keramiken. Jedoch beobachtet man an denselben gepolten tetragonalen Proben sowohl eine leichte Zunahme der Gitterverzerrung bei gleichzeitiger Zunahme der remanenten Polarisierung P_r und der remanenten Dehnung S_r mit abnehmender Korngröße, was im Widerspruch zur Randallschen Arbeit steht.

Bei den PZT 50/50 Proben ist hingegen sowohl bei den ungepolten als auch bei den gepolten Proben keine klare Tendenz hinsichtlich Gitterverzerrung oder remanenten Größen zu erkennen. Bei den PZT 55/45 und PZT 60/40 Proben lässt sich außer einer Zunahme des $d_{(111)}/d_{(-111)}$ -Verhältnisses bei den ungepolten PZT 55/45 Proben mit abnehmender Korngröße ebenfalls keine eindeutigen Aussagen treffen.

Kapitel 4

Untersuchung der integralen Domänenantwort: Temperaturabhängige Messungen der dielektrischen Eigenschaften im Kleinsignalbereich

Temperaturabhängige, dielektrische Messungen von PZT-Keramiken sind sowohl aus theoretischer als auch aus praktischer Sicht von großer Relevanz. Denn einerseits benötigen die Theoretiker zur Modellierung der Phasenübergänge eines komplexen Systems mit mehreren, chemischen Elementen temperaturabhängige Parameter. Andererseits müssen in der Praxis eingesetzte PZT-Keramiken, wie z.B. im Automobilbereich als Aktoren in der Dieseleinspritztechnik, ihre Einsatzfähigkeit auch bei enormen Temperaturschwankungen (von -20°C bis 60°C) unter Beweis stellen und funktionsfähig arbeiten.

In diesem Kapitel werden zuerst kurz die Grundlagen der Impedanzanalyse erläutert und danach der Aufbau eines Kryo-Messstandes sowie die Durchführung der Messungen beschrieben. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

4.1 Grundlagen der Impedanzanalyse

In diesem Abschnitt wird das Prinzip der frequenzabhängigen Impedanzmessung beschrieben. Eine detaillierte Darstellung zu diesem Thema findet man

u.a. in dem Buch von McDonald [83].

Eine an eine Probe angelegte sinusförmige Wechselspannung \hat{U} ruft in der Probe einen ebenfalls sinusförmigen Strom \hat{I} hervor, unter der Voraussetzung eines linearen Verhaltens. Dabei definiert man die Impedanz \hat{Z} als den komplexen Quotient aus Spannung und Stromstärke:

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = |\hat{Z}| \cdot e^{i\varphi} = Z' + iZ''; \quad (4.1)$$

wobei Z' den Realteil, Z'' den Imaginärteil von \hat{Z} darstellen und φ dem Phasenwinkel entspricht.

Die relative Dielektrizitätskonstante des Materials lässt sich aus der komplexen Impedanz Z berechnen:

$$\epsilon = \frac{1}{\mu Z} = \frac{l}{i\omega\epsilon_0 \cdot A \cdot Z}; \quad (4.2)$$

wobei $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz, ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante, A die Elektrodenfläche und l die Dicke der Probe ist.

Eine weitere wichtige Messgröße stellt der sog. Verlustwinkel $\tan\delta$ dar, der ein Maß für den Energieverlust zwischen eingebrachter und gespeicherter elektrischer Ladung im Dielektrikum darstellt und folgendermaßen definiert ist:

$$\tan\delta = \frac{Z''}{Z'}; \quad (4.3)$$

4.2 Aufbau eines Kryo-Messstandes

Zur Abkühlung der Volumenproben wurde ein zweistufiger Gifford-McMahon-Kühler (Leybold) eingesetzt. Die Kälteleistung der zweiten Stufe des Kühlers ist dabei mit 2 W bei 20 K ausreichend dimensioniert, um die Versuchsproben problemlos auf 15 K abkühlen und konstant auf dieser Temperatur halten zu können. Das Evakuieren der Messkammer und der dabei erreichte, nahezu konstante Druck in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ mbar wurde von einer Drehschieberpumpe in Kombination mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold) geleistet. Zur Temperaturregelung ist auf den Kaltkopf eine Heizplatte geschraubt, die eine stufenlose Temperatureinstellung bis 320 K gegen die Kühlleistung des Kaltkopfes durch Variation der angelegten Spannung erlaubt, die durch eine Spannungsquelle (Votcraft) vorgegeben wird. Die Temperatur wurde dabei mit Hilfe einer tieftemperaturgeeigneten Silizium-Diode

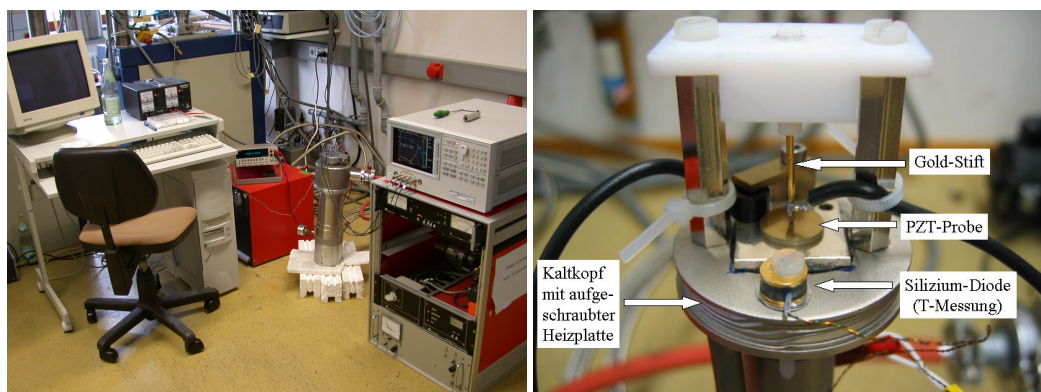


Abbildung 4.1: Kryostat-Kleinsignal-Messplatz: linkes Bild: Ansicht des kompletten Systems; rechtes Bild: Kaltkopf mit eingebauter PZT-Probe

gemessen. Die Messgenauigkeit der Diode liegt im relevanten Temperaturbereich von 3-400 K bei $\pm 0,1$ K.

Die zu untersuchende und mit Elektroden versehene Keramikscheibe lag dabei auf einer 2mm-dicken Silberplatte, die mit Hilfe eines tieftemperaturbeständigen und wärmeleitfähigen (aber nicht elektrisch-leitfähigen) Polymers (Stycast) auf die Heizplatte des Kaltfingers geklebt worden war. Damit wird einerseits ein guter, wärmeleitfähiger Kontakt mit dem Kaltfinger gewährleistet und andererseits ein Kurzschluss mit dem Kühlsystem vermieden, so dass elektrische Messungen der Probe möglich sind. Die Impedanzmessung selbst ist eine 2-Punkt-Messung, wobei ein Abgriff mittels eines Goldstiftes, der auf der einen Goldelektrode der Keramikprobe aufsitzt, und der zweite Abgriff an der Silberplatte getätigt wird (s. Abbildung 4.1, rechtes Bild).

Die zur Temperaturmessung eingesetzte Silizium-Diode ist, in Analogie zur Probe, auf der Silberplatte angebracht, wodurch eine realistische Kenntnis der Probestemperatur gewährleistet wird.

Die zur elektrischen Messung verwendeten Kabel sind gegen äußere Störungen geschirmt und auf eine Länge von 1 m begrenzt, um Kompensationen und Korrekturen mit Hilfe des Impedanzanalysators (HP4294A) durchführen zu können. Sämtliche Kabel wurden durch eine Vakuumdurchführung mit Hilfe von Lemo-Steckern zu ihren Geräten geführt. Das komplette System sowie eine Nahaufnahme des Kaltkopfes mit Probe sind in Abbildung 4.1 zu sehen.

Der Messstand zur temperaturabhängigen Messung der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Materialien besitzt zwei wesentliche Vorteile:

- durch ein Messen im Vakuum und dem damit verbundenen Ausschluss von Kondensationseffekten beim Abkühlprozess werden Kontaktierungs-

probleme zwischen den Elektroden (Goldstift und PZT-Probe) vermeiden

- mit Hilfe des Kaltkopfes und einer darauf geschraubten Heizplatte ist sowohl ein definiertes Abkühlen als auch Erwärmen der Probe möglich, bei gleichzeitig geringem Energieaufwand.¹

4.3 Durchführung der Messungen

Vor jeder Messung wurden die geräteinternen Routinen zur Open-, Short- und Phasenkalibrierung am Impedanzanalysator HP4294A durchgeführt. Dabei wurde sowohl das Untergrundrauschen sowie mögliche Eigenfrequenzen des Systems bestimmt, die dann von dem Gerät bei Messungen automatisch berücksichtigt und korrigiert wurden. Dadurch wurde das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert.

Danach wurde die PZT-Probe auf die zuvor mit Aceton gereinigte Silberplatte gelegt und mit dem Goldstift kontaktiert. Bevor das Schließen des Rezipienten erfolgte, wurde der Kontakt anhand einer Messung überprüft: war bei den gepolten Proben ein charakteristisches Spektrum mit den typischen Resonanzfrequenzen zu sehen und lag die gemessene Kapazität in dem für diese Probe erwarteten Bereich, so wurde der Rezipient geschlossen und mit dessen Evakuierung begonnen. Dabei erzeugte eine Drehschieberpumpe (Leybold) einen Druck von ca. 1 mbar bevor die Turbomolekularpumpe (Leybold) dazugeschaltet wurde und bei Normalbetrieb einen Druck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar leistete. Dadurch wurde beim Abkühlvorgang weitestgehend ein Kondensieren von Fremdatomen an der dafür sensiblen Kontaktstelle zwischen Goldstift und PZT-Probe vermieden.

Die Amplitude der angelegten Wechselspannung betrug bei allen Messungen 0,5 V. Die Einstellungen bezüglich Frequenzbereich und Auflösung wurden manuell am Gerät vorgenommen. Dabei konnte ein Frequenzbereich von 40 Hz - 110 MHz mit maximal 801 Messpunkten durchfahren werden.

Nach Einbau der Probe und Evakuierung erfolgte eine Messung über einen Frequenzbereich von 1 kHz-20 MHz bei Raumtemperatur. Danach wurde die Probe bis auf 15 K abgekühlt, wobei die mittlere Abkühlrate 2,4 K/min.

¹Bei einem anderen Messstand zur temperaturabhängigen Messung der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften (Delta-Klimakammer-Apparatur) wurde zum Abkühlen der Probe N₂-Gas verwendet, das in einen zur Probe verhältnismäßig großen, nicht abgedichteten Raum eingesprüht wurde. Dies hatte Kontaktierungsprobleme -durch ein Kondensieren der Umgebungsluft auf der Probe und an den Elektroden- und aufgrund des schlechten Wärmeübertrags von Gas-Festkörper einen langen Abkühlprozess zur Folge.

betrug. Der Abkühlvorgang dauerte ca. 90-120 Minuten. Anschließend wurde die Probe durch Aufnahme von Impedanzspektren in verschiedenen Frequenzbereichen bei 15 K charakterisiert. Waren die Messungen bei 15 K abgeschlossen, so wurde die PZT-Keramik mit einer mittleren Aufheizrate von 5 K/min. bis zur nächsten Temperatur erwärmt, wobei die Temperaturschrittweite 40 K betrug. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit Hilfe einer in diesem Temperaturbereich einsetzbaren Silizium-Diode, deren Widerstand gemessen und dadurch die Temperatur ermittelt wurde. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde die Spannung, die zum Erwärmen der Heizplatte diente, reduziert und auf einem konstanten Niveau gehalten. Bevor eine neue Messung gestartet wurde, diente eine 20-minütige Wartezeit dem Einpendeln des Temperaturgleichgewichts zwischen gemessener Temperatur der Si-Diode auf der Heizplatte und der PZT-Probe. An der Konstanz der Kapazitätsmesswerte der Probe konnte dabei überprüft werden, ob das Temperatur-Gleichgewicht erreicht und die Probe auf konstanter Temperatur war. Der eingestellte Frequenzbereich wurde mit maximaler Auflösung (801 Punkten) durchfahren, wobei eine Mittelung aus 100 Einzelmessungen an jedem Punkt manuell am Messgerät HP4294A eingestellt wurde. Eine komplette $\epsilon(T)$ -Messung über den gesamten Temperaturbereich von 15-300 K dauerte somit ca. neun Stunden.

4.4 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen dielektrischen Messungen an ungepolten sowie gepolten Proben im Kleinsignalebereich vorgestellt. Diese Messungen hatten als wesentliches Ziel, extrinsische Effekte der Proben zu analysieren, um eine Aussage über Domänenefekte in Abhängigkeit von Kristallstruktur und Korngröße treffen zu können.

4.4.1 Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften der Proben

Die temperaturabhängigen Experimente erstreckten sich über einen Temperaturmessbereich von 15-300 K. Die elektrische Polungsfeldstärke betrug bei den tetragonalen Proben jeweils 4 kV/mm, während die Proben mit überwiegend rhomboedrischen Phasenanteil jeweils mit einer elektrischen Feldstärke von 1 kV/mm beaufschlagt wurden. Lediglich Probe SPS2 musste mit einer Feldstärke von 7 kV/mm beaufschlagt werden, da sich die bei den anderen tetragonalen Proben angelegte elektrische Feldstärke von 4 kV/mm zur Polung nicht ausreichend groß war. Aus diesem Grund wird Probe SPS2 auch

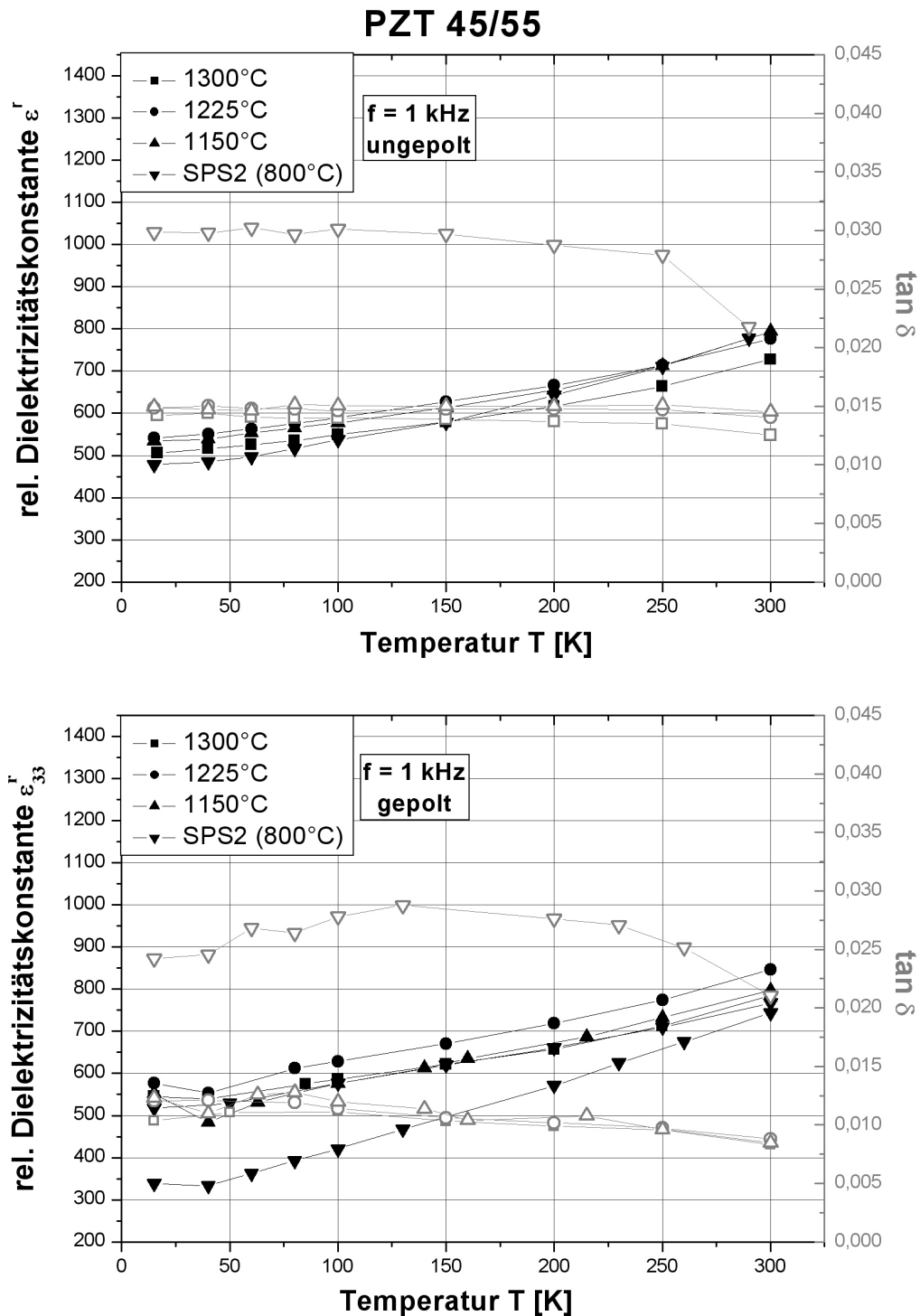


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit von ϵ und $\tan \delta$ der PZT 45/55 Proben im ungepolt (oben) und gepolt (unten).

gesondert betrachtet und separat in den Diagrammen aufgeführt.

Um Relaxations- und Domänenreorientierungseffekte auszuschließen, fanden die Experimente erst mindestens 24 h nach der Polung statt [84]. Die Auswertung der Messdaten erfolgte bei den tetragonalen Proben bei einer Frequenz von 1 kHz, während diejenige der PZT 55/45 bzw. PZT 60/40 Proben bei 50 kHz stattfand. Die Auswertung bei unterschiedlichen Frequenzen unterhalb 100 kHz hatte aber keine Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit der Daten, da die Variation der Messwerte der PZT 55/45 bzw. PZT 60/40 Proben in diesem Frequenzbereich kleiner als 3% war.

Generell ist bei den folgenden vier Abbildungen bei den ungepolten Proben auf der linken Ordinatenachse die relative Dielektrizitätskonstante des Materials ϵ^r sowie auf der rechten Ordinatenachse der Verlustwinkel $\tan\delta$ über der Temperatur T aufgetragen. Bei den gepolten Proben wurde die rel. Dielektrizitätskonstante in Polungsrichtung gemessen und wird daher mit ϵ_{33}^r bezeichnet.

Um die Abbildungen 4.2-4.5 untereinander besser vergleichen zu können, wurden alle Schaubilder einheitlich skaliert.

Eine Auflistung der Messdaten der einzelnen PZT-Proben wird am Ende des Kapitels präsentiert.

In Abbildung 4.2 sind die experimentellen Messergebnisse der temperaturabhängigen dielektrischen Messungen der PZT 45/55 Proben, die bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen wurden, sowohl im ungepolten (oberes Bild) als auch im gepolten Zustand (unteres Bild) aufgetragen. Die verschiedenen Symbole (Quadrat, Kreis, Dreieck sowie invertiertes Dreieck) kennzeichnen die bei unterschiedlicher Temperatur gesinterten Proben und damit auch deren variierende Korngröße.

Betrachtet man den ϵ^r -Verlauf im ungepolten Zustand, so erkennt man einen deutlichen Abfall mit abnehmender Temperatur. Liegen die Proben bei T=300 K in einem ϵ^r -Bereich von 725-800, so sinken diese Werte bei T=15 K um durchschnittlich 30% auf ca. 525. Auffällig ist, dass bei 300 K die Proben mit den kleinsten Korngrößen (1150°C, SPS2) die höchsten ϵ^r -Werte ($\epsilon^r = 794$) besitzen. Diese nehmen von $\epsilon^r = 794$ bei 300 K auf $\epsilon^r = 533$ bei 15 K um 23% (Probe 1150°C) bzw. von 777 auf 478 um 28% (Probe SPS2) ab.

Betrachtet man die $\tan\delta$ -Kurvenverläufe der Proben, so liegen die drei konventionell gesinterten Proben (1300°C, 1225°C und 1150°C) im gesamten Temperaturintervall in einem ähnlichen Bereich von 0,012-0,015 und weichen nur marginal voneinander ab. Die bei 1150°C gesinterte Probe weist dabei die größten Verluste auf und die bei 1300°C gesinterte Probe die kleinsten. Eine Ausnahme bildet die SPS-gesinterte Probe SPS2: man beobachtet im ganzen Temperaturbereich (außer bei T=300 K) einen mehr als doppelt so

hohen $\tan\delta$ -Wert als für die anderen Proben.

Das untere Diagramm der Abbildung 4.2 zeigt die temperaturabhängigen dielektrischen Kleinsignalmessungen der PZT 45/55 Proben nach einer Polung mit einer elektrischen Feldstärke von 4 kV/mm, was bei diesen tetragonalen Proben ungefähr das Doppelte der Koerzitivfeldstärke E_c bedeutet. Durch die Polung ändert sich die Antwort der Proben im Vergleich zum ungepolten Zustand, was sich durch leicht erhöhte ϵ_{33}^r -Werte bemerkbar macht. Dabei ist die stärkste Änderung bei 300 K bei Probe PZT 45/55 1225°C festzustellen, die von 777 auf 847 um 9% zunimmt. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt dabei wiederum Probe SPS2, bei der als einzige Probe der ϵ_{33}^r -Wert bei 300 K abnimmt.

Im Vergleich zu den Messungen an den ungepolten Proben nehmen die ϵ_{33}^r -Werte bei 300 K mit abnehmender Temperatur auf 15 K um ebenfalls durchschnittlich 30% ab. Die größte Abnahme mit 54% von $\epsilon_{33}^r = 744$ auf 339 registriert man bei Probe SPS2.

Betrachtet man den $\tan\delta$ -Verlauf der gepolten im Vergleich zu den ungepolten Proben, so beobachtet man eine deutlich Abnahme: lag das durchschnittliche Niveau der ungepolten Proben über den gesamten Temperaturbereich bei $\tan\delta = 0,014$ so liegt es nach dem Polungsprozess bei einem Durchschnittswert von $\tan\delta = 0,011$, was eine Reduktion um 21% bedeutet. Jedoch steigen die $\tan\delta$ -Messkurven der gepolten im Gegensatz zu den ungepolten Proben erheblich stärker mit abnehmender Temperatur an.

In Abbildung 4.3 sind die temperaturabhängigen dielektrischen Messkurven der Proben mit einem Zr/Ti-Gehalt von 50/50 aufgetragen. Auch hier zeigt wiederum das obere Diagramm die Kurven der ungepolten und das untere Schaubild dasjenige der gepolten Proben. Erstaunlicherweise besitzen alle drei ungepolten PZT-Keramiken bei 300 K mit 1091 denselben ϵ^r -Wert. An der bei 1150°C gesinterten Probe beobachtet man mit 36% die größte und an der bei 1300°C gesinterten Probe mit 28% die geringste ϵ^r -Abnahme im Verlauf von 300 K auf 15 K.

Betrachtet man das Schaubild der gepolten Proben (Abbildung 4.3 unten), so stellt man wie zuvor bei den PZT 45/55 Proben aufgrund der Polung einerseits eine Zunahme der ϵ_{33}^r -Werte und andererseits eine Abnahme der $\tan\delta$ -Messdaten über den gesamten Temperaturbereich fest: so nehmen die ϵ_{33}^r -Werte bei 300 K um durchschnittlich 25% zu (21% für Probe b1; 30% für Probe b3), während die $\tan\delta$ -Werte für alle PZT 50/50 Proben auf ungefähr 0,0105 absinken.

Die größte Abnahme der relativen Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wird mit 34% an der bei 1150°C gesinterten Probe beobachtet ($\epsilon_{33}^r(T=300 \text{ K})=1425$ auf $\epsilon_{33}^r(T=15 \text{ K})=946$). Mit einem Fak-

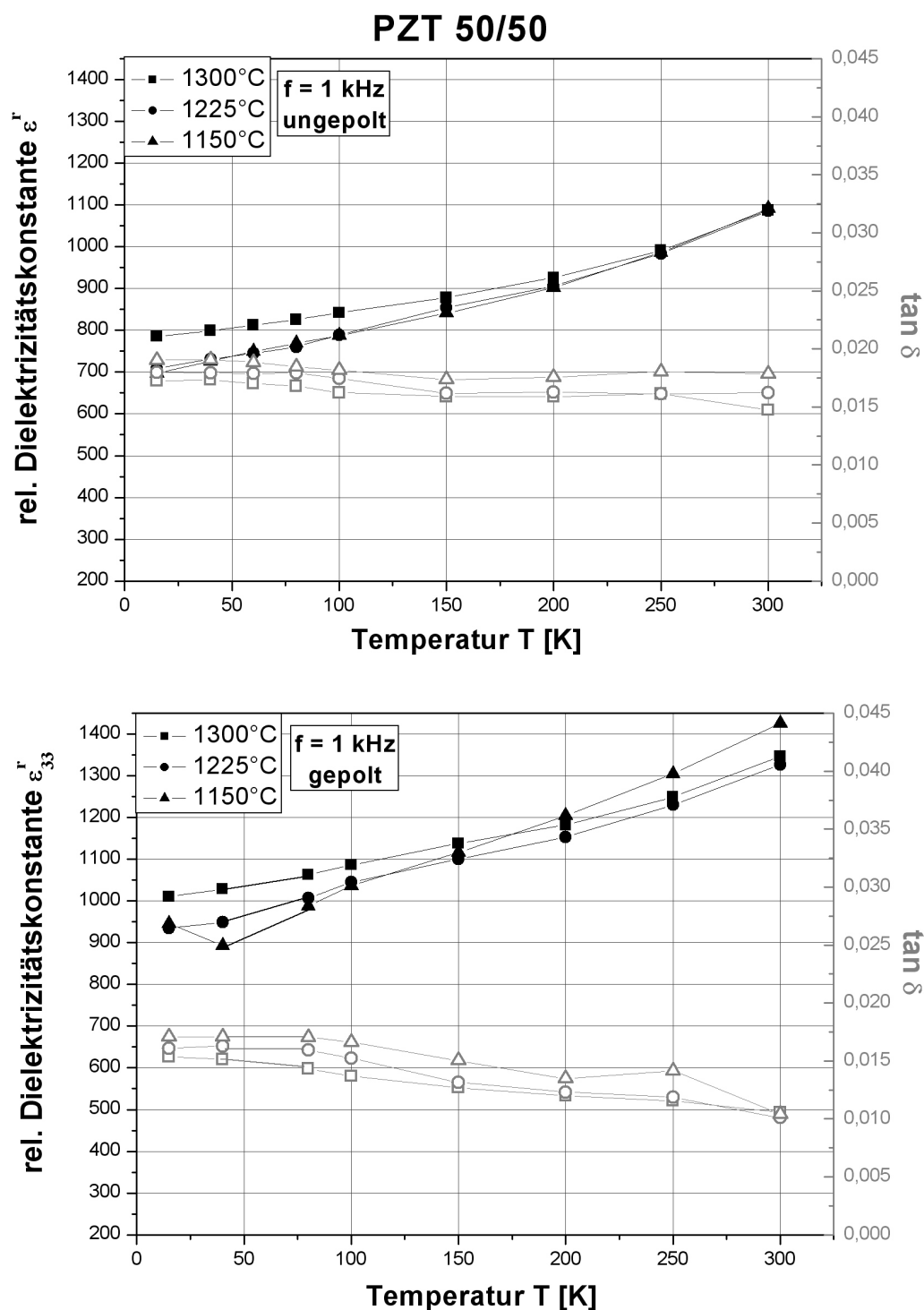


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit von ϵ und $\tan \delta$ der PZT 50/50 Proben im ungepolten (oben) und gepolten Zustand (unten).

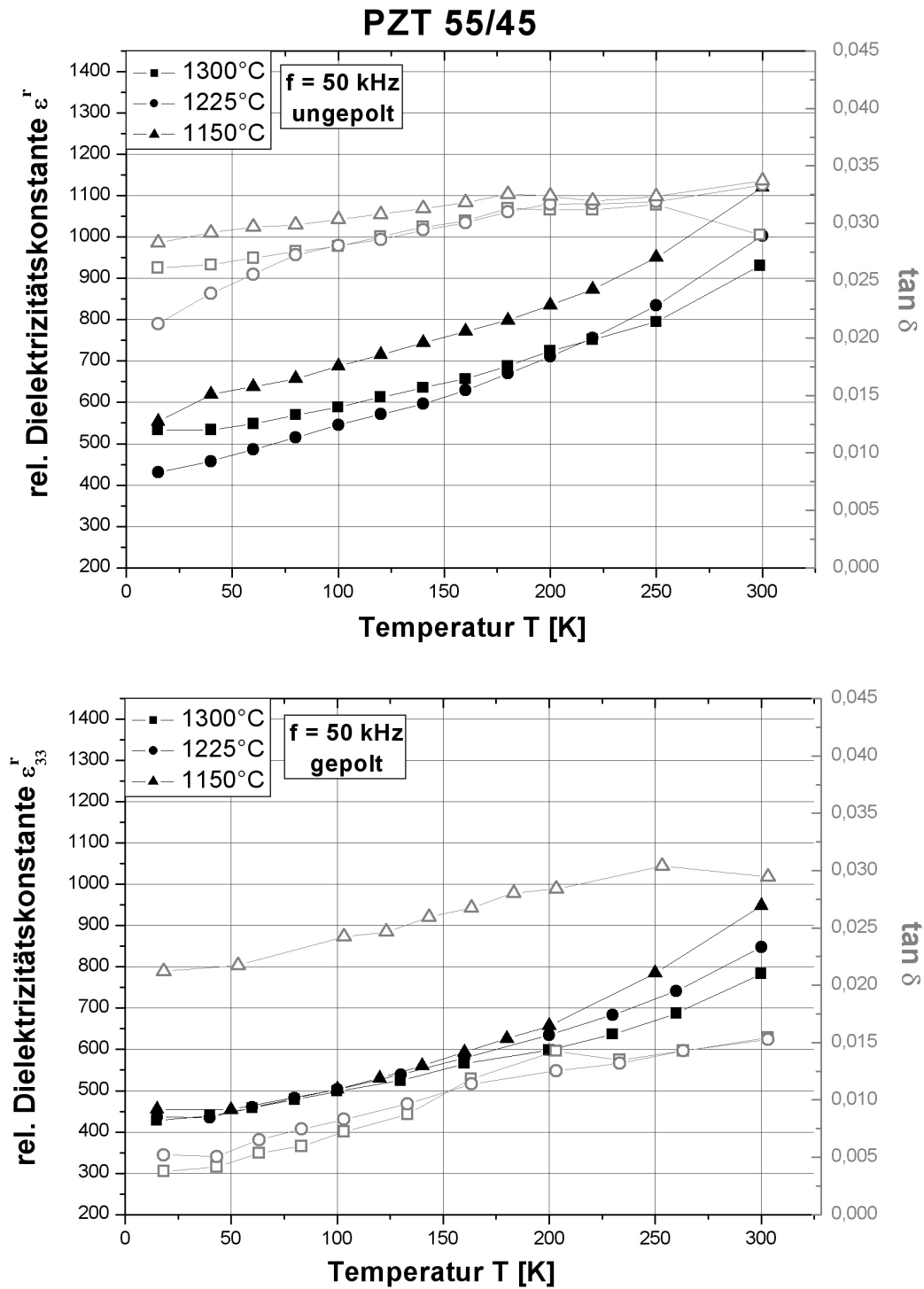


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit von ϵ und $\tan \delta$ der PZT 55/45 Proben im ungepolten (oben) und gepolten Zustand (unten).

ungepolte Proben	$\epsilon(300K)$	$\epsilon(15K)$	$\frac{\epsilon(300K)}{\epsilon(15K)}$	$\tan\delta(300K)$	$\tan\delta(15K)$	$\frac{\tan\delta(300K)}{\tan\delta(15K)}$
PZT 45/55 1300°C	728	506	0,695	0,013	0,014	1,134
1225°C	777	542	0,698	0,014	0,015	1,055
1150°C	794	533	0,671	0,015	0,015	1,028
SPS2 800°C	777	478	0,615	0,022	0,030	1,373
PZT 50/50 1300°C	1088	785	0,722	0,015	0,017	1,170
1225°C	1086	708	0,652	0,016	0,018	1,109
1150°C	1091	698	0,640	0,018	0,019	1,066
PZT 55/45 1300°C	931	534	0,574	0,029	0,026	0,901
1225°C	1003	431	0,430	0,033	0,021	0,637
1150°C	1120	553	0,494	0,034	0,028	0,839
PZT 60/40 1300°C	681	347	0,509	0,042	0,029	0,684
1225°C	740	390	0,527	0,042	0,033	0,768
1150°C	776	357	0,460	0,043	0,028	0,655
gepolte Proben						
PZT 45/55 1300°C	784	545	0,695	8,33	10,35	1,242
1225°C	847	576	0,68	8,79	12,07	1,373
1150°C	797	553	0,694	8,47	12,29	1,451
SPS2 800°C	744	339	0,456	21,03	24,20	1,151
PZT 50/50 1300°C	1347	1011	0,751	10,54	15,38	1,459
1225°C	1327	935	0,705	10,10	16,09	1,593
1150°C	1425	946	0,664	10,43	17,07	1,637
PZT 55/45 1300°C	783	428	0,547	15,43	3,76	0,244
1225°C	848	437	0,515	15,26	5,20	0,341
1150°C	948	455	0,480	29,46	21,21	0,720
PZT 60/40 1300°C	552	281	0,509	21,65	3,16	0,146
1225°C	619	317	0,512	35,57	21,48	0,604
1150°C	630	277	0,440	22,14	1,90	0,086

Tabelle 4.1: Temperaturabhängige dielektrische Kleinsignal-Messdaten der untersuchten PZT-Keramiken unterschiedlicher Zusammensetzung und Korngröße.

tor von 1,64 in den $\tan\delta$ -Werten ($\tan\delta(T=300\text{ K})=0,010$ bzw. $\tan\delta(T=15\text{ K})=0,017$) ist auch die Temperaturabhängigkeit bei dieser Probe am höchsten.

Betrachtet man Abbildung 4.4, so stellt man im Vergleich zu den Abbildungen 4.2 und 4.3 total anders verlaufende $\tan\delta$ -Kurven fest. Diese zeigen nämlich eine abfallende Tendenz mit abnehmender Temperatur und somit ein zu den PZT 45/55 und PZT 50/50 Proben konträres Temperaturverhalten.

Auch liegen die $\tan\delta$ -Werte der ungepolten PZT 55/45 Proben um einen Faktor 2 höher als bei denjenigen der PZT 45/55 und PZT 50/50 Proben.

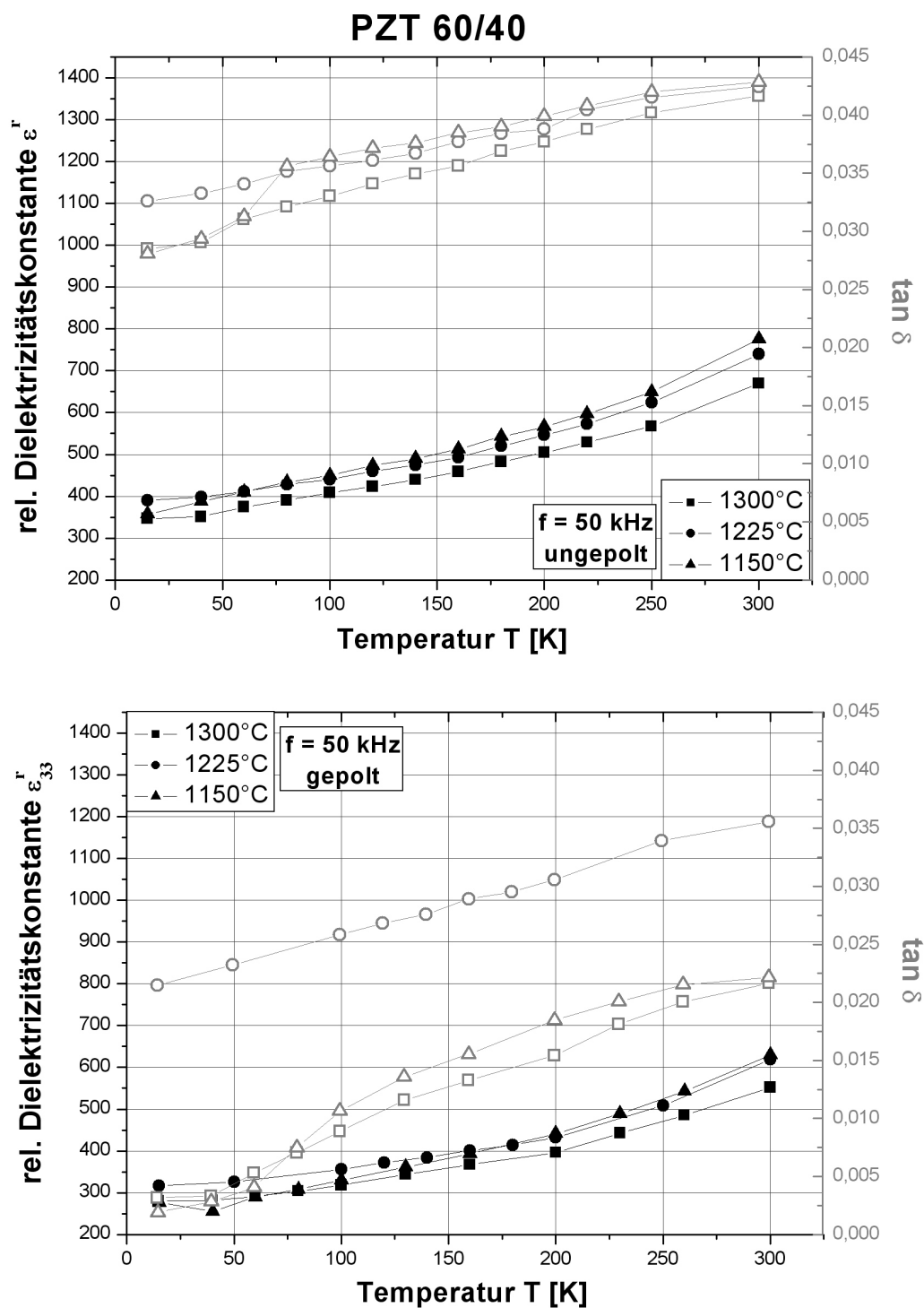


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit von ϵ und $\tan \delta$ der PZT 60/40 Proben im ungepolten (oben) und gepolten Zustand (unten).

Die größte $\tan\delta$ -Temperaturabhängigkeit zeigt dabei die bei 1225°C gesinter- te Probe, die bei 15 K 64% ihres 300 K-Wertes besitzt. Diese Probe zeigt ebenfalls während des betrachteten Temperaturintervalls von 300 K auf 15 K mit einer 57%igen Abnahme (von 1003 auf 431) die höchste ϵ^r -Variation.

Das untere Schaubild in Abbildung 4.4 zeigt die dielektrischen Messkur- ven in Abhängigkeit von der Temperatur der gepolten PZT 55/45 Proben. Die ϵ_{33}^r -Werte der Proben liegen im Bereich von 790-950 bei 300 K und so- mit unterhalb derjenigen Werte der ungepolten Proben. Mit abnehmender Temperatur nähern sich die ϵ_{33}^r -Kurven der drei Proben immer näher an und zeigen bei 15 K alle einen ϵ_{33}^r -Wert um 440.

Die $\tan\delta$ -Kurven der ungepolten PZT 60/40 Proben in Abbildung 4.5 (oben) zeigen mit 0,042 bei 300 K im Vergleich mit allen anderen Proben die höchsten Werte. Auffällig ist ein Sprung von 0,31 auf 0,36 in der $\tan\delta$ -Kurve von der bei 1150°C gesinterten Probe, der im Temperaturintervall von 60 K auf 80 K stattfindet.

Der Wertebereich der ϵ^r -Kurven der ungepolten PZT 60/40 Proben er- streckt sich von 670-776 bei 300 K und sinkt mit fallender Temperatur auf 347-390 bei 15 K.

Bei den gepolten PZT 60/40 Proben liegen die ϵ_{33}^r -Werte bei 300 K zwi- schen 552 und 630. Die ϵ_{33}^r -Kurven dieser drei gepolten Proben nehmen mit fallender Temperatur streng monoton ab und liegen bei 15 K zwischen 277 und 317.

Von den $\tan\delta$ -Werten zeigt die Probe, die bei 1225°C gesintert wurde, die höchsten Werte (0,036 bei 300 K und 0,021 bei 15 K) über den gesamten Temperaturbereich. Die beiden anderen gepolten Proben zeigen bei 300 K im Vergleich einen dazu um 48% verminderten Wert. Auffällig ist bei den bei 1300°C bzw. 1150°C gepolten Proben eine stärkere Abnahme der $\tan\delta$ -Werte zwischen 50 K und 100 K. Bei 15 K zeigen beide Proben mit 0,03 bzw. 0,02 von allen gepolten Proben die geringsten $\tan\delta$ -Werte.

4.5 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die experimentellen dielektrischen Ergebnisse mit den experimentellen Großsignal- und XRD-Daten korreliert und der Einfluss bezüglich der Temperatur sowie der Phasenzusammensetzung und der Korn- gröÙe diskutiert werden.

4.5.1 Separation von intrinsischem und extrinsischem Effekt

In diesem Abschnitt wird die Separation von intrinsischen und extrinsischen Beiträgen zur relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ^r bei ungepolten bzw. ϵ_{33}^r bei gepolten Proben im Kleinsignalbereich vorgestellt. Ausgehend von den Beobachtungen und Ausführungen einiger Autoren (Arlt [85], Li et.al. [66], Zhang et.al. [65] und Paik et.al. [68]), dass extrinsische Effekte thermisch aktivierte Prozesse darstellen und somit bei tiefen Temperaturen „eingefroren“ werden können, wurde ein Kryo-Messstand aufgebaut (s. Kapitel 4.2), der es ermöglicht, die dielektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Keramiken in einem Temperaturbereich von 15-300 K zu analysieren.

In Abbildung 4.6 soll die Auswertung veranschaulicht werden: die experimentellen Messpunkte wurden mit einer Polynom-Funktion 2. Ordnung angefitet, da ein exponentieller Fit keine physikalisch sinnvollen Werte bei $T=0$ lieferte. Der aus dieser Simulation erhaltene ϵ -Wert bei $T=0$ wurde als intrinsischer Kleinsignalbeitrag zur relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ^r interpretiert und wird daher im folgenden mit ϵ_{intr} bezeichnet. Der extrinsische Anteil zu ϵ^r -im folgenden mit ϵ_{extr} bezeichnet- lässt sich dann mittels Gleichung 2.22 $\epsilon = \epsilon_{intr} + \epsilon_{extr}$. berechnen.

In Tabelle 4.2 sind die Parameter der Polynom-Funktion und der Fit-Kurven sowohl der ungepolten als auch der gepolten PZT-Proben wiedergegeben. Dabei stellt der Fitparameter a den Wert der relativen Dielektrizitätskonstanten bei $T=0$ dar und ist somit gleichzusetzen mit dem intrinsischen Beitrag zu ϵ im Kleinsignalbereich. Aus der Differenz von ϵ bei 300 K und a ergibt sich dann der extrinsische Anteil zu ϵ , der auf Domäneneffekten beruht. Die Güte der Fitkurven ist am Parameter R^2 abzulesen, der ein Maß für die Qualität der Simulation darstellt. Dieser fällt bei allen Berechnungen nicht unter 0,95, was eine sehr gute Anpassung der Fitkurven an die experimentellen Daten bedeutet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 in einem Diagramm zusammengefasst: dabei ist auf der Ordinate der extrinsische Anteil ϵ_{extr} bezogen auf die bei 300 K gemessene relative Dielektrizitätskonstanten ϵ über dem PbZrO_3 -Gehalt der Proben aufgetragen. Weiterhin sind in der Legende in Abbildung 4.7 ausgefüllte und unausgefüllte Symbole zu erkennen, die den Kurvenverlauf der ungepolten bzw. der gepolten PZT-Proben repräsentieren. Die invertierten Dreieck-Symbole kennzeichnen die Probe SPS2, die, wie schon erwähnt, aufgrund anderer Polungsparameter gesondert betrachtet werden soll.

Aus dem Diagramm lässt sich ein wesentlicher Trend ablesen: alle konventionell gesinterten Proben mit überwiegend tetragonalem Phasenanteil besitzen sowohl für den ungepolten als auch für den gepolten Fall deutlich ge-

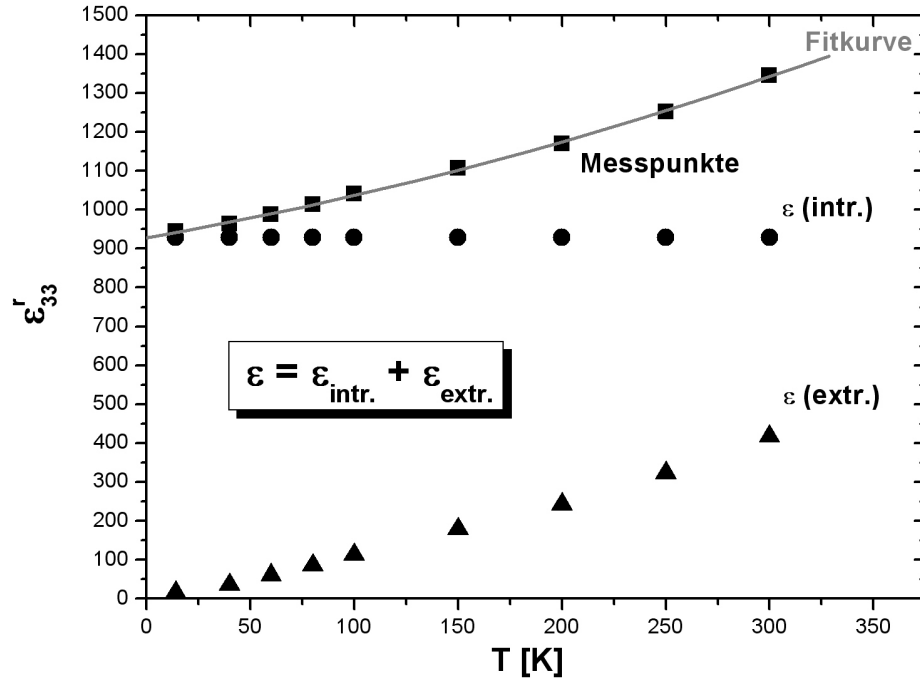


Abbildung 4.6: Separation von intrinsischem und extrinsischem Effekt am Beispiel der PZT 50/50 (1300°C) Probe. Die Messpunkte wurden mit einem Polynom 2. Grades $y = a + bx + cx^2$ angefitet (Fitkurve). Der dadurch erhaltene ϵ -Wert bei $T=0$ wurde als konstant über den gesamten Temperaturbereich angenommen und als intrinsischer Kleinsignalwert interpretiert. Daraus lässt sich der extrinsische Anteil aus der Differenz von ϵ und ϵ_{intr} berechnen.

ringere ϵ_{extr}/ϵ -Werte als die Proben mit überwiegend rhomboedrischer Phase (der „Ausreißer“ der rhomboedrischen Probe PZT 60/40 1225°C im gepolten Zustand (1225-gep) mit einem ϵ_{extr}/ϵ -Wert nahe 0,1 kann nicht erklärt werden). So besitzen die PZT 45/55 und PZT 50/50 Proben einen ϵ_{extr}/ϵ -Wert von 0,25-0,37 und tragen somit zu 1/4 bis zu gut einem Drittel zur dielektrischen Funktion bei 300 K bei. Die sehr feinkörnige SPS-gesinterte Probe SPS2 fällt hierbei aus dem Rahmen, denn sie besitzt sowohl für den ungepolten als auch für den gepolten Zustand mit 0,41 bzw. 0,59 wesentlich höhere extrinsische Beiträge zu ϵ . Zieht man den ϵ_{extr}/ϵ -Wert der gepolten PZT 60/40 1225°C Probe nicht in Betracht, so steigen die extrinsischen Anteile mit steigendem PbZrO₃-Gehalt der Proben für den ungepolten Zustand als auch den gepolten Zustand an. Lediglich die ungepolte PZT 60/40 1225°C

ungepolte Proben	a	b	c	R ²
PZT 45/55 1300°C	503,3±2,7	0,26±0,45	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	0,995
1225°C	534,9±2,5	0,39±0,04	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	0,999
1150°C	531,6±4,3	0,20±0,07	$2,2 \cdot 10^{-3} \pm 2,2 \cdot 10^{-4}$	0,997
SPS2 800°C	468,0±3,3	0,42±0,06	$2,2 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	0,999
PZT 50/50 1300°C	787,2±6,3	0,23±0,10	$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 3,2 \cdot 10^{-4}$	0,997
1225°C	700,2±6,3	0,65±0,1	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	0,998
1150°C	696,9±7,1	0,64±0,12	$2,2 \cdot 10^{-3} \pm 3,7 \cdot 10^{-4}$	0,997
PZT 55/45 1300°C	537,3±6,4	0,31±0,09	$3,5 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$	0,997
1225°C	435,3±7,3	0,47±0,11	$3,3 \cdot 10^{-3} \pm 3,5 \cdot 10^{-4}$	0,997
1150°C	592,1±16,0	0,66±0,23	$3,8 \cdot 10^{-3} \pm 7,4 \cdot 10^{-4}$	0,989
PZT 60/40 1300°C	352,2±5,9	0,38±0,09	$2,0 \cdot 10^{-3} \pm 2,7 \cdot 10^{-4}$	0,996
1225°C	406,0±5,1	0,09±0,08	$3,7 \cdot 10^{-3} \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$	0,997
1150°C	375,5±9,3	0,55±0,14	$2,8 \cdot 10^{-3} \pm 4,3 \cdot 10^{-4}$	0,993
gepolte Proben				
PZT 45/55 1300°C	536,5±6,6	0,26±0,11	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	0,995
1225°C	553,8±12,8	0,55±0,20	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 6,3 \cdot 10^{-4}$	0,987
1150°C	506,4±21,2	0,47±0,33	$2,0 \cdot 10^{-3} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	0,956
SPS2 800°C	305,8±9,3	0,99±0,15	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 4,8 \cdot 10^{-4}$	0,996
PZT 50/50 1300°C	1005,3±8,4	0,55±0,13	$1,9 \cdot 10^{-3} \pm 4,1 \cdot 10^{-4}$	0,996
1225°C	917,5±10,6	1,0±0,2	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$	0,995
1150°C	894,6±26,1	1,1±0,4	$2,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	0,984
PZT 55/45 1300°C	433,6±9,2	0,49±0,14	$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 4,5 \cdot 10^{-4}$	0,994
1225°C	443,4±9,0	0,59±0,13	$4,5 \cdot 10^{-3} \pm 4,2 \cdot 10^{-4}$	0,997
1150°C	465,6±6,7	-0,02±0,09	$5,8 \cdot 10^{-3} \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	0,999
PZT 60/40 1300°C	283,4±5,8	0,13±0,09	$2,9 \cdot 10^{-3} \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	0,997
1225°C	546,9±11,7	-0,03±0,16	$3,6 \cdot 10^{-3} \pm 4,9 \cdot 10^{-4}$	0,989
1150°C	262,8±10,5	0,47±0,16	$3,0 \cdot 10^{-3} \pm 5,1 \cdot 10^{-4}$	0,994

Tabelle 4.2: Aus den Näherungskurven, die an die experimentellen dielektrischen Messdaten angepaßt wurden, erhaltene Fitparameter. Dabei wurde als Fit-Funktion ein Polynom 2. Grades verwendet: $y = a + bx + cx^2$; der Regressionsparameter R^2 ist dabei ein Maß für die Güte der Simulation.

Probe (1225-ungep) zeigt das gleiche Verhalten wie im gepolten Zustand und zeigt mit 0,45 einen kleineren Wert als PZT 55/45 1225°C Probe mit einem kleineren PbZrO₃-Gehalt.

Dieses Verhalten der extrinsischen Beiträge in Abhängigkeit des Zr/Ti-Verhältnisses sowie der damit einhergehenden Veränderung der Kristallstruktur als auch der Eigenschaften der Domänen soll im anschließenden Kapitel diskutiert werden.

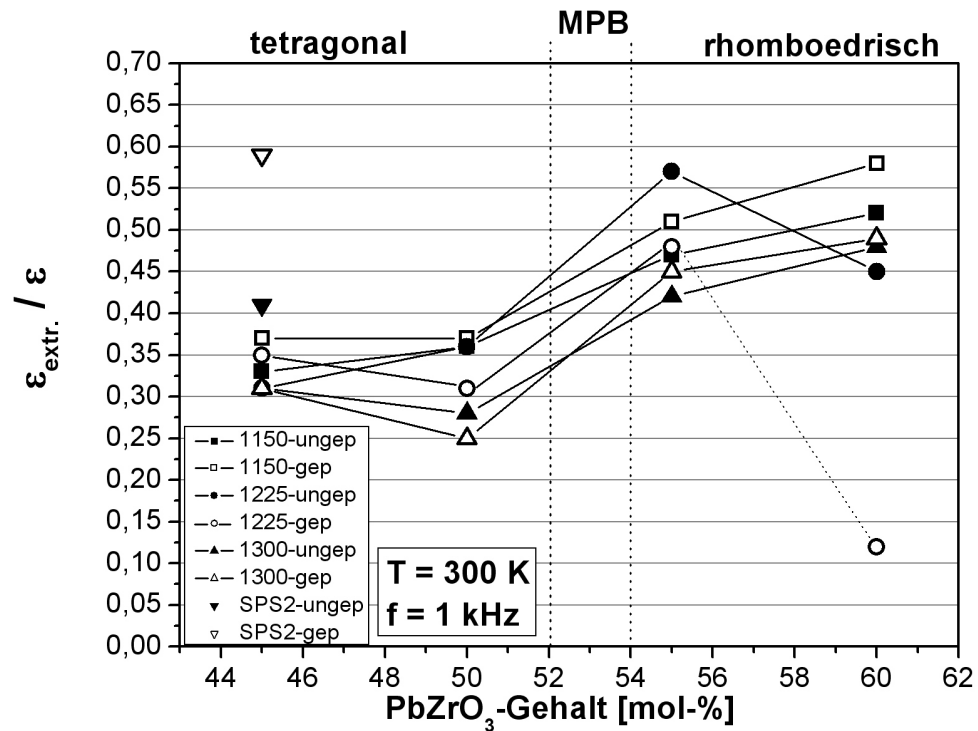


Abbildung 4.7: Verhältnis des extrinsischen Anteils ϵ_{extr} und der gemessenen dielektrischen Funktion bei 300 K in Abhängigkeit des PbZrO_3 -Gehalts. Dabei kennzeichnen die ausgefüllten Symbole den ϵ_{extr} -Wert der ungepolten und die unausgefüllten diejenigen der gepolten Proben. Die invertierten Dreieck-Symbole kennzeichnen Probe SPS2. (MPB: morphotrope Phasengrenze)

4.5.2 Einfluss der Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt sollen temperaturabhängige Effekte auf die Eigenschaften der PZT-Keramiken besprochen und diskutiert werden. Dabei wird zu klären sein, ob sich aus den dielektrischen Kleinsignaleigenschaften (ϵ und $\tan\delta$) ein systematisches Verhalten gewinnen lässt und somit Aussagen über Domäneneffekte möglich werden.

Intrinsische und extrinsische Beiträge

In Kapitel 4.5.1 wurde die Methode zur Separation des intrinsischen und extrinsischen Effektes aus den temperaturabhängigen dielektrischen Messungen im Kleinsignalebereich vorgestellt. In diesem Abschnitt sollen die beiden unterschiedlichen Beiträge zu den dielektrischen Kleinsignal-Eigenschaften der

PZT-Proben näher betrachtet werden.

Dazu sind in den Abbildungen 4.8 (oben und unten) das Verhältnis der relativen Dielektrizitätskonstanten bei 15 K und 300 K bzw. das Verhältnis der dielektrischen Verluste bei 15 K und 300 K über dem Zr-Gehalt der Proben aufgetragen. Wie aus Abbildung 4.8 zu entnehmen ist, ist die dielektrische Kleinsignal-Antwort aller PZT-Keramiken bei 15 K geringer als bei 300 K, weshalb alle Werte <1 sind. Wiederum lässt sich das unterschiedliche Verhalten der Materialien anhand ihrer Phasenzusammensetzung unterscheiden. So liegen die $\epsilon(15K)/\epsilon(300K)$ -Werte der ungepolten und gepolten Proben mit überwiegend tetragonalem Anteil in einem Bereich von 0,67-0,70 (PZT 45/55 Proben) bzw. 0,64-0,75 (PZT 50/50 Proben), während die PZT 55/45 Proben (0,43-0,57) bzw. PZT 60/40 Proben (0,44-0,53) mit einem überwiegend rhomboedrischen Phasenanteil deutlich darunter liegen. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Domänenwände der Proben mit überwiegend rhomboedrischer Phase eine höhere reversible Beweglichkeit innerhalb ihres Potentials besitzen als die tetragonalen Proben und dadurch einen höheren extrinsischen Beitrag zeigen. Dadurch ist auch die Temperaturabhängigkeit dieser Proben höher, was durch die kleineren $\epsilon(15K)/\epsilon(300K)$ -Werte bestätigt wird, die eine stärkere Abnahme mit sinkender Temperatur bedeuten. Dies wird einerseits durch die Messkurven in Abbildung 4.7 bestätigt, woraus ein höherer extrinsischer Anteil der rhomboedrischen Proben bei 300 K hervorgeht und andererseits durch Großsignal-Messungen, die deutlich geringere Koerzitivfeldstärken der rhomboedrischen Proben ergaben. Ähnliche Ergebnisse wurden von Herbiet et.al. [76] berichtet.

Kritisch anzumerken ist, dass die Bestimmung von ϵ_{extr} auf dem ϵ_{intr} -Wert bei $T=0$ beruht. Dieser Wert könnte sich aber mit der Temperatur verändern, wodurch auch ϵ_{extr} sich verändern würde. Dies könnte durch temperaturabhängige, röntgenographische Bestimmung der Gitterparameter nachgewiesen werden.

Strukturelle Effekte

Eine weitere Interpretation der stärkeren Temperaturabhängigkeit der rhomboedrischen PZT-Proben basiert auf den unterschiedlichen Orientierungsmög-

lichkeiten aufgrund der unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen: so besitzt der spontane Polarisationsvektor einer tetragonalen EZ sechs mögliche Einstellungen, während es in der rhomboedrischen EZ acht sind. Folglich besitzt eine rhomboedrische im Vergleich zu einer tetragonalen EZ effektiv mehr Möglichkeiten, auf externe Felder oder Einflüsse zu reagieren [65, 68]. Daher lassen sich rhomboedrische Keramiken leichter polarisieren und besit-

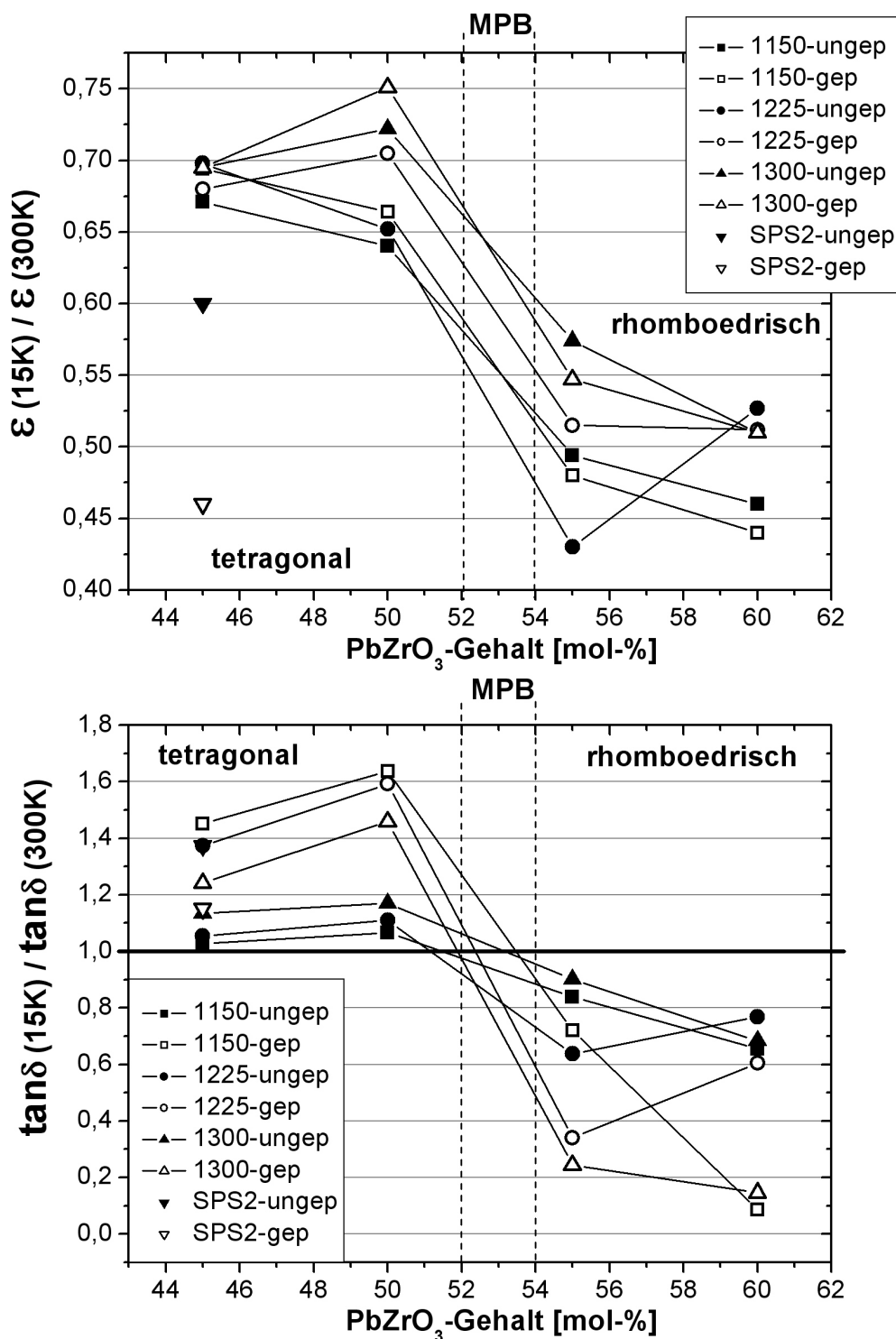


Abbildung 4.8: Oberes Diagramm: Verhältnis von relativer Dielektrizitätskonstante bei 15 K und relativer Dielektrizitätskonstante bei 300 K in Abhängigkeit des Zr-Gehalts für ungepolte und gepolte Proben bei einer Frequenz von 1 kHz. Unteres Diagramm: Verhältnis der dielektrischen Verluste von 15 K und 300 K für ungepolte und gepolte PZT-Proben in Abhängigkeit des Zr-Gehalts bei einer Frequenz von 1 kHz.

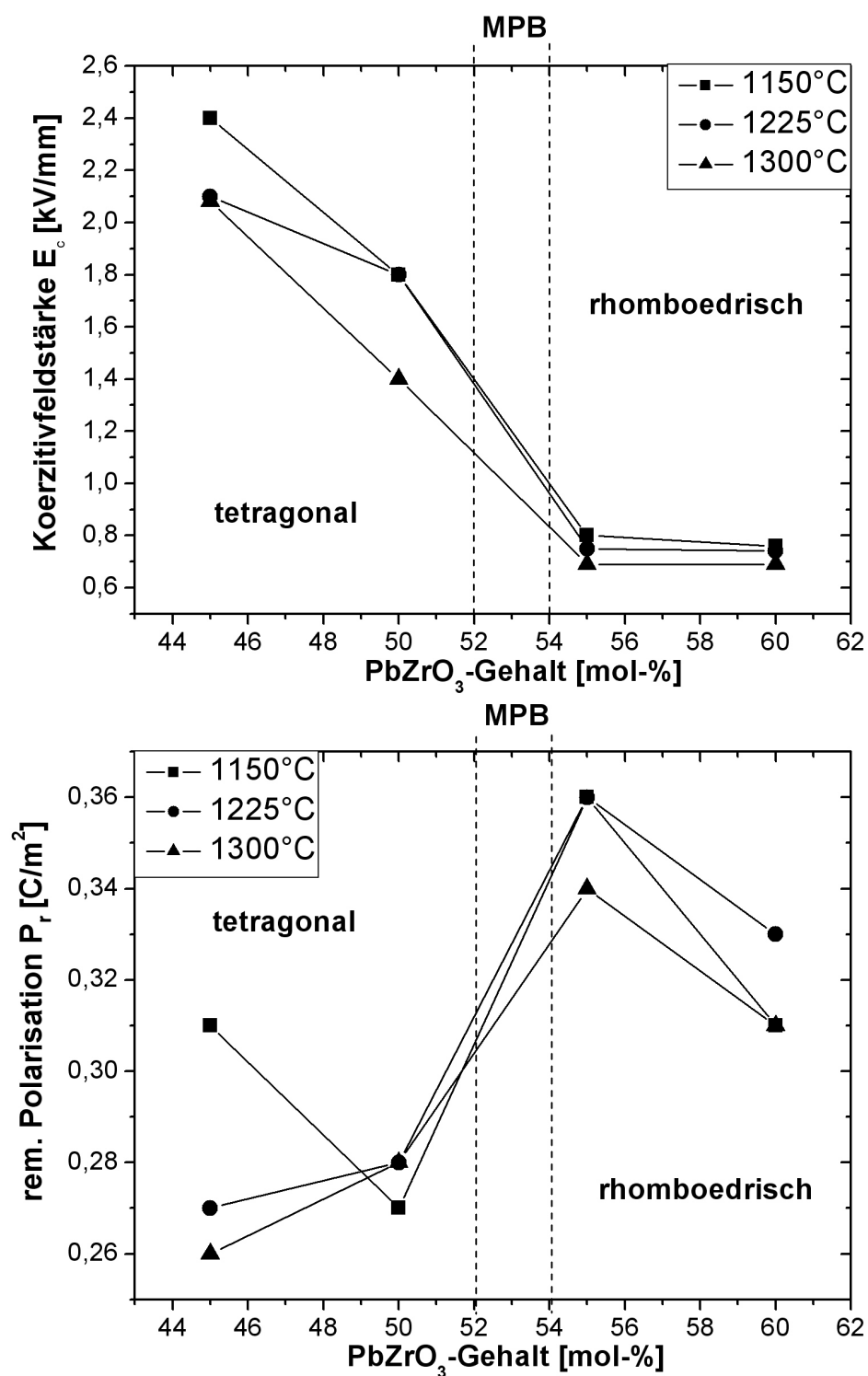


Abbildung 4.9: Koerzitivfeldstärke E_c (oben) und remanente Polarisation P_r (unten) der untersuchten PZT-Proben (aus den Großsignalmessungen s. Kapitel 3.2.2).

zen somit einen höheren Polungsgrad, was durch die Großsignalmessungen bestätigt wird.

In Abbildung 4.9 wurden die Messdaten aus Tabelle 3.3 anschaulich dargestellt: man erkennt trotz deutlich geringerer elektrischer Belastung ($E=1$ kV/mm) der rhomboedrigen Proben eine höhere remanente Polarisierung, was obige Ausführungen bestätigt. Auch lässt sich die höhere Koerzitivfeldstärke E_c der tetragonalen Proben durch eine höhere Gitterverzerrung (c/a -Verhältnis) erklären, was eine kleinere ferroelektrische Aktivität zur Folge hat. Weiterhin resultiert aus der erhöhten Gitterverzerrung eine stärkere mechanische Verspannung der tetragonalen Proben, was eine im Vergleich zu rhomboedrigen Proben erhöhte Domänenwanddichte zur Folge hat. Diese höhere Domänenwanddichte führt auch zu höheren dielektrischen Verlusten, was aus Abbildung 4.8 (unten) durch die erhöhten Verluste der tetragonalen Proben im Vergleich zu den rhomboedrigen sehr klar hervorgeht.

4.5.3 Einfluss der Korngröße

In Kapitel 2.4 wurde ausführlich über Korngrößeneffekte auf die ferroelektrischen Eigenschaften von Keramiken berichtet. Die nachfolgenden Ausführungen sollen zeigen, dass sich in den dielektrischen Kleinsignalmessungen ebenfalls Korngrößeneffekte bemerkbar machen.

Betrachten wir dazu Abbildung 4.7, in dem der auf die relative Dielektrizitätskonstante der Keramiken bezogene extrinsische Beitrag zur Kleinsignalantwort über dem Zr-Gehalt aufgetragen ist; so zeigt bei den tetragonalen Proben diejenige mit der kleinsten Korngröße (1150) den größten Wert. Bei Probe PZT 45/55 1150°C ist dieser hohe extrinsische Anteil durch eine erhöhte innere Verspannung und eine erhöhte Domänenwanddichte zu erklären. Betrachtet man die ϵ_{extr} -Werte von Probe SPS2 und den Verlauf der $\tan\delta$ -Kurve (s. Abbildung 4.2), so erkennt man einen noch deutlicheren Effekt: Probe SPS2 zeigt im gesamten Temperaturintervall um einen Faktor 2 größere dielektrische Verluste als die anderen tetragonalen Proben. Diese höheren dielektrischen Verluste sind möglicherweise auf das größere Verhältnis von Korngrenze zu Korn aufgrund der kleinen Korngröße dieser Probe im Vergleich zu den anderen tetragonalen PZT-Proben zurückzuführen [80].

Weiterhin zeigten röntgenographische Untersuchungen an Probe SPS2 eine Abnahme der tetragonalen Verzerrung ($c/a=1,007$) und somit pseudokubisches Verhalten, was typisch für sehr feinkörnige Keramiken ist [48]. Da in diesen feinkörnigen Keramiken ($g < 500nm$) Domänenzwillingbildung unterdrückt ist, führt dies folglich zu einer erhöhten inneren Verspannung in den einzelnen Kristalliten. Dies konnte mittels rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen an Probe SPS2 nachgewiesen werden (s. Kapitel 5.5.2): es

waren keine Domänenmuster mit Hilfe des AFM mehr erkennbar, so dass von eindomänigen oder höchstens einige wenige Domänen beherbergenden Kristalliten ausgegangen werden kann.

Betrachtet man die theoretische Seite, so lassen sich aus der LGD-Theorie der Ferroelektrika zwei wesentliche Korrelationen ableiten, die eine gewisse allgemeine Gültigkeit besitzen [14, 48]:

$$\frac{Q}{T_c} = \frac{\beta}{2k} \cdot \eta; \quad \text{für 1. Ordnung von } \eta \quad (4.4)$$

$$P_s^2 = \frac{\eta}{k}; \quad (4.5)$$

wobei Q die Umwandlungswärme beim Phasenübergang, T_c die Curie-Temperatur des Phasenübergangs, $\beta \propto 1/C$ ein phänomenologischer Koeffizient der LGD-Theorie, P_s die spontane Polarisierung, $\eta = c/a - 1$ die tetragonale Verzerrung und $k = Q_{11} - Q_{12}$ die Differenz der elektrostriktiven Koeffizienten bezeichnet.

Die Gleichungen 4.4 und 4.5 beschreiben das Wechselspiel zwischen tetragonaler Verzerrung, ferroelektrisch-paraelektrischem Phasenübergang und der spontanen Polarisierung. Eine Änderung der Korngröße, der Temperatur oder allgemein eines externen Feldes resultiert in einer Variation der Gitterverzerrung und dadurch auch in einer Veränderung der spontanen Polarisierung, was einen Einfluss auf die ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf den Phasenübergang selbst zur Folge hat. Dies bestätigen auch -wie oben erläutert- die dielektrischen Messungen an Probe SPS2, die sowohl die größten extrinsischen Anteile als auch die geringste Temperaturvariation im Vergleich zu den anderen tetragonalen Proben besitzt.

4.6 Resümee

In diesem Kapitel wurden temperaturabhängige, dielektrische Kleinsignalmessungen im Temperaturbereich von 15 K - 300 K vorgestellt, die an einem neu aufgebauten Kryo-Messstand durchgeführt wurden. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Die dielektrischen Eigenschaften der untersuchten PZT-Keramiken sind stark temperaturabhängig.
- Die untersuchten Proben zeigten aufgrund ihrer Phasenzusammensetzung unterschiedliches Verhalten. So zeigten die rhomboedrischen Proben eine stärkere Abnahme in ϵ als die tetragonalen und somit eine

stärkere Temperaturabhängigkeit. Weiterhin zeigten sich gegensätzliche Tendenzen im Verhalten der dielektrischen Verluste: die $\tan\delta$ -Werte der tetragonalen PZT-Keramiken stiegen mit abnehmender Temperatur, während $\tan\delta$ bei den rhomboedrischen Proben mit abnehmender Temperatur stetig abnahm.

- Aus der Separation von intrinsischem und extrinsischem Beitrag zur Kleinsignalantwort konnte ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Phasenzusammensetzung der Keramiken registriert werden. So zeigten die rhomboedrischen Proben einen höheren extrinsischen Beitrag als im Vergleich zu den tetragonalen Proben.
- Das unterschiedliche Materialverhalten der PZT-Keramiken wurde sowohl auf die unterschiedliche Phasenzusammensetzung als auch auf die daraus resultierenden verschiedenen Kristallsymmetrien der Proben zurückgeführt.

Kapitel 5

Rasterkraftmikroskopische Untersuchung ferroelektrischer Domänen

In diesem Kapitel werden zuerst sowohl die Grundlagen ferroelektrischer Domänen als auch der Rasterkraftmikroskopie erläutert, dann speziell auf den Piezoresponse-Modus, der zur Abbildung ferroelektrischer Domänen eingesetzt wurde, eingegangen und anschließend AFM-Untersuchungen an feinkörnigen tetragonalen PZT-Keramiken vorgestellt. Abschließend erfolgt eine Diskussion und Bewertung der Ergebnisse.

5.1 Ferroelektrische Domänen

Ferroelektrische Domänen sind Bereiche gleicher Orientierung des Polarisationsvektors innerhalb eines Kristallits, die durch Domänenwände (s. Abbildung 5.1, unten) voneinander getrennt sind. Sie bilden sich, um innere Felder, die elektrischer oder mechanischer Natur sein können, abzubauen und somit die freie Energie des Systems zu minimieren.

Der Vorgang der Domänenbildung ist in Abbildung 5.1 (oben) schematisch für den elektrischen Fall anhand eines Einkristalls gezeigt: beim Abkühlen unter die Curie-Temperatur T_C , die den Übergang der para- in die ferroelektrische Phase kennzeichnet, tritt in dem Ferroelektrikum eine spontane Polarisation P_s auf. Diese Polarisation kann durch Ladungen aus der Umgebung (soweit vorhanden) kompensiert werden, was zur Folge hat, dass sich ein der Polarisation entgegengesetztes elektrisches Feld aufbaut. Dabei können die Feldstärken beträchtliche Werte annehmen (einige MV/m), so dass es für den Kristall günstiger sein kann, Domänen unterschiedlicher Orientierung des

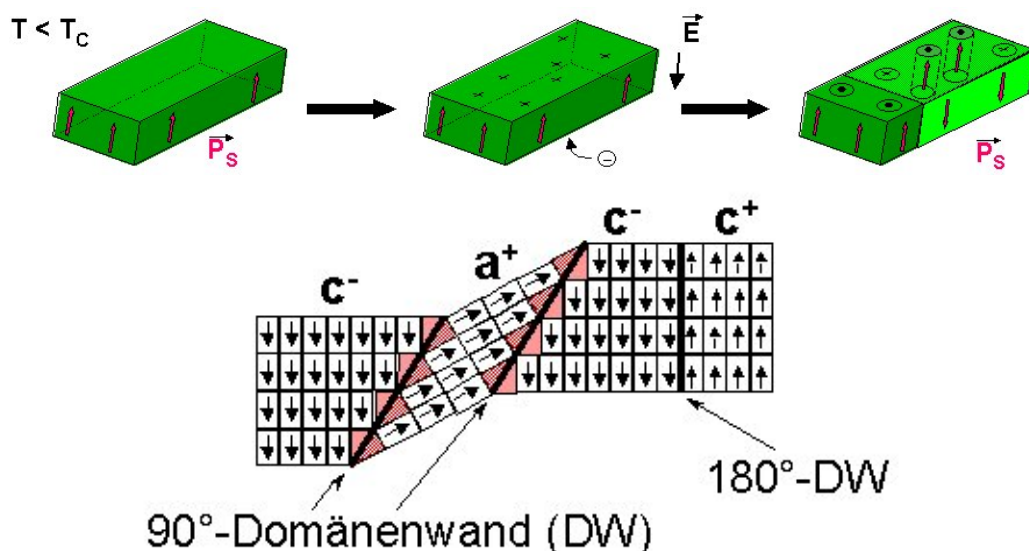


Abbildung 5.1: Oben: Bildung ferroelektrischer Domänen (nach [86]). Unten: Klassifizierung der Domänen und -wände (aus [87]).

Polarisationsvektors auszubilden, um somit die freie Energie des Systems zu minimieren, was zu einer sog. Zwillingsbildung führt. Für den elastischen Fall gilt das analoge, nur dass hierbei ferroelastische Domänen (90°-Domänen) die inneren Spannungen abbauen, um den Kristallit in eine energetisch günstigere Lage zu bringen.

So klassifiziert man die Domänen in a- bzw. c-Domänen (In-plane- bzw. Out-of-Plane-Domänen), die zusätzlich noch jeweils entweder mit einem + oder - versehen werden, um beide möglichen Richtungen des Polarisationsvektors charakterisieren zu können. Die elementaren Domänenwände in einem tetragonalen Kristallsystem sind in Abbildung 5.2 dargestellt: neben 180°-Domänenwände existieren noch drei (mit A, B und C gekennzeichneten) unterschiedlich orientierte Konfigurationen mit ihren jeweils orthogonalen Varianten.

Die räumliche Anordnung der unterschiedlichen Domänen eines kubischen Systems sind in Abbildung 5.3 anhand zweier Würfel (sog. Arltsche Würfel) zu sehen: betrachtet man den linken Würfel, so sind verschiedene Domänenkonfigurationen wie typische „Fischgrätenstrukturen“ (ac-Strukturen) sowie „Kopf-an-Ende“-Anordnungen (aa-Strukturen) zu erkennen. Man findet 90°-aa-Domänen (durch C-Domänenwand getrennt), 90°-ac-Domänen (durch A,B-Domänenwand getrennt) als auch 180°-c-Domänen (durch C-Domänenwand getrennt).

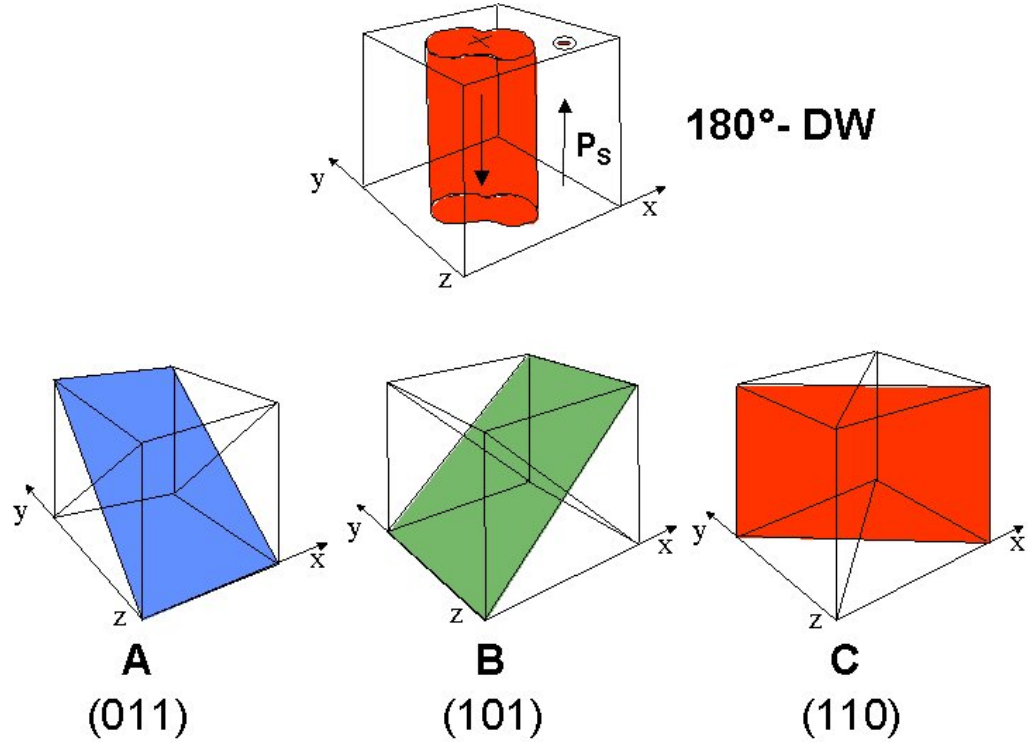


Abbildung 5.2: Elementare Domänenwände (DW) in einem tetragonalen Kristallsystem [41].

Da der Gleichgewichtszustand einer Domänenstruktur den Endzustand eines Energieminimierungsprinzips darstellt, lassen sich für bestimmte periodische Strukturen Abschätzungen über die Domänengröße angeben. So berichten Kittel [88] und auch Mitsui et. al. [89] über die Domänengröße d einer idealisierten, periodisch laminierten Struktur, die sich im Gleichgewicht zwischen der Domänenwandenergie und der Entpolarisierungsenergie befinden :

$$d_{stable} = \sqrt{\frac{128\epsilon_0\sqrt{\epsilon_{xx}\epsilon_{zz}} \cdot \sigma}{7\zeta(3)P_s^2}} \cdot t \approx 3,90 \sqrt{\frac{\epsilon_0\sqrt{\epsilon_{xx}\epsilon_{zz}} \cdot \sigma \cdot t}{P_s^2}} \quad (5.1)$$

wobei $\zeta(3) \approx 1,20$ die Riemannsche Zeta-Funktion, t die Probendicke und ϵ_{xx} und ϵ_{zz} die Permittivitäten normal zur Domänenwand bzw. zur Oberfläche, σ die Domänenwandenergiedichte und P_s die spontane Polarisation darstellen. Arlt et. al. kommt bei seinen theoretischen Überlegungen über die Domänengröße d bei BaTiO_3 zu einem ähnlichen Ergebnis [39]:

$$d = \sqrt{\frac{128\pi\sigma \cdot g}{c_{11}S_s^2}} \implies d \propto g^{1/2} \quad (5.2)$$

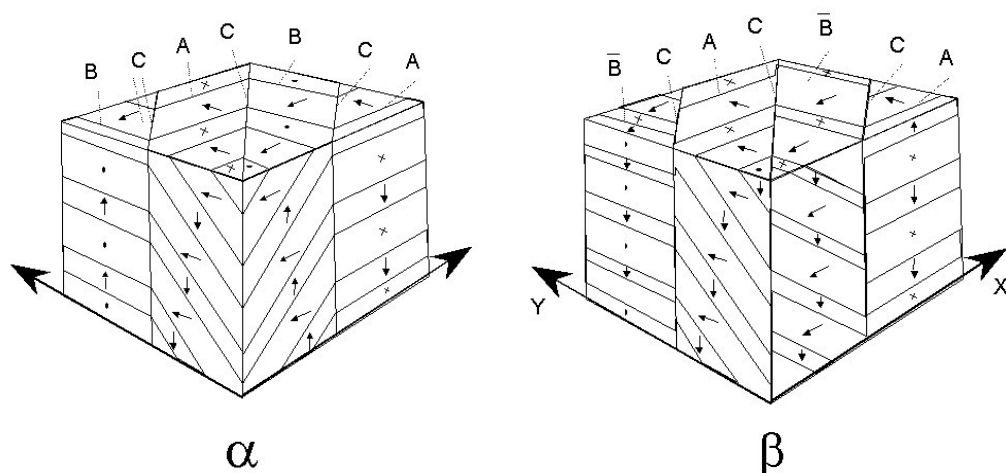


Abbildung 5.3: Räumliche Anordnung der Domänen in einem tetragonalen System nach Arlt und Sasko [41]. Links: sog. α -Struktur, die frei von Polarisationsladungen ist. Rechts: sog. β -Struktur: hier werden die Ladungen an den Domänenwänden nur teilweise kompensiert, weshalb diese Anordnung auch als geladene Struktur bezeichnet wird. Weiterhin sind mit A, B, C (oder die jeweils dazu senkrechte Ebene $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$) Domänenwandorientierungen gekennzeichnet, wobei alle 90° -Domänenwände $\{110\}$ -Ebenen sind.

wobei σ die Domänenwandenergiedichte, g die Korngröße, c_{11} eine longitudinal-elastische Konstante und S_s die spontane Deformation ($c/a - 1$) darstellt. Dabei gehen die Autoren von einer Energieminimierung zwischen der Domänenwandenergie, elektrischer und mechanischer Feldenergie aus.

Vergleicht man die beiden Ausdrücke miteinander, so stellt man fest, dass man für verschiedene Ansätze -basierend auf elektrostatischen (Gleichung 5.1) bzw. elastomechanischen Annahmen (Gleichung 5.2)- ähnliche Abhängigkeiten erhält. So besitzt die spontane Polarisation P_s in der elektrostatischen Behandlung als Analogon die spontane Deformation S_s , die im elastischen Fall auftritt.

5.2 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

Die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (engl.: **STM**) von Binnig und Rohrer [90] im Jahre 1982 gilt als Meilenstein in der orts aufgelösten Oberflächenanalyse, wodurch eine rasante Entwicklung der Rastersondenmikroskopie mit ihren vielfältigen Techniken und Anwendungsmöglichkeiten als hocheffiziente Untersuchungsmethode initiiert und schon 1986 mit dem No-

belpreis in Physik geehrt wurde. Alle Rastersondentechniken basieren auf einer zeilenweisen Abtastung der zu untersuchenden Probenoberfläche mit Hilfe eines für den jeweiligen Mikroskoptyp typischen Sensors, wofür das englische Akronym **SPM** geprägt wurde.

Die Einführung des Rasterkraftmikroskops (**AFM**) 1986 durch Binnig, Quate und Gerber [91] stellte einen weiteren Fortschritt in der Oberflächenanalyse dar, wodurch auch die Untersuchung elektrisch nicht leitfähiger Systeme mit hoher Ortsauflösung ermöglicht wurde. Dies und die Vielseitigkeit bei der Probencharakterisierung sind Gründe dafür, weshalb das AFM mittlerweile zu einem der wichtigsten Werkzeuge innerhalb von Forschungs- und Entwicklungslabors wurde.

Ein wesentlicher Vorteil der Rastersondenmikroskopie im Vergleich zu anderen oberflächensensitiven Methoden -wie z.B. der Rasterelektronenmikroskopie- ist der geringe Probenpräparationsaufwand sowie die Möglichkeit, Proben nicht nur im Vakuum sondern auch in diversen Medien (Umgebungsluft, Schutzgas, reaktive Gase, Flüssigkeiten) und auch *in vivo* zu untersuchen [92]. Neben Probentopographie und der lokalen Gewinnung von Oberflächeninformationen (wie z.B. Reibung oder Elastizität) auf Mikro- und Nanometer-Skala, gewinnt die Rasterkraftmikroskopie nicht nur für die Klärung physikalischer Oberflächenphänomene (wie z.B. Adhäsion, Oberflächendiffusion und Katalyse) sondern auch bei der Modifikation von Oberflächen -z.B. durch mechanischen Abtrag oder durch Beeinflussung chemischer Reaktionen- zunehmend an Bedeutung [93]. Das AFM stellt somit nicht nur ein äußerst vielseitiges Messinstrument zur Materialcharakterisierung dar sondern auch ein nützliches Werkzeug in der Nanotechnik.

5.2.1 Funktionsprinzip

Beim Rasterkraftmikroskop wird die Wechselwirkungskraft, die sich zwischen einer Probenoberfläche und einer Tastspitze einstellt, detektiert. Typischerweise besitzt diese Blattfeder eine Länge zwischen 100 bis 300 μm und eine sehr feine Messspitze. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe resultiert eine Verbiegung des Cantilevers, die aufgezeichnet wird und die eine Information -wie z.B. die Topographie der Probe- liefert.

Dabei existieren für die Detektion der Cantileverauslenkung mehrere Möglichkeiten, wobei sich das sog. **Lichtzeigerdetektionsprinzip** etabliert hat und am häufigsten Anwendung findet, da es nicht nur die Verbiegung des Cantilevers sondern auch simultan dessen Torsion und somit lateral auf die Tastspitze wirkende Kräfte zu messen gestattet. Das Messprinzip ist in Abbildung 5.4 verdeutlicht: die Auslenkung der Messspitze wird durch die Ablenkung eines Laserstrahls mittels einer Viersegment-Photodiode erfasst.

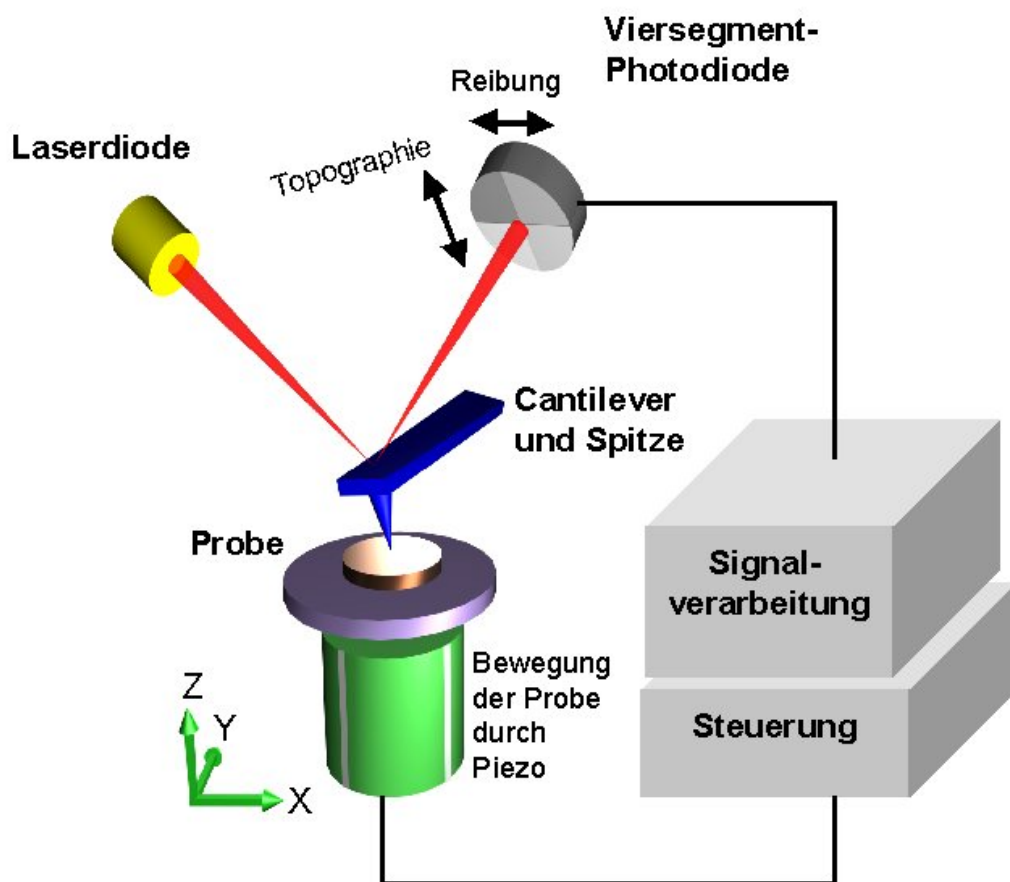


Abbildung 5.4: Lichtzeigerdetektionsprinzip bei einem Rasterkraftmikroskop.

Eine Auslenkung des Cantilevers in z-Richtung ergibt eine horizontale Ablenkung des Laserstrahls und ist proportional zum Differenzsignal zwischen der Summe aus den unteren und den oberen Segmenten der Detektionsfläche. Aus diesem Signal lässt sich die Topographie der Probe gewinnen, während dagegen eine Torsion des Cantilevers ein Differenzsignal zwischen der linken und rechten Hälfte der Photodiodenfläche darstellt. Die Bewegung der Probe erfolgt mit Hilfe eines piezoelektrischen Stellelements (Röhrenscanner).

Grundsätzlich kann zwischen zwei Messmodi unterschieden werden: im unregulierten Modus (constant height mode) wird die Probe während des Abrasterns auf konstanter Höhe gehalten, während beim geregelten Modus die Probe mit Hilfe des Regelkreises auf eine konstante Wechselwirkungskraft eingestellt wird. Ist diese vorgegebene Größe z.B. die Verbiegung und damit die Auflagekraft des Cantilevers, so spricht man vom sog. constant force mode. Das Messsignal ist hierbei die am Röhrenscanner anliegende Span-

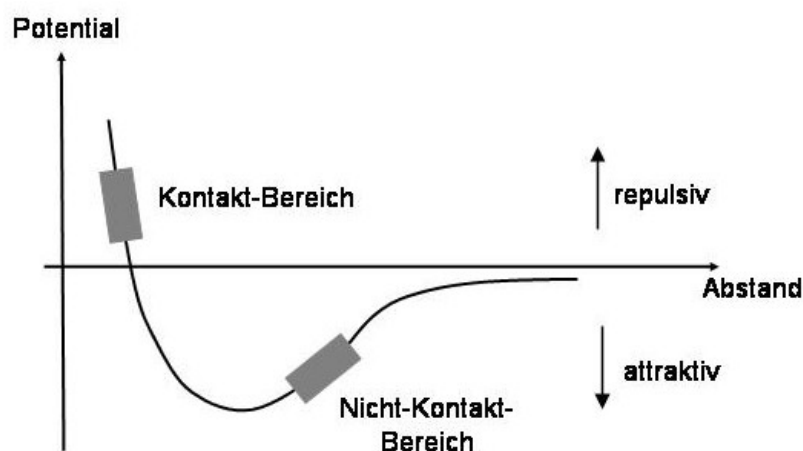


Abbildung 5.5: Typischer Potentialverlauf beim Rasterkraftmikroskop.

nung, die sich durch Kenntnis der z-Empfindlichkeit des Röhrenscanners in ein Oberflächenprofil umrechnen lässt.

Bei Messungen im geregelten Modus ist jedoch die Scangeschwindigkeit durch eine endliche Reaktionszeit des Regelkreises begrenzt, so dass daher für zeitkritische Messungen -z.B. schnell ablaufende Oberflächenprozesse- oft der unregelmäßige Modus verwendet wird.

Die AFM-Messungen in dieser vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich im geregelten Modus vorgenommen.

5.2.2 Spitze-Probe-Wechselwirkungen

Die relevante Messgröße beim AFM ist die aus der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probenoberfläche resultierende Kraft. Die Kenntnis dieser Wechselwirkungen ist daher für das Verständnis und die Interpretation der Messdaten unerlässlich. In den folgenden Absätzen werden die maßgeblichen Wechselwirkungskräfte erläutert.

Typisch registriert man den in Abbildung 5.5 dargestellten Verlauf: bei kleinen Spitze-Probe Abständen beobachtet man eine resultierende repulsive Kraft auf den Cantilever (Kontakt-Bereich), während hingegen bei größeren Abständen attraktive Kräfte dominieren (Nicht-Kontakt-Bereich).

Van der Waals-Kräfte (vdW)

Die langreichweitige vdW-Kraft wirkt zwischen allen Arten von Atomen und Molekülen sowie makroskopischen Körpern und beruht auf der elektrosta-

tischen Wechselwirkung zwischen Dipolen. Man kann drei unterschiedliche Anteile -basierend auf ihren Entstehungsarten- unterscheiden, nämlich der *Keesom-Kraft*, der *Debye-Kraft* und der *London-Kraft*:

$$F_{vdW} \approx F_{Keesom} + F_{Debye} + F_{LD} \quad (5.3)$$

Diese Kräfte werden nachfolgend kurz erläutert:

- *Keesom-Kraft (Orientierungs-Effekt)*: in Systemen oder bei Molekülen mit permanenten Dipolen (wie z.B. H₂O) kommt es durch die Ausrichtung der permanenten Dipolmomente zu einer Minimierung der potentiellen Energie und damit entweder zu einer attraktiven Wechselwirkung -wenn die Dipole antiparallel zueinander stehen- oder zu einer repulsiven Wechselwirkung und somit zu einer abstoßenden Kraft, wenn sich die Dipole parallel zueinander ausrichten. Die Keesom-Kraft verschwindet mit steigender Temperatur, da die thermisch induzierte Bewegung der Dipole ihre Ausrichtung zerstört.
- *Debye-Kraft (Induktions-Effekt)*: Moleküle oder Atome mit permanentem Dipolmoment können auch unpolare Moleküle/Atome polarisieren und somit in ihnen Dipolmomente induzieren, wodurch es wiederum zu einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommt. Die Debye-Kraft ist stets anziehend und verschwindet nicht bei höheren Temperaturen. Sie setzt jedoch ein System mit mindestens einem permanenten Dipol voraus und ist somit nicht universell für alle Atome oder Moleküle präsent.
- *London-Kraft (Dispersions-Effekt)*: aufgrund von Ladungsdichteschwankungen in der Elektronenhülle bilden sich in allen Atomen und Molekülen fluktuierende Dipolmomente¹, die in Nachbaratomen wiederum Dipolmomente hervorrufen. Dadurch entsteht auch zwischen unpolaren Atomen oder Molekülen eine anziehende vdW-Wechselwirkung. Im Gegensatz zu den vorigen Kräften ist die London-Kraft für alle Atome/Moleküle präsent.

Die vdW-Kraft spielt beim Abbildungsprozess mit Hilfe des AFM für Abstände im sub-Nanometerbereich bis zu einigen zehn Nanometern eine bedeutende Rolle. Dabei zeigt die Abstandsabhängigkeit des Wechselwirkungspotentials ein r⁻⁶-Verhalten, während für Abstände größer zehn Nanometer Retardierungseffekte² zu einer r⁻⁷-Abhängigkeit führen [94].

Die Berechnung der vdW-Wechselwirkung gestaltet sich schwierig, da die

¹Die Dispersions-Wechselwirkung ist daher quantenmechanischen Ursprungs.

²aufgrund der endlichen Lichtgeschwindigkeit.

Kräfte nicht additiv³ sind, was in Modellen stets vorausgesetzt wird. So tragen kollektive Phänomene -wie z.B. die Vielfachreflexion- zu Abweichungen bei, wenn man durch Integration über Spitzen- und Probengeometrie die Kräfte zu berechnen versucht. Durch eine Kontinuumstheorie (Lifshitz-Theorie) lassen sich solche Schwierigkeiten aber beheben, da hierbei die atomare Struktur der Materie vernachlässigt wird [95, 96, 97]. Zwar liefert die Kontinuumstheorie dieselben Potenzabhängigkeiten, jedoch andere Proportionalitätsfaktoren (Hamaker-Konstanten⁴) als bei Annahme der Additivität. Approximiert man die Probe durch eine Ebene und die Messspitze durch eine Kugel mit Radius R , so erhält man für die vdW-Kraft [94]:

$$F_{vdW} = -\frac{\partial E_{vdW}}{\partial z} = -\frac{AR}{6z^2} \quad (5.4)$$

wobei A die Hamaker-Konstante und z den Spitzen-Proben-Abstand darstellt. Dabei ist die Hamaker-Konstante A gegeben durch:

$$A = \pi^2 C \rho_s \rho_p \quad (5.5)$$

wobei ρ_s und ρ_p die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen der Spitze bzw. der Probe wiedergeben, während C eine Konstante -der Koeffizient des Atom-Atom-Paarpotentials- ist. Typische Werte der Hamaker-Konstante für die meisten Festkörper oder Flüssigkeiten liegen bei einer Wechselwirkung im Vakuum in der Größenordnung von $(0,4 - 4) \cdot 10^{-19}$ Joule [94].

Des Weiteren spielen die Londonschen Dispersions-Kräfte in vielen Bereichen eine wichtige Rolle: so kontrollieren sie z.B. Effekte wie Adhäsion oder Sinterprozesse und haben einen entscheidenden Einfluss auf Materialeigenschaften von Keramiken, die intergranulare Filme enthalten [96].

Kapillarkräfte

Sämtliche durch Oberflächenspannungen resultierenden Kräfte werden als Kapillarkräfte bezeichnet.

Die meisten Oberflächen sind unter Umgebungsbedingungen mit einem dünnen Film aus Molekülen, die direkt aus der Umgebung adsorbiert wurden, bedeckt. Dabei besteht der Adsorbatfilm hauptsächlich aus Wasser. So kommt es bei Annäherung der AFM-Spitze an die Probenoberfläche aufgrund einer Absenkung der Oberflächenenergie zu einer anziehenden Wechselwirkung, die durch einen sich bildenden Flüssigkeitsmeniskus zwischen

³Die Dispersions-Wechselwirkung zweier Körper wird nämlich auch von anderen Körpern in ihrer Umgebung beeinflusst. Diese Tatsache bezeichnet man als Nicht-Additivität einer Wechselwirkung.

⁴Diese ist nur von den beteiligten Materialien sowie dem umgebenden Medium abhängig und ein Maß für die Stärke der London-Kraft.

Spitze-Probe hervorgerufen wird. Dabei hängt die Stärke der Kapillarkraft hauptsächlich vom Spitzen-Proben-Abstand, vom Spitzenradius und der umgebenden Luftfeuchtigkeit ab [98] und für eine Kugel über einer ebenen Fläche gilt für die Adhäsionskraft:

$$F = \frac{4\pi R\gamma\cos\theta}{1 + \frac{s}{R(1-\cos\phi)}}; \quad (5.6)$$

wobei R der Kugelradius, γ die Oberflächenenergie, θ der Kontaktwinkel, s der Spitze-Probe-Abstand und ϕ der Meniskuswinkel darstellt.

Der Einfluss der Kapillarkraft, deren Stärke -wegen der Abhängigkeit der Oberflächenenergie des Wassers von der Filmdicke- von der Luftfeuchtigkeit abhängt, kann auf die Gesamtauflagekraft des Cantilevers beträchtlich sein und zu einer attraktiven Wechselwirkung in der Größenordnung von 10-100 nN führen [99]. Um die Auflagekraft zu verringern, ist es daher für viele Messungen sinnvoll, das AFM entweder unter Flüssigkeiten oder im UHV zu betreiben [100, 101].

Auf der anderen Seite wird dieser Effekt gezielt ausgenutzt, um sowohl die Adsorbatbildung als auch deren Wechselwirkung mit verschiedenen Oberflächen zu untersuchen [102, 103, 104].

Kapazitive Kräfte

Für ein AFM-System mit leitfähiger Messspitze und angelegter Spannung (U_{tip}) tritt zusätzlich eine weitere Kraft auf, da diese zusammen mit einer Gegenelektrode als Gesamtsystem einen Kondensator repräsentieren. Dabei stellt die Gegenelektrode entweder einfach eine leitfähige Probe oder die unter einer dielektrischen Probe sich befindende Elektrode dar. Da die im Kondensator gespeicherte Energie $E_c = \frac{1}{2}CU^2$ ist, ergibt sich für die auf die Messspitze wirkende Kraft:

$$F_c(z) = -\frac{1}{2}(U_{tip} - \phi_{surf})^2 \cdot \frac{\partial C(z)}{\partial z}. \quad (5.7)$$

Dabei setzt sich das Oberflächenpotential $\phi_{surf} = \phi_{el} + \phi_{KPD}$ aus dem elektrostatischen Potential ϕ_{el} und der Kontaktpotentialdifferenz der beiden Materialien ϕ_{KPD} zusammen.

Die elektrostatische Wechselwirkung hängt sowohl von den geometrischen und elektrischen Eigenschaften der Messspitze als auch von den Oberflächeneigenschaften der Probe ab, was durch den $C(z)$ -Term ausgedrückt wird. Solange die Kapazität $C(z)$ mit steigendem Abstand z abnimmt, ist F_c stets negativ und somit anziehend. Jedoch ist die Berechnung der Kapazität des

Spitze-Probe-Systems schon selbst für einfache Spitzengeometrien nur mittels numerischer Methoden, wie z.B. FEM-Berechnungen, lösbar [105, 106]. Für Näherungen in erster Ordnung erhält man für $\frac{\partial C(z)}{\partial z}$ folgenden Zusammenhang [107, 108]:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial z} \propto \begin{cases} \epsilon^2 & \text{für } z = 0 \\ z^{-1} & \text{für } z \ll R \\ \ln z & \text{für } z \gg R \end{cases} \quad (5.8)$$

Die kapazitive Kraft ist also im direkten Kontakt der Spitze mit der Probenoberfläche ($z = 0$) proportional zum Quadrat der Dielektrizitätskonstanten ϵ der Probe. Ist die Spitze nicht im Kontakt mit der Probe, so folgt daraus in erster Näherung zum einen eine invers-proportionale Abhängigkeit des Abstandes z bei sehr kleinen Spitze-Probe-Abständen ($z \ll R$) und zum anderen eine logarithmische Abstandsabhängigkeit, wenn der Spitzenradius R sehr klein gegenüber z wird.

Repulsive Kräfte

Stark abstoßende Kräfte treten bei sehr geringen Abständen ($\approx \text{Å}$) zwischen Tastspitze und Oberfläche auf, wofür hauptsächlich zwei Effekte verantwortlich sind:

1. Zum einen führt bei Annäherung zweier Atome ein starkes Überlappen der Elektronenorbitale zu einer unvollständigen Abschirmung der Kernladung und folglich zu einer Coulomb-Abstoßung.
2. Zum anderen dürfen sich zwei Elektronen nicht gleichzeitig in ein und demselben quantenmechanischen Zustand befinden (Pauli-Prinzip). Aus diesem Grund muss ein beteiligtes Elektron bei einem Überlappen der Elektronenorbitale in ein höheres Energieniveau angehoben werden, woraus ebenfalls eine repulsive Wechselwirkung resultiert.

Da diese Kräfte sehr kurzreichweitig und erst ab einigen wenigen Ångström wirksam sind, lassen sie sich durch eine Exponentialfunktion oder ein r^{-n} -Gesetz (üblicherweise mit $8 < n < 16$) annähern [94]. Bei größeren Abständen ist der Einfluss aber vernachlässigbar.

Eine dominierende Stellung nehmen die repulsiven Kräfte beim Abbildungsprozess im Contact-Mode ein, da sie letztendlich verhindern, dass die Spitze des AFMs in die Probe eindringt.

5.3 Aufbau eines spannungsmodulierten Rasterkraftmikroskops

Um ferroelektrische Domänen charakterisieren zu können, wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Schimmel vom Institut für Angewandte Physik (Universität Karlsruhe) ein AFM-System aufgebaut und modifiziert. Ein Aufbau eines solchen Normal-/Lateralkraftmikroskops mit Lichtzeigerdetektion ist schematisch in Abb. 5.4 skizziert.

Das aufgebaute AFM-System besteht hauptsächlich aus drei Funktionseinheiten:

- einer Messeinheit,
- einer Steuer- und Kontrolleinheit
- einer Workstation

Weiterhin sind zur Erzeugung von Wechselspannungen, die auch gleichzeitig an den Cantilever angelegt werden können, ein Funktionsgenerator (HP 33120A) in den Aufbau integriert. Zur Analyse und Detektion der Signale steht ein Speicher-Oszilloskop (Hameg Instr., HM404) und ein Lock-in-Verstärker (Stanford Research Systems, SR530) zur Verfügung. Das AFM-System ist in Abb. 5.6 zu sehen.

5.3.1 Messeinheit

Die Messeinheit, bestehend aus Mikroskopkopf und -basis, steht auf einem schwingungs isolierten Tisch, um Gebäudeschwingungen zu dämpfen. Dabei ist die schwingungs isolierende Fläche des Tisches in vertikaler Richtung luftgefedert (Eigenfrequenz typ. 1,25 Hz) während sie in horizontaler Richtung pendelnd gelagert ist (Eigenfrequenz ca. 0,8 Hz).

Der für die Bewegung der Probe in allen drei Raumrichtungen zuständige Piezo-Röhrenscanner befindet sich in der Messbasis. Diese steht zur weiteren Schwingungsentkopplung auf mehreren Aluminium- und Viton-O-Ringen. Drei Mikrometerschrauben, von denen zwei per Hand und eine mittels Schrittmotor verstellbar sind, dienen als Auflage für den Messkopf und sorgen durch Absenkung / Anhebung desselben für eine kontrollierte An- bzw. Abnäherung der Cantileverspitze an die Probenoberfläche. Über ein flexibles, 25-adriges Kabel werden die Mess- und Steuersignale von der Basis zur Steuer- und Kontrolleinheit übertragen.

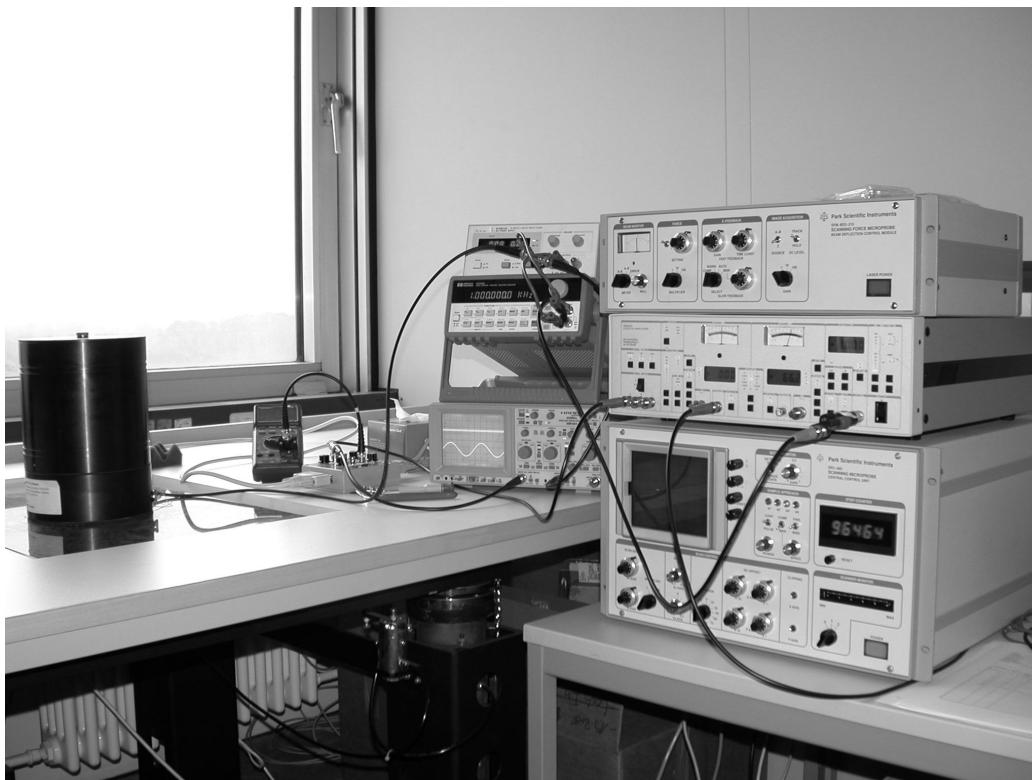


Abbildung 5.6: Aufgebautes AFM-System mit Steuer- und Kontrolleinheit.

Das eigentliche Herzstück des Systems stellt der in der AG Schimmel konstruierte Eigenbau-Messkopf dar, der den Cantileverchip, die Lichtzeigerdetektion sowie die Vorverstärker für die Photodiodensignale beherbergt⁵. Während einer Messung wird der Messkopf mit einer Aluminiumhaube abgedeckt, um störende Einkopplungen von Schall und Licht zu verhindern, die ansonsten das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich verschlechtern würden.

5.3.2 Steuer- und Kontrolleinheit

Die kommerzielle Steuer- und Kontrolleinheit (Park Scientific Instr. SPC-400, Sunnyvale, CA, USA) besteht aus einer zentralen Kontrolleinheit (Central Control Unit, CCU) und einem AFM-Modul. Die CCU beinhaltet sowohl die Steuerung der Rasterbewegung des Piezoscanners als auch diejenige des Schrittmotors sowie ein Oszilloskop zur Überwachung des Messsignals. Mit Hilfe von Potentiometern lassen sich Position und Größe des Scanfeldes auf

⁵Im Eigenbau-Messkopf ist auch die Laserdiode integriert (Wellenlänge $\lambda = 630$ nm; Leistung = 1 mW).

der Probenoberfläche einstellen, wobei das Scanfeld optional in 15° -Schritten in einem Bereich von 180° gedreht werden kann. Weiterhin kann durch eine einstellbare Korrektur eine Verkippung der Probenoberfläche ausgeglichen werden. Anhand dieser Parameter erzeugt die CCU sägezahnförmige Rampen zur Ansteuerung des Piezo-Röhrenscanners.

Das AFM-Modul enthält den Regelkreis für die Ansteuerung des Piezos in z-Richtung und die Elektronik zur Messsignalverarbeitung. Einstellungen verschiedener Regelkreisparameter (Integral- und Proportionalanteil des PI-Regelkreises) als auch Vorverstärkerkanäle lassen sich ebenso vornehmen wie eine positive bzw. negative Cantileverdurchbiegung, womit die Gesamtauflegekraft durch Andrücken oder Zurückziehen des Cantilevers variiert werden kann.

Auf der Rückseite des AFM-Moduls kann ein externes Signal eingespeist werden, was die Aufnahme von Piezoresponse-Bildern ermöglicht. Die Charakterisierung ferroelektrischer Domänen erfolgte mit Hilfe eines erweiterten Kontakt-Modus, den sog. Piezoresponse-Modus (PFM), mit dem man in der Lage ist, sowohl den vektoriellen Charakter als auch eine relative Amplitude der Polarisierung einzelner Domänen zu bestimmen. Der Name „Piezoresponse-Modus“ leitet sich aufgrund der Tatsache ab, dass man zur Abbildung der Domänen den inversen piezoelektrischen Effekt ausnutzt (s. Abschnitt 5.4). Durch Normalkraft- bzw. Lateralkraft-Mikroskopie (NFM- bzw. LFM-Mikroskopie) lassen sich die Signale der c- bzw. a-Domänen voneinander trennen. Sämtliche AFM-Bilder wurden im PFM-Modus aufgenommen.

Typische Scanfrequenzen für eine PFM-Messung auf der Mikrometerskala lagen im Bereich zwischen 0,2-2 Hz. Als leitfähige Cantilever kamen sowohl Cr/Au- als auch W_2C -beschichtete der Firma NT-MDT (NSC 12) zum Einsatz. Die Auflagekräfte bei Messungen an Luft variierten in Abhängigkeit des verwendeten Cantilevers üblicherweise im Bereich von 1-100 nN.

5.4 Detektion ferroelektrischer Domänen: Piezoresponse-Modus (PFM)

Es existieren zahlreiche Methoden, wie z.B. Ätzmethoden, REM und TEM oder optische Polarisationsmikroskopie, um ferroelektrische Domänen sichtbar zu machen [109, 110, 111]. Jedoch haben die meisten dieser Techniken den Nachteil, dass sie entweder destruktiv sind und eine aufwändige Probenpräparation benötigen oder eine geringe laterale Auflösung besitzen. So kann man z.B. mit Hilfe des REM nur dann ferroelektrische Domänen sehen, wenn

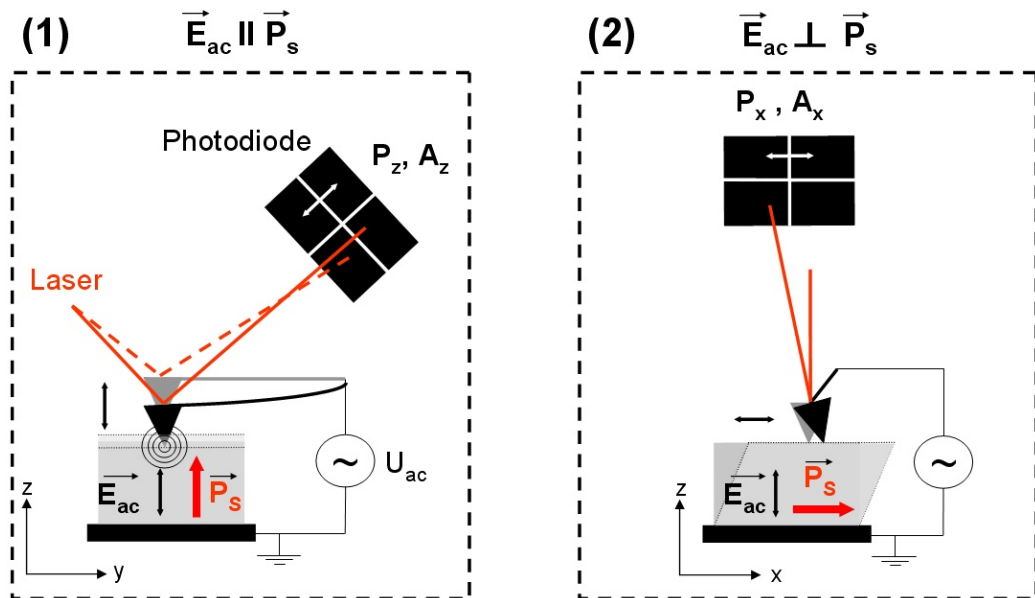


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise beim PFM anhand zweier Idealfälle. Links (1): hier ist der Polarisationsvektor P_s des betrachteten Einkristalls senkrecht zur Oberfläche orientiert. Die Wechselwirkung zwischen Tip und Kristallit führt dann zu einer Auf-und-Ab-Oszillation. Rechts (2): hier ist P_s parallel zur Oberfläche orientiert, was zu Scheroszillationen als Antwort auf die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld der AFM-Messspitze führt.

zuvor die Probenoberfläche angeätzt und somit das Domänenmuster „eingefroren“ wurde. Aber auch dann sind nur 90° -Domänen unterscheidbar. Aber es existieren nur wenige Methoden, die wie das AFM sowohl zerstörungsfrei als auch mit hoher lateraler Auflösung arbeiten.

PFM Mit Hilfe kürzlich entwickelter AFM-Methoden, wie der Piezoresponse-Modus (PFM), ist man in der Lage, ferroelektrische Domänen zerstörungsfrei und auf der Nanometerskala zu untersuchen [112, 113, 114, 115].

Die Methode basiert auf dem inversen piezoelektrischen Effekt, bei der eine piezoelektrische Oszillation einer ferroelektrischen Probe detektiert wird, was in Abbildung 5.7 anschaulich skizziert ist: durch die an einen leitfähigen Cantilever und der Messspitze anliegende Wechselspannung wird, aufgrund der Wechselwirkung des elektrischen Feldes und der ferroelektrischen Oberfläche, die Probenoberfläche lokal zu piezoelektrischen Oszillationen angeregt, die durch den Cantilever detektiert werden. Dabei wird im PFM-Modus zur

Bildgebung bei hohen Wechselspannungsfrequenzen, die typischerweise im kHz-Bereich liegen, die Lock-in-Technik verwendet. Dabei liefert ein Lock-in-Verstärker ein Referenzsignal an den Cantilever, das vom Cantilever-Signal am Lock-in-Ausgang subtrahiert wird. Dieses Signal bei der Referenzfrequenz ω am Lock-in-Ausgang stellt das Messsignal und somit die piezoelektrische Antwort der ferroelektrischen Oberfläche dar. Dabei werden Frequenzen ω im kHz-Bereich, die unterhalb der Resonanzfrequenzen des Cantilevers liegen, gewählt. Das PFM-Signal ist dabei abhängig von der integralen Verspannung der Probenoberfläche sowie der Richtung des Polarisationsvektors der einzelnen Domänen [116, 117]. Vertikale Oszillationen der Probenoberfläche führen hierbei zu einer vertikalen Verbiegung des Cantilevers (Abbildung 5.7 links), während In-plane-Oszillationen senkrecht zur Cantileverachse zu einer Torsion des Cantilevers führen (Abbildung 5.7 rechts). Ein ferroelektrisches Material mit einem piezoelektrischen Koeffizienten von 100 pm/V zeigt dabei eine mittlere Ausdehnung von 1 nm bei einer angelegten Wechselspannung von 10 V, was aufgrund der Größe des daraus resultierenden Signals den Einsatz von Lock-in Technik verständlich macht. Gruverman et.al. [118] berichtet in diesem Zusammenhang von einer vertikalen Auflösung von 5 pm, die bei einer angelegten Wechselspannung von 10 V im PFM-Modus erreicht wurde.

Die Amplitude des Out-of-plane PFM-Signals ist dabei von einer effektiven piezoelektrischen Konstanten $d_{33,eff}$ des Materials abhängig, während das In-plane PFM-Signal proportional zu $d_{31,eff}$ ist [119]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die erste Harmonische des Referenzsignals 2ω proportional zu elektrostriktiven und dielektrischen Konstanten der betrachteten Probenoberfläche ist [120]. Die laterale Auflösungsgrenze der PFM-Methode ist hauptsächlich begrenzt durch den Radius der verwendeten Messspitze sowie das integrale Volumen der Wechselwirkung von Probenoberfläche und Messspitze. Dabei hängt das durch die Wechselwirkung angeregte Volumen von der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Materials und der Mikrostruktur ab. Von Abplanalp [121] wurde anhand von FEM-Simulationen gezeigt, dass 90% des PFM-Signals durch die Antwort einer 30 nm dicken Oberflächenschicht des Materials verursacht wird. In der Literatur werden laterale Auflösungsgrenzen unter 10 nm angegeben [122].

Eine ausführlichere Darstellung und Analyse der PFM-Methode sowie weiteren Anwendungsmöglichkeiten sind in dem Buch von Alexe/Gruverman [119] zu finden.

An PZT-Keramiken liegen nur sehr wenige PFM-Untersuchungen vor. Erst vor kurzem wurden von Muñoz-Saldaña et.al. [123] AFM-Untersuchungen an grobkörnigen PZT-Keramiken mit mittleren Korngrößen $> 10\mu\text{m}$ vorgestellt.

Bildgebung und Kontraste beim PFM Der Kontrast bei der PFM-Bildgebung ist abhängig von der Amplitude und der Phase der angeregten Oszillationen der Probenoberfläche. Dabei wird von dem detektierten PFM-Signal das Referenzsignal am Lock-in-Ausgang subtrahiert. Nach dem Prinzip der Superposition werden Phasensignale, die 180° gegen das Referenzsignal phasenverschoben sind, in ihrer Amplitude verdoppelt, während die Amplitude von Signalen ohne Phasenverschiebung im Mittel Null ist. Je nach gewähltem Detektionskanal zeigen z.B. Out-of-plane Phasensignale je nach Orientierung der Polarisation einer Domäne somit einen dunklen oder hellen Kontrast. Das Analoge gilt für das In-plane Phasensignal, jedoch muss man hierbei zur Bestimmung der Orientierungen des Polarisationsvektors in der Ebene zwei Messungen in zueinander orthogonalen Richtungen durchführen. Die Domänenorientierung bzw. die Richtung des Polarisationsvektors der Domänen werden anhand eines orthogonalen Koordinatensystems mit einer a-, b- und c-Achse üblicherweise beschrieben, wobei die c-Achse definitionsgemäß normal zur Probenoberfläche orientiert ist. Somit zeigen nur c-Domänen eine rein vertikale piezoelektrische Antwort in Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes.

Neueste FEM-Berechnungen zeigen, dass auch bisher nicht berücksichtigte Kräfte beim AFM-Bildgebungsprozess relevant sind und somit auch beim PFM eine Rolle spielen könnten [124].

5.5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Resultate aus den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an einigen ausgewählten PZT-Keramiken vorgestellt und diskutiert. Hierbei wurden die Untersuchungen ausschließlich an tetragonalen PZT-Keramiken (PZT 45/55 Proben) vorgenommen, da diese nur 90° - und 180° -Domänen aufweisen, was die anschließende Interpretation erheblich vereinfacht.

Ziel dieser Anstrengungen war zum einen, die Abbildung ferroelektrischer Domänen mit Hilfe des AFM zu erreichen und zum anderen diese Domänenstrukturen zu charakterisieren und zu interpretieren. Dabei wurden sowohl an leicht angeätzten als auch an ungeätzten PZT-Proben Untersuchungen durchgeführt.

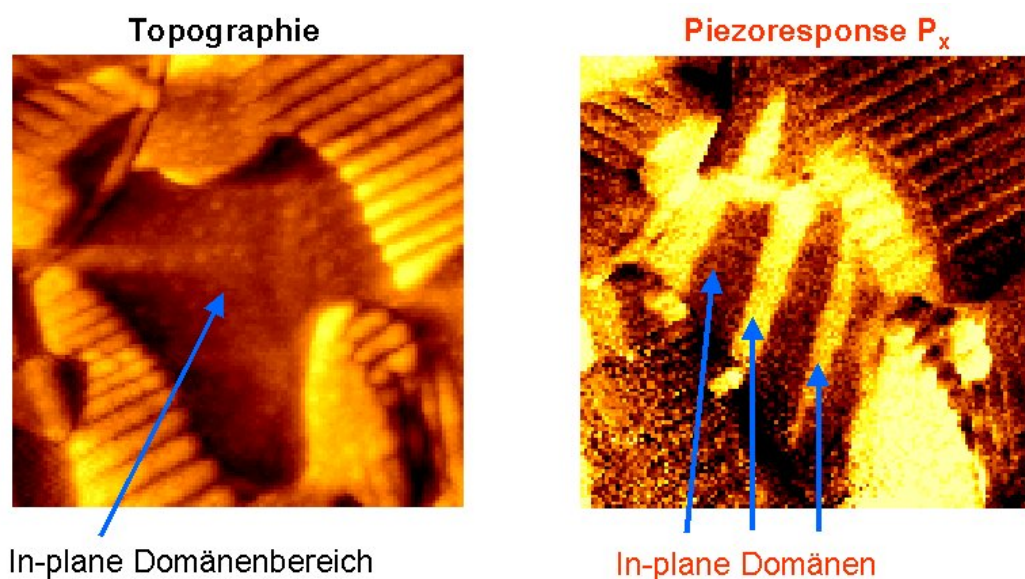


Abbildung 5.8: AFM-Aufnahmen der gleichen Probenstelle. Links: Topographie einer leicht angeätzten PZT-Keramik. In der Mitte ist ein homogen-geätzter a-Domänenbereich jedoch keine Domänenstruktur zu sehen. Rechts: in diesem Bereich existiert ein klarer Hell-Dunkel-Kontrast in der PFM- P_x -Phase, die eindeutig eine Domänenstruktur abbildet. Scangröße: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$; (Aufnahmeparameter: $f_{scan}=1$ Hz; $f_{ac}=8$ kHz; $U_{ac}=24$ V; Scanwinkel= 90°).

5.5.1 Abbildung ferroelektrischer Domänen in feinkörnigen PZT-Keramiken

Die PFM-Methode erlaubt im Gegensatz zu einigen anderen Methoden (wie z.B. Ätzen, REM, TEM) eine zerstörungsfreie Abbildung ferroelektrischer Domänen bei gleichzeitiger hoher lateraler Auflösung im Nanometerbereich. In Abbildung 5.8 sind sowohl Topographie (links) sowie das an derselben Stelle aufgenommene In-plane-Phasensignal P_x (rechts) einer tetragonalen, leicht angeätzten PZT-Keramik dargestellt: wegen unterschiedlicher Ätzraten der a- bzw. c-Domänen gelingt eine -wenn auch nicht vollständige- Sichtbarmachung der Domänenstruktur [87]. Im Topographiebild (links) ist in der Mitte ein ausgeprägter a-Domänenbereich aufgrund einer höheren Ätzrate als bei c^+ -Domänen zu erkennen, jedoch ist in dieser Region keine Domänenstruktur erkennbar. Die Information, ob sich in diesem Bereich noch weitere Domänen befinden, liefert die zugehörige PFM-Phase P_x : es ist ein deutlicher Hell-Dunkel-Kontrast erkennbar, der als a-Domänen unterschiedlicher Richtung interpretiert werden kann. Dabei besitzen die Domänen eine rechteckige

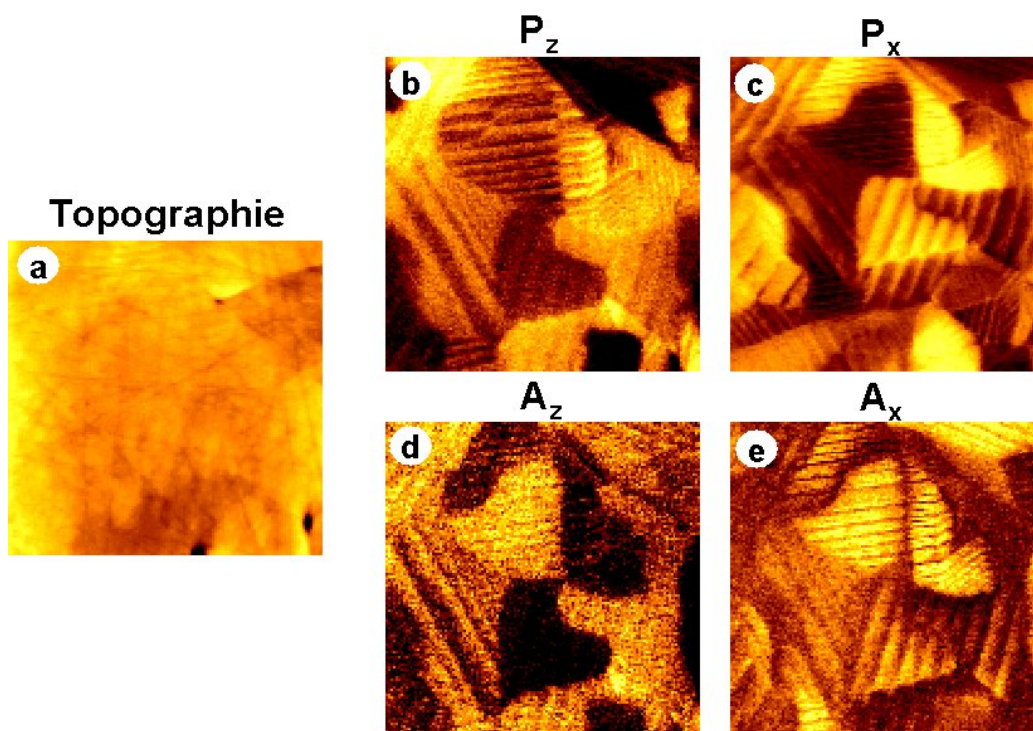


Abbildung 5.9: Topographie einer tetragonalen, ungeätzten PZT-Keramik mit einer mittleren Korngröße von $2,3 \mu\text{m}$ (a), sowie die in-situ aufgenommene Domänenstruktur (b-e), die c-Domänen (b+d) als auch a-Domänen (c+e) sowohl im Phasen- als auch im Amplitudensignal (P bzw. A) zeigt. Scangröße: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$; (Aufnahmeparameter: $f_{scan}=1 \text{ Hz}$; $f_{ac}=8 \text{ kHz}$; $U_{ac}=24 \text{ V}$; Scanwinkel= 90°).

Form, die an ihren Enden leicht schmaler wird. Im rechten oberen Teil dieses Bereiches schließt sich ein weiterer a-Domänenbereich an, der sowohl anders orientiert als auch in seiner Form regelmäßiger als die soeben beschriebene Stelle ist. Auffällig ist dabei, dass diese a-Domänen ihre Orientierung und Struktur von dem rechts angrenzenden Bereich einer ac-Domänenstruktur angenommen haben.

Des Weiteren ist auffällig, dass die in Abbildung 5.8 mit Pfeilen markierten a-Domänen wesentlich größer sind als die ac-Domänen in ihrer Umgebung. Die typische Größenskala dieser a-Domänen beträgt ca. 150-250 nm, während die ac-Domänen um einen Faktor 3 (c-Domänen: ca. 70 nm) bis 5 (a-Domänen: ca. 50 nm) kleiner sind.

An diesem Beispiel wird der Vorteil dieser Abbildungsmethode sehr deutlich: man erhält zusätzlich zur Topographie weitere Informationen, die ansonsten

nur schwer oder unter hohem Aufwand zu erzielen wären. Jedoch ist auch deutlich zu sehen, dass das Phasensignal von der Topographie beeinflusst wird, da die a-Domänen der Fischgrätenstrukturen fast keinen Kontrast im In-plane-Phasensignal aufweisen: so wird die ac-Domänenätzstruktur in der linken unteren Ecke des Topographiebildes von Abb. 5.8 im Phasensignal nicht detektiert und aufgelöst. Aus diesem Grund wurde auf eine Ätzung der PZT-Proben zur Charakterisierung mit dem AFM bei den weiteren Untersuchungen verzichtet.

Abbildung 5.9a zeigt die Topographie einer tetragonalen PZT-Keramik, die zuvor **nicht** angeätzt wurde. Es sind noch einige Schleifspuren zu erkennen, die vom Polierprozess stammen. Die mittlere Korngröße dieser Probe betrug $2,3 \mu\text{m}$. Die Parameter, die zu dieser AFM-Aufnahme führten, waren: Scanfrequenz $f_{scan} = 1\text{Hz}$, Frequenz Wechsellspannung $f_{ac} = 8\text{kHz}$, Amplitude der an den Cantilever angelegten Wechsellspannung $U_{ac} = 24\text{V}$ und der Scanwinkel betrug 90° .

Die Abbildungen 5.9b-e zeigen die dazugehörigen Out-of-plane- und In-plane-PFM-Phasen- (P_z und P_x) und Amplitudenbilder (A_z und A_x). Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu dem Topographiebild die komplexe Domänenstruktur in den PFM-Bildern deutlich hervortritt. Jedoch liefern sämtliche Domänen im Gegensatz zu Abbildung 5.8 in den PFM-Bildern einen klaren Kontrast, was den vermuteten Einfluss der Topographie auf den PFM-Kontrast bestätigt.

Dabei besteht die Domänenstruktur aus überwiegend 90° -Domänen (ac-Domänenstrukturen), die sich aufgrund lokaler innerer Verspannungen gebildet haben [36]. Diese Domänenbereiche besitzen eine typische Größe von einigen wenigen μm^2 ($1\text{-}3 \mu\text{m}^2$), während die Domänengröße typischerweise ca. 100nm beträgt.

Es lassen sich anhand dieser Bilder noch weitere Informationen ableiten: betrachtet man Abbildung 5.9c+e, die simultan aufgenommenen PFM-In-plane-Phasen- und Amplitudenbilder P_x und A_x , so ist aus diesen beiden Bildern ein a-Domänenbereich ableitbar. In Abb. 5.9c ist in der oberen Bildhälfte ein klarer Hell-Dunkel-Kontrast erkennbar, der auf zwei a-Domänenbereiche hindeutet, die zueinander unterschiedlich orientiert sind. Jedoch liefert erst Abb. 5.9e den dafür eindeutigen Beweis: die notwendige Bedingung, dass dieser Bereich aus zwei unterschiedlich orientierten a-Domänen besteht, ist ein In-plane-Amplitudensignal, das für beide Bereiche denselben Ausschlag (hell) zeigt. Genau dies ist in Abb. 5.9e in der oberen Bildhälfte (Mitte) zu sehen, wobei -zusätzlich im Vergleich zur P_x -Aufnahme- ein auffällig dunkler „Graben“ identifiziert werden kann, der diese beiden Domänenbereiche voneinander trennt. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt 5.6.2 näher diskutiert werden.

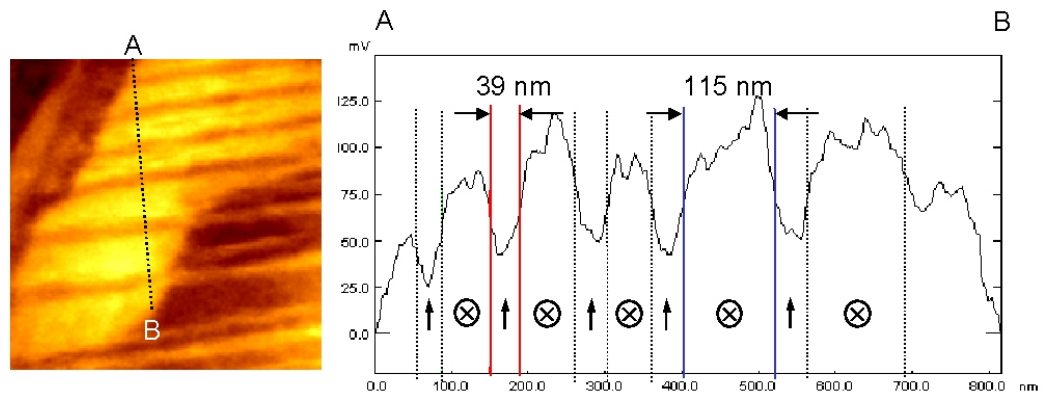


Abbildung 5.10: Linkes Bild: vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.9c (linker oberer Bereich): die P_x -Phase zeigt, dass dieser a-Domänenbereich noch mit kleineren c-Domänen durchsetzt ist. Scangröße: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Abbildung 5.10 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der linken oberen Bildhälfte aus Abb. 5.9c: dieser -wie oben beschrieben- eindeutig identifizierte a-Domänenbereich ist noch mit kleineren c-Domänen durchsetzt. Die Struktur dieser Stelle ist mit Pfeilen (c^+ -Domänen) und Pfeilende-Symbolen (a-Domänen) schematisch wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die a-Domänen in dem für laterale Aktivität sensitiven AFM-Modus (LFM) eine höhere Response zeigen als die c-Domänen. Der Schnitt A-B über diesen Bereich der P_x -Phase zeigt einen Größenunterschied um einen Faktor 2-3 in der Domänengröße. So sind die a-Domänen mit ca. 60-120 nm durchschnittlich doppelt so groß als die c-Domänen, deren mittlere Größe ca. 40 nm in diesem Bereich beträgt.

5.5.2 SPS-Probe

Im folgenden betrachten wir die Domänenstruktur der mit Hilfe der SPS-Technik gesinterten Probe. Die mittlere Korngröße dieser PZT-Probe wurde mit Hilfe des Linienschnittverfahrens aus REM-Aufnahmen zu $(312 \pm 46) \text{nm}$ bestimmt.

Das AFM-Topographiebild in Abbildung 5.11 (links) zeigt eine granuläre, vorwiegend runde bzw. ellipsenartige Kornstruktur, wobei jedoch die Korngrenzen schwer zu erkennen sind. Dennoch liefern die In-plane-Phasen- und -Amplitudenbilder (Abbildung 5.11 rechts) sehr gute Kontraste. Das auffälligste Merkmal dieser Piezoresponse-Aufnahmen ist jedoch das Fehlen einer Sub-Korn- bzw. einer Domänenstruktur. So zeigen sowohl die P_x - als auch die A_x -Aufnahmen wiederum überwiegend ellipsenförmige Strukturen.

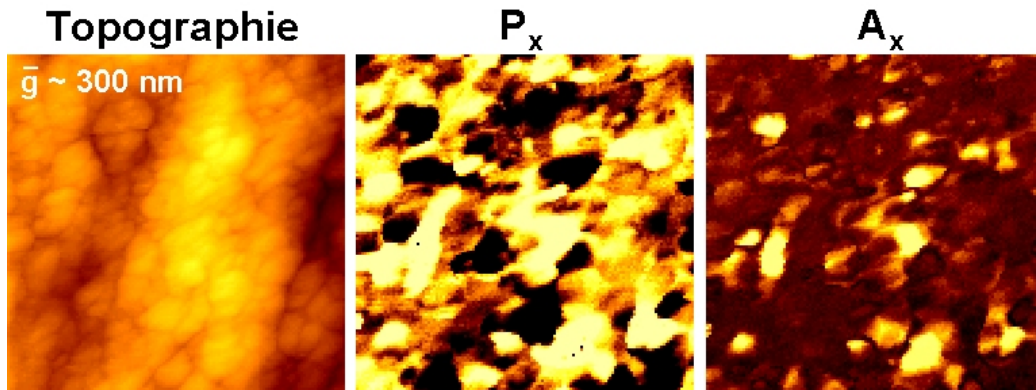


Abbildung 5.11: SPS-gesinterte, nicht angeätzte PZT-Probe: AFM-Topographie, In-plane-Phasen- und -Amplitudensignal (P_x bzw. A_x). Scangröße: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$; (Aufnahmeparameter: $f_{scan}=1 \text{ Hz}$; $f_{ac}=8 \text{ kHz}$; $U_{ac}=24 \text{ V}$; Scanwinkel= 90°).

Der Kontrast im P_x -Bild deutet auf unterschiedlich orientierte Kristallite hin. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich größere Gebiete gebildet haben, die den gleichen PFM-Kontrast aufweisen, was auf starke intergranulare Wechselwirkungen hinweist [45]. Diese Phänomene werden in Kapitel 5.6.3 ausführlich diskutiert.

5.6 Diskussion

In diesem Abschnitt folgt eine eingehende Analyse der zuvor präsentierten experimentellen Daten. Dabei werden die durch den Piezoresponse-Modus gewonnenen Erkenntnisse verwendet, um zum einen die Domänenstruktur innerhalb eines Kristallits zu rekonstruieren und zum anderen die Kristallitorientierung zu ermitteln. Des Weiteren werden Domänenwände sowie Auswirkungen der Korngröße des Materials auf die Domänenstruktur näher analysiert.

5.6.1 Interpretation und Rekonstruktion der Domänenstruktur

Anhand der AFM-Bilder ist es möglich, die Domänenstruktur innerhalb eines Kornes zu bestimmen. Wie wir weiter sehen werden, lässt sich sogar mit Hilfe unterschiedlicher Domänenorientierungen innerhalb eines Kristallits dessen Orientierung ermitteln, wodurch man auch gleichzeitig die Richtungen der

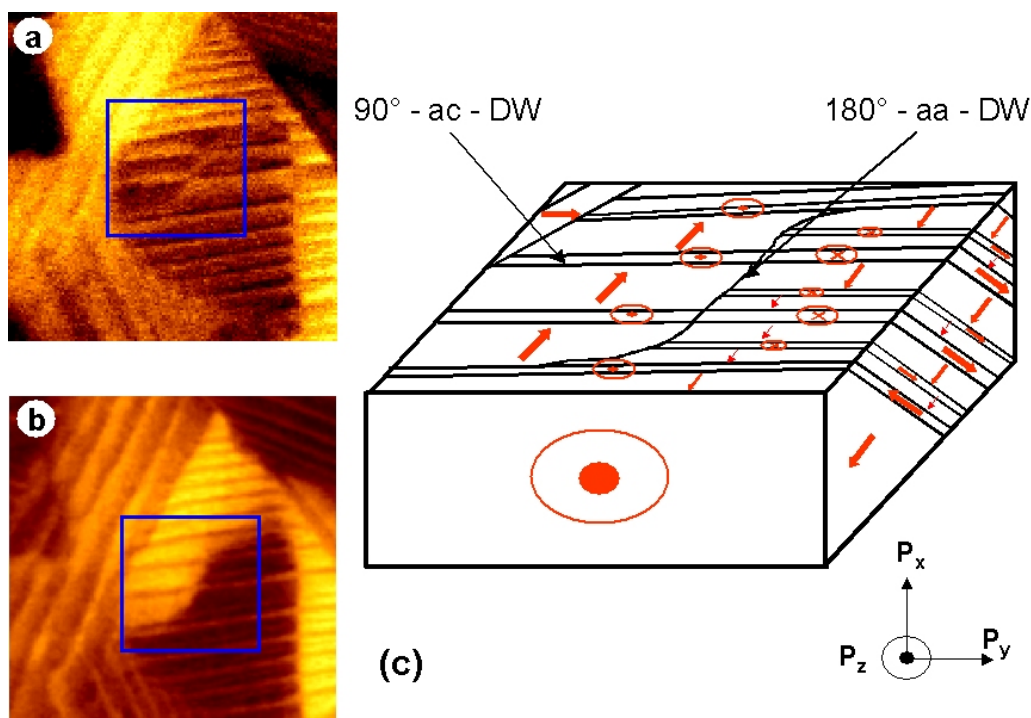


Abbildung 5.12: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.9: a) PFM- P_z -Phase; b) PFM- P_x -Phase; c) Domänenrekonstruktion der mit einem Quadrat markierten Probenstelle.

P_s -Vektoren im Raum (3D-Domänenstruktur) erhält [41, 125, 126]. Analysiert man Abbildung 5.9 genauer, so kann man aus den PFM-Phasen- und Amplitudenbildern das komplexe Domänenmuster interpretieren und somit erstellen. Dies soll Abbildung 5.12 verdeutlichen: zu sehen ist ein vergrößerter Ausschnitt des linken, oberen Bereichs aus Abbildung 5.9. Dargestellt sind sowohl PFM- P_z - als auch PFM- P_x -Phase (Abb. 5.12a+b). Das Quadrat in den PFM-Phasenbildern markiert eine Stelle, die in Abb. 5.12c aufgrund der Informationen der PFM-Phasen- und -Amplituden-Bilder rekonstruiert wurde. Diese Stelle markiert einen a -Domänenbereich, dessen unterschiedlich orientierte Domänen durch eine S-förmige 180° - aa -Domänenwand voneinander getrennt sind. Diese Domänen werden -wie schon zuvor im letzten Absatz beschrieben- von entgegengesetzt orientierten c -Domänen unterbrochen. Dabei ist die Größe dieser c -Domänen wesentlich kleiner als diejenige der a -Domänen (Faktor 2-3). Die ac -Domänen werden durch eine 90° - ac -Domänenwand getrennt.

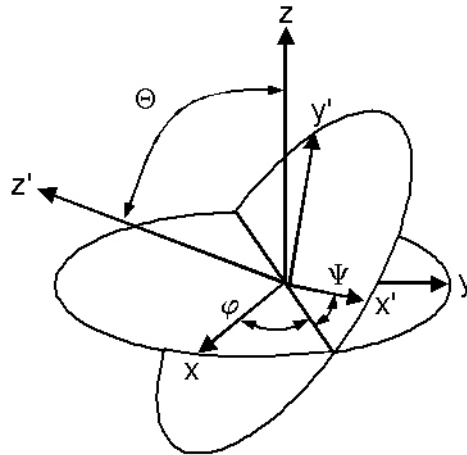


Abbildung 5.13: Transformation des Koordinatensystems S (x, y, z) auf S' (x', y', z') dargestellt durch die Euler-Winkel (φ, ψ und θ).

Bestimmung der Kornorientierung

Lassen sich drei unterschiedliche Domänenrichtungen innerhalb eines Kristallits mit Hilfe der AFM-Aufnahmen bestimmen, so lässt sich daraus mit den Regeln der linearen Algebra die Orientierung des Kornes relativ zur Probenoberfläche berechnen. Dabei wird die Probenoberfläche bzw. Schnittebene zur Definition des sog. Labor-Systems S herangezogen, dessen z -Achse definitionsgemäß senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist und mit der x - und y -Achse, deren Richtungen parallel zur Probenoberfläche sind, ein kartesisches Dreibein bildet. Das Korn-System S' , das ebenfalls aus einem kartesischen Koordinatensystem besteht, gibt dann die Orientierung des Kristallits relativ zum Labor-System S an, was durch die drei Euler-Winkel φ, θ und ψ beschrieben wird.

Das Labor-System S lässt sich mit Hilfe einer orthogonalen Transformation in das Korn-System S' überführen:

$$\mathbf{S}' = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad \text{mit} \quad \mathbf{A} = \mathbf{BCD}; \quad (5.9)$$

wobei \mathbf{A} die Euler-Matrix darstellt, die ein Produkt aus drei Drehmatrizen \mathbf{B} , \mathbf{C} und \mathbf{D} ist. Dabei stellen die Drehmatrizen Rotationen bzw. Drehungen um eine bestimmte Achse dar (s. Abb. 8.1 im Anhang), was in Abbildung 5.14 schematisch dargestellt ist. Die Euler-Matrix \mathbf{A} besitzt also eine höchst nicht-lineare Abhängigkeit von den drei Euler-Winkeln φ, θ und ψ . Eine genaue Darstellung wird im Anhang 8.2 gegeben.

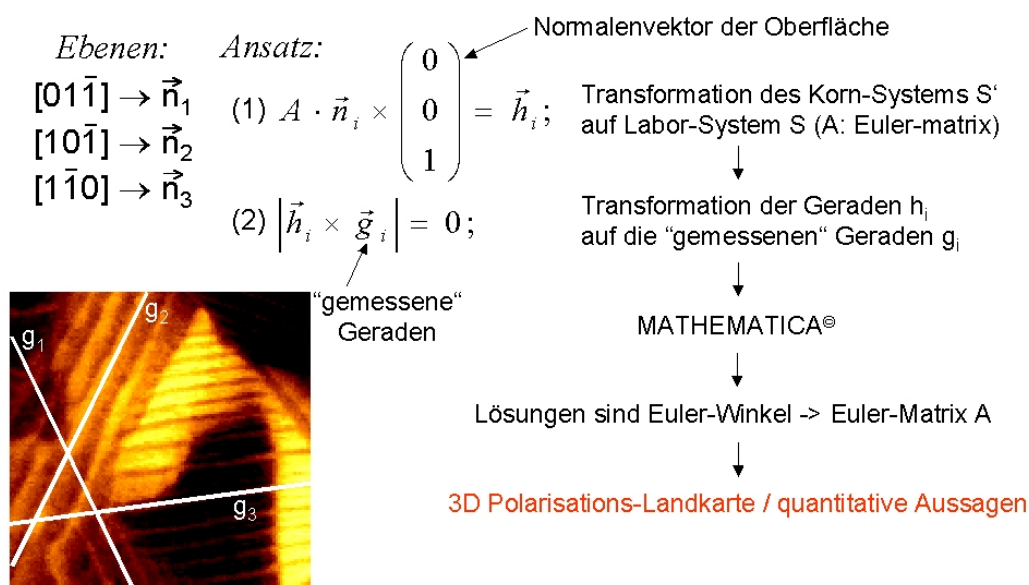


Abbildung 5.14: Vorgehensweise zur Berechnung der Euler-Matrix.

Mit Hilfe der drei bestimmten Domänenrichtungen sowie der weiteren Bedingung, dass diese von den drei Richtungen resultierenden drei Ebenen, deren Normalenvektor parallel zur Probenoberfläche angenommen wird, aufgrund der Tetragonalität der PZT-Probe aufeinander senkrecht stehen müssen, lassen sich dann die Euler-Winkel des Korn-Systems S' berechnen (s. Abb. 5.14). Ausgehend von drei zueinander senkrecht stehenden Ebenen wurden drei Geraden, die mit den Domänenrichtungen aus der AFM-Aufnahme übereinstimmten, bestimmt. Danach erfolgte die Transformation des Korn-Systems S' auf das Labor-System S durch Bildung des Kreuzproduktes der Normalenvektoren der Ebenen mit dem Normalenvektor der Oberfläche und Verknüpfung mit der Euler-Matrix. Diese Geraden h_i wurden mit Hilfe des Betrags des Kreuzproduktes auf die gemessenen Geraden g_i überführt. Diese Rechnungen wurden unter Zuhilfenahme von *MATHEMATICA*® gelöst.

Abbildung 5.15a zeigt die mit g_1 , g_2 und g_3 indizierten, unterschiedlichen Geraden, die die Domänenrichtungen innerhalb eines PZT-Korns widerspiegeln. Die räumliche Darstellung der beiden Koordinatensysteme S und S' ist in Abbildung 5.15b dargestellt, wobei der rote Draht-Würfel das Korn-System S' und der blaue das Labor-System S symbolisiert. Zur besseren Anschaulichkeit wurde die AFM-Aufnahme des linken Bildes in die Schnittebene der beiden Würfel hineinprojiziert. Die Rechnung ergab für die drei Euler-Winkel folgende Werte: $\varphi = -65,8^\circ$; $\theta = 5,2^\circ$ und $\psi = -43,9^\circ$.

Der für die Neigung des PZT-Kristallits in Bezug zur Probenoberfläche rele-

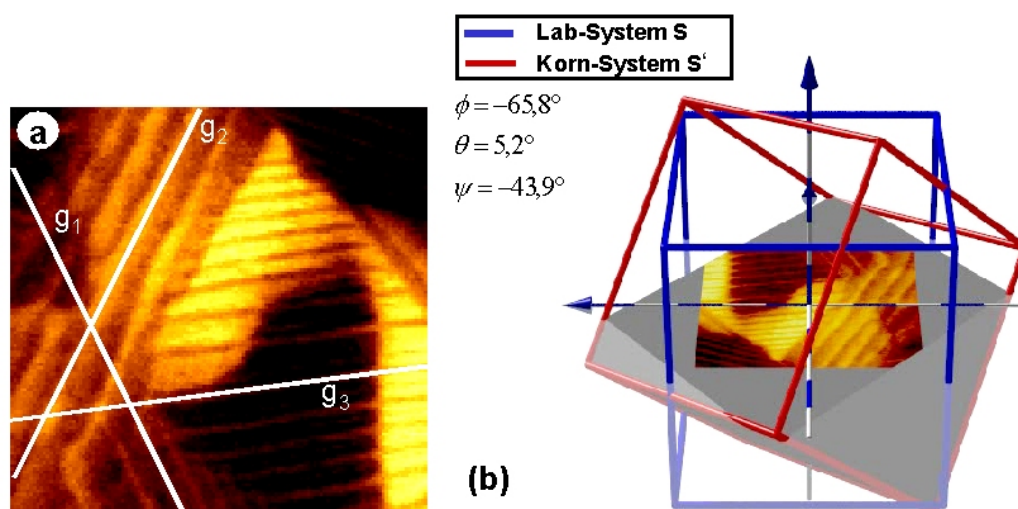


Abbildung 5.15: a) Bestimmung von drei unterschiedlichen Domänenrichtungen (g_1 , g_2 und g_3) innerhalb eines Korns; b) Bestimmung der Kornorientierung aus den drei mit dem AFM zuvor bestimmten Domänenrichtungen.

vante Winkel θ beträgt $5,2^\circ$. Da mit dem AFM die Probenoberfläche abgerastert und somit immer nur Projektionen der relevanten Parameter gemessen wurden, müssten alle mit dem Faktor $\cos\theta = 0,996$ korrigiert werden, was aber angesichts einer Größe und einer daraus resultierenden Abweichung von nur $0,4\%$ vernachlässigt wird.

5.6.2 Domänenübergänge

Ein aktuelles Forschungsgebiet sowohl in experimentellen als auch theoretischen Studien sind Domänenübergänge bzw. Domänenwände in ferroelektrischen Materialien, da diese maßgeblichen Einfluss auf das makroskopische Verhalten der Ferroelektrika haben. Jedoch herrscht über dieses Thema noch einige Unsicherheit und es existieren nur wenig gesicherte experimentelle Daten, die aufgrund unterschiedlicher Präparations- und Messmethoden nur schwer zu vergleichen sind: so berichten Saurenbach et.al. von Domänenwänden in der Größenordnung von einigen μm für das System $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, die sie aus AFM-Messungen im Non-contact-Mode gewinnen konnten und womit auch die begrenzte Auflösung begründet wurde [127]. Wittborn et.al. konnten mittels AFM-Messungen an KTiOPO_4 - sowie Lithiumniobat-Einkristallen Domänenwandbreiten in der Größenordnung von $20\text{-}80\text{ nm}$ bzw. ca. 150 nm (bei LiNbO_3) nachweisen [128]. Goo et.al. [129] untersuchten an morphotropen PZT-Keramiken mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie so-

Material	DWB	Methode	Autor (Jahr)	Bemerkungen
(Ba, Pb)TiO ₃	90°: 5-10 nm	TEM	Dennis et.al. [133] (1974)	DWB(T)∝T
Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	0,5-1,5 nm	n-D	Cowley et.al. [134] (1976)	-
KH ₂ PO ₄	≈2 EZ	n-D	Bruce [135] (1981)	-
PZT	90°: ≤ 10 nm	TEM	Goo et.al. [129] (1981)	-
Gd ₂ (MoO ₄) ₃	≈ μm	nc-AFM	Saurenbach et.al. [127] (1990)	-
TGS	≤ 8 nm	c-AFM	Eng et.al. [136] (1996)	-
LaAlO ₃	≈2,5 nm	HR-XRD	Chrosch et.al. [137] (1999)	-
BT	4-10 EZ	REM	Chrosch et.al. [137] (1999)	-
TGS	180°: ≈9 nm	nc-AFM	Eng et.al. [126] (1999)	-
PT	90°: ≈1,4 nm	TEM	Jiang et.al. [25] (2000)	-
LiNbO ₃	≈150 nm	c-AFM	Wittborn et.al. [128] (2002)	-
KTiOPO ₄	≈20-80 nm	c-AFM	Wittborn et.al. [128] (2002)	-
BT	0,5-2 / 5-10 nm	Theorie	Zhirnov [138] (1959)	-
BT	1,4 EZ	"	Padilla et.al. [139] (1996)	-
PT	1-2 EZ	"	Pöykkö et.al. [140] (1999)	-
BT	180°: 0,5-2 nm	"	Chaib et.al. [130] (2002)	-
PT	1-2 EZ	"	Meyer et.al. [131] (2002)	$E^{90^\circ} = \frac{1}{4}E^{180^\circ}$

Tabelle 5.1: Übersicht zu Untersuchungen an Domänenwänden in unterschiedlichen Materialsystemen (DWB: Domänenwandbreite; 90° bzw. 180° bedeuten 90°- bzw. 180°-Domänenwand).

wohl 90°- als auch 180°-Domänen, wobei sich für die 90°-Domänenwand eine Dicke ≤ 10 nm ergab.

Aus theoretischen Modellen und Berechnungen ist bekannt, dass ferroelektrische Domänenwände erheblich „schärfer“ sind als ihr Analogon in ferromagnetischen Materialien und Ausdehnungen von nur einigen wenigen Elementarzellen ($\approx 0,4$ - $1,2$ nm bei BT oder PZT) besitzen [130, 131, 132]. Man muss aber dabei beachten, dass diese Vorhersagen weder die Polykristallinität einer realen Keramik - und somit auch die daraus resultierenden elastischen Spannungen vernachlässigen - noch Oberflächeneffekte berücksichtigen.

Eine Übersicht zu Studien an Domänenwänden verschiedener Materialsystemen mit Hilfe unterschiedlicher Messmethoden ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Man erkennt eine Streuung der Domänenwandbreiten, die vom Mikrometer bis in den Sub-Nanometerbereich, natürlich abhängig von Messmethode und Materialsystem, reicht.

180°-aa-Domänenwand

In Abbildung 5.16 ist im linken Bild die PFM- A_x -Amplitude als dreidimensionale Darstellung zu sehen, während im rechten Bild ein durch einen Kreis markierter Bereich als Schnitt dargestellt ist. Was zuvor in der PFM- P_x -Phase als Hell-Dunkel-Kontrast zu sehen war, tritt in der Amplitude deutlicher zum Vorschein: zwischen den beiden a-Domänen ist ein Graben erkennbar, der auf eine wesentlich geringere Aktivität hindeutet. Dieser Bereich

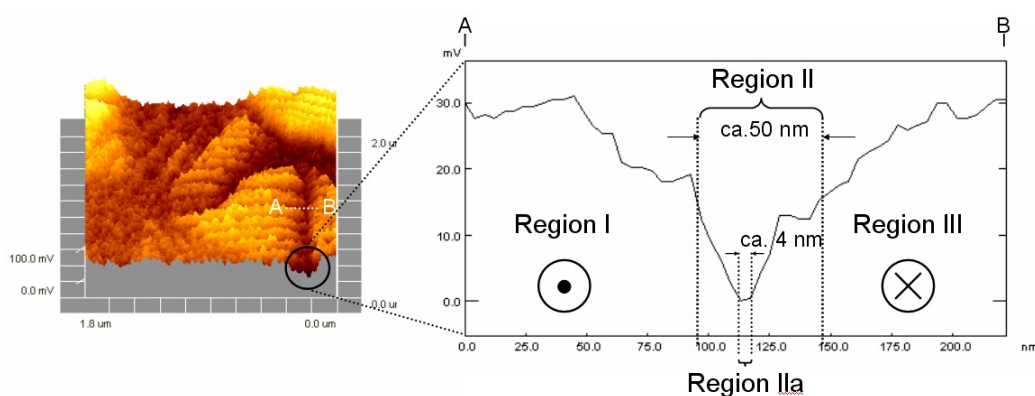


Abbildung 5.16: 180°-aa-Domänenwand: In-plane-Amplitudensignalbild (links) und eine Vergrößerung des Schnittes A-B (rechtes Bild).

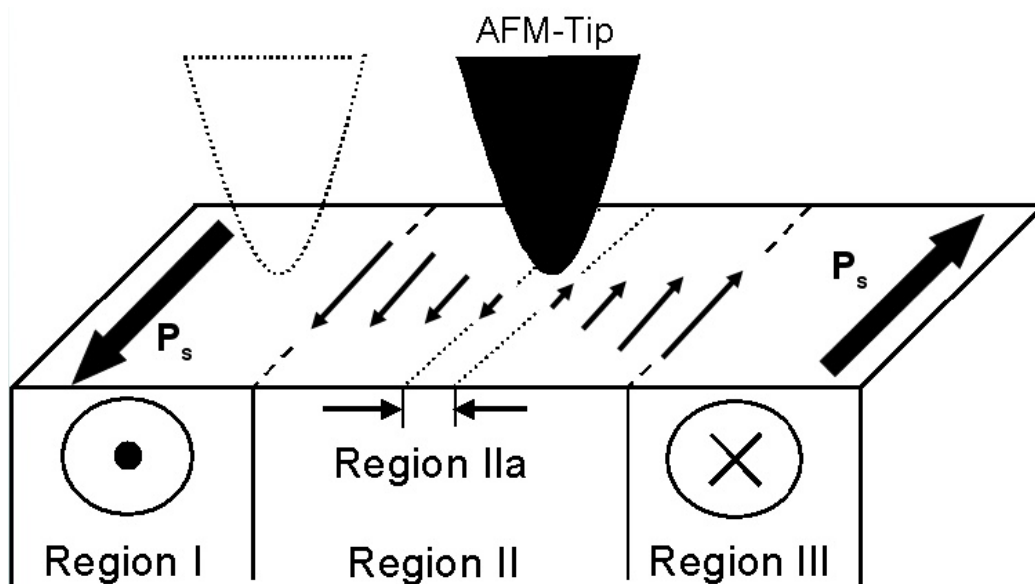


Abbildung 5.17: Schematische Skizze eines 180°-aa-Domänenübergangs.

(Region II) wird als eine 180°-aa-Domänenwand interpretiert. Während Regionen I und III eine mittlere P_x -Amplitude von ca. 30 bzw. 20 mV aufweisen, fällt in Region II diese Amplitude in einem Bereich von ca. 50 nm stark ab und geht sogar ganz auf Null zurück. Dieser mit IIa gekennzeichnete Bereich besitzt eine laterale Ausdehnung von nur ca. 4 nm, was in dem betrachteten Material nur zehn Elementarzellen wären. Ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten ist in Abbildung 5.17 skizziert: Es sind zwei unterschiedlich orientierte a-Domänen sowie die Spitze des AFMs gezeigt. Region II und IIa

kennzeichnen die in Abbildung 5.16 ebenso benannten und beschriebenen Bereiche. Während die Spitze aufgrund der elektrischen Wechselwirkung des externen elektrischen Wechselfeldes und der Polarisierung der a-Domäne den oszillatorischen Scherbewegungen dieses Bereiches folgt und dadurch auch oszillatorisch tordiert, geht diese Torsionsbewegung in Region II immer weiter zurück und kommt in Region IIa sogar ganz zum Stillstand. Dies ist dadurch zu erklären, dass in Region II -also in der Ausdehnung der Domänenwand- die Amplitude der spontanen Polarisierung immer kleiner wird, wodurch die Tetragonalität der ferroelektrischen Elementarzelle abnimmt. Somit werden die Elementarzellen immer kubischer und an der Stelle, an der sich der spontane Polarisationsvektor umkehrt (Region IIa), stehen sich dann Elementarzellen gegenüber, die sich gegenseitig beeinflussen. Das Verhalten lässt sich also auf folgende Effekte zurückführen:

- die Polarisationsgradienten in Region II (von beiden Seiten zur Mitte hin) führen zu einer verminderten Response auf das externe elektrische Feld und somit auch zu kleineren Scher- bzw. Torsionsoszillationen der AFM-Spitze.
- Weiterhin kommt es aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den Elementarzellen in Region IIa noch zusätzlich zu einer Schwächung der Response und somit zu einem verminderten, detektierbaren Signal, da sich die gegenphasigen Oszillationsbewegungen dieser Elementarzellen destruktiv überlagern, was zu einer Auslöschung dieser Bewegungen und damit auch zur Auslöschung der LFM-Amplitude führt.

Daher lässt sich mit Hilfe der AFM-Spitze ein Bereich detektieren, der in der P_x -Amplitude keine Aktivität zeigt. Dieser Bereich hat eine ungefähre laterale Ausdehnung von ca. 4 nm, was in PZT ca. 10 Elementarzellen wären. Dies ist im Einklang mit theoretischen Berechnungen, die laterale Ausdehnungen von 180° -Domänenwänden von einigen wenigen Nanometern angeben [130].

90° -ac-Domänenwand

Im vorigen Abschnitt wurde ein reiner In-plane-Domänenübergang analysiert. Nun werden die Domänenübergänge zwischen unterschiedlichen Domänenarten, d.h. a- bzw. c-Domänen, näher betrachtet. In Abbildung 5.18 ist rechts ein Querschnitt der Strecke A-B des linken In-plane-Phasenbildes gezeigt. Man erkennt deutlich die unterschiedliche Response der beiden Domänenarten in diesem Aufnahme Kanal. Die Messungen der Übergänge zwischen den aus der vorherigen Analyse bestimmten 90° -ac-Domänen zeigen, dass diese wesentlich schärfer als die zuvor besprochene 180° -aa-Domänenwand sind.

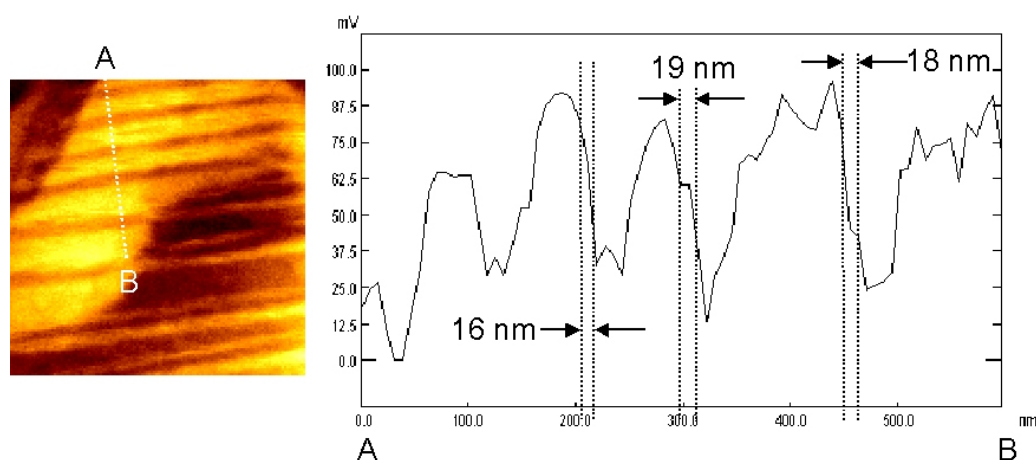


Abbildung 5.18: 90°-ac-Domänenübergänge: P_x -Phasenbild (links) sowie der Querschnitt der Strecke A-B (rechtes Bild). Scangröße: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

So lagen die gemessenen durchschnittlichen Größen der 90°-ac-Domänenwände zwischen 15-20 nm, also um ca. 60% geringer und somit deutlich kleiner als bei einem Domänenübergang gleichartiger aber unterschiedlich orientierter Domänen.

Mögliche Ursachen dafür könnten in elastischen Spannungsfeldern begründet sein, die bei einer 180°-aa-Domänenwand nicht auftreten. Einen Hinweis dafür liefern theoretische Berechnungen, die eine um einen Faktor $\frac{1}{4}$ geringere Energie für 90°-Domänenwände ($\approx 35 \text{ mJ/m}^2$) im Vergleich zu 180°-Domänenwänden an Bleititanat (PT) ergaben [131].

5.6.3 Korngrößeneffekte

In Kapitel 2.4 wurden Effekte und deren Einfluss auf die ferroelektrischen Eigenschaften vorgestellt, die mit einer Größenvariation der Kristallite in einer polykristallinen Keramik einhergehen.

Dabei erfolgt nach Arlt et.al. [42] eine Domänengrößenabhängigkeit von der Korngröße durch eine Minimierung der in einem Kristallit gespeicherten Energie. Damit ergibt sich für einen Korngrößenbereich von $1 \mu\text{m} \leq g \leq 10 \mu\text{m}$ Gleichung 2.19: $d \propto \sqrt{g}$.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden an den hergestellten tetragonalen PZT-Keramiken die Domänengrößen in Abhängigkeit von der Korngröße bestimmt. Dazu wurden die Proben nasschemisch leicht angeätzt, um mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine Domänenstruktur erkennen zu können. Anschließend wurden ac-Domänenbereiche (sog. Fischgrätenstruk-

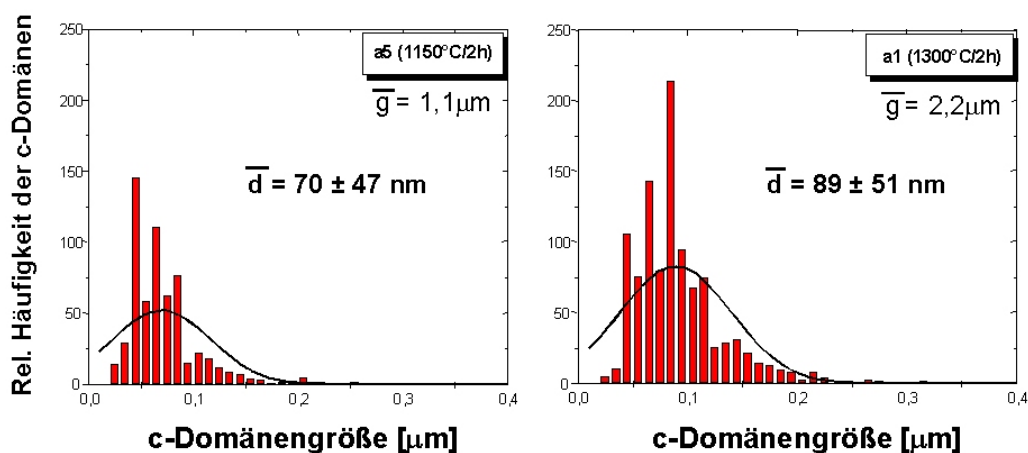


Abbildung 5.19: Relative Häufigkeitsverteilungen der c-Domänengröße an zwei tetragonalen Proben unterschiedlicher Korngröße (links: $\bar{g}=1,1\mu\text{m}$; rechts: $\bar{g}=2,2\mu\text{m}$).

turen) in den REM-Aufnahmen für die Analyse ausgewählt und die Breite der c-Domänen gemessen. Die statistische Auswertung erfolgte dabei mit einem Auswerteprogramm des REM (ANALYSIS, Firma SIS). Zur statistischen Absicherung wurden diese Messungen an unterschiedlichen Körnern der Probe durchgeführt und mindestens 500 Domänen vermessen, um den Einfluss der Kornorientierung zu minimieren. In Abbildung 5.19 sind die relativen Häufigkeitsverteilungen in Abhängigkeit der c-Domänengrößen von zwei tetragonalen PZT 45/55 Proben gezeigt, die sich in ihren mittleren Korngrößen um einen Faktor 2 unterscheiden. Man erkennt eine Abnahme der c-Domänengröße mit abnehmender Korngröße, was die Ausführungen in Kapitel 2.4.2 bestätigt: so lagen die gemessenen mittleren c-Domänengrößen der PZT 45/55 Probe mit einer mittleren Korngröße von $1,1\mu\text{m}$ bei 70 nm , während die PZT-Probe gleicher Zusammensetzung und doppelter mittlerer Korngröße mit 89 nm eine um 27% höhere c-Domänengröße besaß. Dies ist im Rahmen der Abweichungen in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Hammer [78], die an tetragonalen PZT-Proben der mittleren Korngröße von $1,4\mu\text{m}$, die ebenfalls mit 2 mol-% Lanthan dotiert waren, eine mittlere Domänengröße von 80 nm bestimmte.

In Abbildung 5.20 wurde die c-Domänengröße d über der mittleren Korngröße g der tetragonalen a-PZT-Proben doppellogarithmisch aufgetragen. Dabei lag die kleinste mittlere gemessene Domänengröße bei 70 nm . Weiterhin wurde aus der Arbeit von Hammer [78] der mit * markierte experimentelle Wert hinzugefügt, der ebenfalls von einer tetragonalen, mit 2-mol% Lanthan

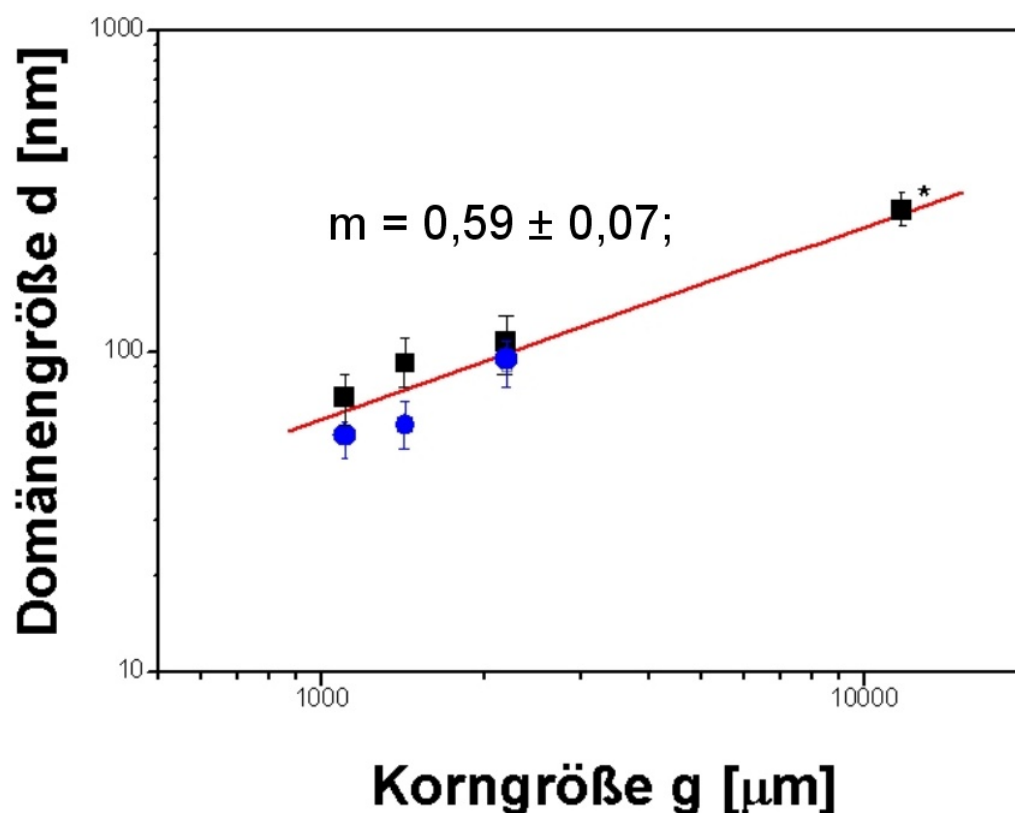


Abbildung 5.20: Doppellogarithmische Auftragung der c-Domänengröße in Abhängigkeit der mittleren Korngröße. Man sieht, dass in dem Bereich $g > 1\mu\text{m}$ die Abhängigkeit durch einen linearen Fit der Steigung $m = 0,59 \pm 0,07$ sehr gut wiedergegeben wird. (Der mit * markierte experimentelle Wert wurde aus der Arbeit von Hammer [78] entnommen.).

dotierten PZT-Keramik stammt. Nach den Ausführungen von Arlt sollte sich für den Korngrößenbereich $1\mu\text{m} \leq g \leq 10\mu\text{m}$ eine parabolische Abhängigkeit ergeben, was in der doppellogarithmischen Auftragung in Abb. 5.20 einer Geraden der Steigung $m = \frac{1}{2}$ entsprechen würde. Der lineare Fit (durchgezogene Linie) der experimentellen Daten ergibt eine Steigung von $m = 0,59 \pm 0,07$, was gut mit den Vorhersagen von Arlt für diesen Korngrößenbereich übereinstimmt (s. Gleichung 2.20). Das in Abbildung 2.5 dargestellte Verhalten der Domänengröße in Abhängigkeit der Korngröße konnte insofern bestätigt werden, als dass bei Probe SPS2 mit der kleinsten Korngröße mit dem Rasterkraftmikroskop keine Domänen nachgewiesen werden konnten. Es konnte an den vorliegenden PZT-Proben jedoch keine einfache, lamellare Domänenstruktur innerhalb eines Kornes gemessen werden.

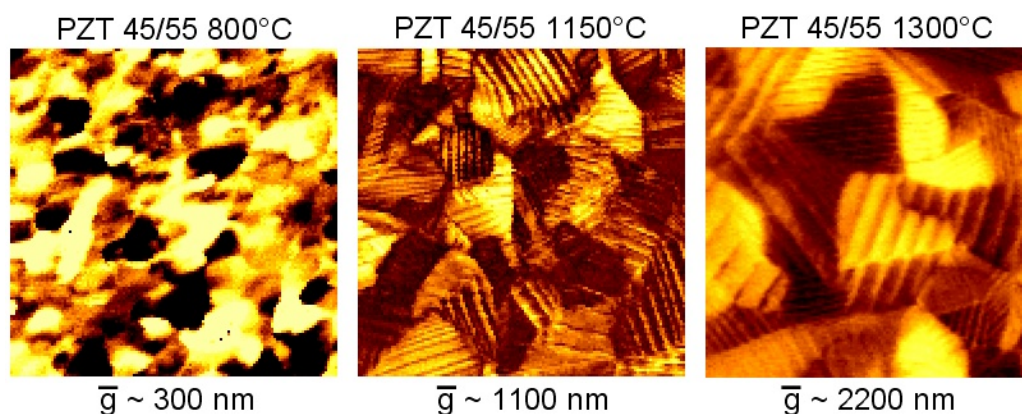


Abbildung 5.21: Vergleich der Domänenstruktur in Abhängigkeit der mittleren Korngröße \bar{g} . Zu sehen sind jeweils In-plane-Phasenbilder P_x von tetragonalen PZT-Keramiken. Scanfeld: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Auch wurden von Arlt an feinkörnigen BT-Keramiken wesentlich größere Domänengrößen ($d=200\mu\text{m}$ bei $g=1\mu\text{m}$) als in dieser Arbeit gemessen. Ein möglicher Grund hierfür könnte von der im Vergleich zu BT-Keramiken höheren Verzerrungen der tetragonalen PZT-Keramiken herrühren. So liegen diese bei BT bei ca. 1% [50], während hingegen die Verzerrungen bei den in dieser Arbeit betrachteten PZT-Keramiken bei 2,8% und somit um durchschnittlich einen Faktor 2,8 höher liegen. Folglich ist auch anzunehmen, dass die Domänendichte in diesen PZT-Keramiken aufgrund der Reduzierung der höheren Spannungen beim $P_K \rightarrow F_T$ -Phasenübergang deutlich höher als in BT-Keramiken gleicher Korngröße ist.

Des Weiteren wird von Arlt postuliert, dass eine kritische Korngröße existiert, unterhalb derer keine Domänen mehr gebildet werden und somit die Kristallite eindomänig sind (s. Abbildung 2.5). Dieser Effekt konnte in dieser Arbeit an Probe SPS2 festgestellt werden. In Kooperation mit dem Arrhenius Institut der Universität Stockholm (Schweden) wurde mit Hilfe der SPS-Technik eine PZT-Keramik aus dem am IKM synthetisierten PZT 45/55 Pulver mit einer Korngröße von $(312 \pm 46)\text{nm}$ hergestellt. Dabei zeigten die Untersuchungen mittels des Piezoresponse-Modus (s. Kapitel 5.5.2), dass sich in dieser (feinstkörnigen) PZT-Keramik keine Domänenstrukturen mehr ausbilden konnten. Daraus lässt sich folgern, dass die gemessene Korngröße dieser Probe in einem Bereich $g < g_{krit}$ liegt. Auch zeigen röntgenographische Untersuchungen an dieser Probe eine stark verminderte tetragonale Verzerrung (s. Abbildung 3.6). Die erkennbare Peak-Verbreiterung der SPS-Proben ist ein deutlicher Hinweis auf eine sehr feinkörnige, polykristalline Struk-

tur der Keramik [48]. Ähnliche Ergebnisse wurden von Arlt et.al. [39] und Frey et.al. [31] berichtet, die an feinkörnigen BT-Keramiken unterhalb einer Korngröße von 500 nm eindomänige Kristallite registrierten und somit auch keine Domänenstruktur innerhalb der Kristallite nachweisen konnten. Auch wurde mit abnehmender Korngröße eine Reduzierung der Tetragonalität festgestellt, was gleichzeitig eine Abnahme der spontanen Polarisierung bedeutet. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Kristallite der SPS-PZT-Proben überwiegend eindomänig vorliegen. Des Weiteren zeigen die AFM-Ergebnisse, dass die Kristallite noch piezoelektrisch aktiv sind und somit auch im Piezoresponse-Modus Kontrast zeigen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Kristallitgröße noch groß genug ist, um die Eigenschaft der Ferroelektrizität zu zeigen.

Weiterhin wird auch die Domänenstruktur und somit auch die Größe und Anzahl der gebildeten Domänen von der Korngröße beeinflusst. Diesen Effekt soll Abbildung 5.21 verdeutlichen. Dargestellt sind die In-plane-Phasenbilder von drei tetragonalen PZT-Proben unterschiedlicher Korngröße: die PZT-Probe der linken PFM-Aufnahme (PZT 45/55 800°C) hat eine mittlere KG von 312 nm, die Probe der mittleren PFM-Aufnahme (PZT 45/55 1150°C) eine KG von 1,1 μm , während die rechte PZT-Probe (PZT 45/55 1300°C) eine mittlere Korngröße von 2,2 μm besitzt.

Die PFM-Aufnahmen unterscheiden sich in 2 wesentlichen Dingen:

1. in der Größe ihrer ac-Domänenbereiche
2. in der Anzahl ihrer Domänen pro Flächeneinheit

Zu Punkt 1: die ac-Domänenbereiche von Probe PZT 45/55 1300°C liegen im Bereich 1-2 μm^2 , während hingegen diejenigen von Probe PZT 45/55 1150°C mit einer Größe $< 1 \mu\text{m}^2$ deutlich kleiner ausgeprägt sind. Dies ist hauptsächlich auf die in den Kristalliten unterschiedlichen Spannungszuständen und Kompensationsmechanismen zurückzuführen (s. Kapitel 2.4.2). Probe PZT 45/55 800°C zeigt in den PFM-Aufnahmen keine Subkornstruktur.

Zu Punkt 2: zählt man die Domänen der einzelnen AFM-Aufnahmen in Abbildung 5.21 aus (wobei nur a-Domänen ausgezählt wurden), so erhält man aus dem linken Bild einen Wert von ca. 80 Domänen und für das rechte Bild ca. 175 Domänen. Berücksichtigt man, dass jede Domäne 2 Domänenwände besitzt, so ergeben sich für die beiden Proben folgende Domänenwanddichten N_d pro Flächeneinheit:

Probe PZT 45/55 1300°C: 80 Domänen auf 9 $\mu\text{m}^2 \Rightarrow N_d = 1,8 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2}$.

Probe PZT 45/55 1150°C: 175 Domänen auf 9 $\mu\text{m}^2 \Rightarrow N_d = 3,9 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2}$.

Die PZT-Keramiken unterschiedlicher Korngröße (Faktor 2) unterscheiden

sich hinsichtlich ihrer Domänenwanddichte um einen Faktor 2,2. Diese Werte liegen in der Größenordnung mit Literaturdaten [141] und bestätigen die Vorhersagen des Arlt'schen Modells, nach dem mit abnehmender Korngröße die Fläche der 90°-Domänen pro Volumen und somit auch die Domänenwanddichte N_d ansteigt [41, 85]:

$$N_d \propto \frac{1}{g} \implies N_d \propto d^{-1/2}; \quad (5.10)$$

wobei g und d die Korn- bzw. die Domänengröße darstellen.

Der erwartete Übergang von komplexen Domänenstrukturen über einfach lamellare zu eindomänigen Strukturen wie in Abbildung 2.5 dargestellt, konnte nicht beobachtet werden. Jedoch konnte an der nanokristallinen Probe SPS2 mit dem Rasterkraftmikroskop keine Domänenstruktur abgebildet werden, was auf Eindomänigkeit der Körner schließen lässt.

5.7 Resümee

In diesem Kapitel wurde der Aufbau sowie die Implementierung einer neuen Messmethode (PFM) in ein AFM-System beschrieben. Die daraus gewonnenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- es gelang die Abbildung ferroelektrischer Domänen in **feinkörnigen** tetragonalen PZT-Keramiken.
- anhand der mit Hilfe der PFM-Technik gewonnenen Informationen ließen sich komplexe Domänenstrukturen innerhalb einzelner tetragonaler PZT-Kristallite analysieren und rekonstruieren.
- aus der Analyse von Domänenübergängen ergaben sich folgende Ergebnisse:
 1. es konnte aus den PFM-Bildern ein Bereich zwischen zwei gleichartigen Domänen unterschiedlicher Richtungen mit stark verminderter In-plane Amplitude detektiert werden, der als 180°-aa-Domänenwand interpretiert wurde. Die laterale Ausdehnung dieser Struktur betrug 50 nm, wobei eine Region (IIa) von ca. 4 nm innerhalb dieser Struktur aufgelöst wurde, die keine piezoelektrische Antwort und somit auch kein PFM-Amplitudensignal zeigte. Das Verhalten dieser Region wurde durch eine gegenseitige Wechselwirkung der unterschiedlich orientierten Elementarzellen und durch einen daraus resultierenden Klemmeffekt erklärt.

2. 90°-ac-Domänenübergänge zeigten kleinere laterale Ausdehnungen im Vergleich zu 180°-aa-Domänenwänden.

- es konnte eine Korrelation sowohl der Domänengröße als auch der Domänenstruktur mit der Korngröße nachgewiesen werden.
- an der feinkörnigsten Probe SPS2 mit einer mittleren Korngröße von 312 ± 46 nm konnte mit Hilfe von PFM keine Domänenstruktur innerhalb der einzelnen Kristallite nachgewiesen werden. Somit kann der Übergang von Domänenbildung zur Eindomänigkeit g_{krit1} auf einen Bereich von $0,3\mu\text{m} < g_{krit1} < 1,1\mu\text{m}$ eingeschränkt werden.
- weiterhin konnten aus den AFM-Aufnahmen die Domänenwanddichten zweier Proben unterschiedlicher Korngröße ermittelt und verglichen werden. Daraus ergab sich eine Erhöhung der Domänenwanddichte mit abnehmender Korngröße.

Kapitel 6

Ferroelektrisches Domänenenumklappen

In diesem Kapitel werden -nach dem Wissen des Autors- erstmalig Messungen vorgestellt, die den makroskopischen Polungsprozess und die damit verbundenen Domänenreorientierungsprozesse in realen Massiv-PZT-Keramiken mit Hilfe des AFM auf mikroskopischer Skala sichtbar machen. Dabei lag das Hauptziel auf der Charakterisierung der Domänenstruktur vor und nach der elektrischen Belastung der PZT-Probe.

6.1 Domänenenumklapp-Prozesse

Wie zuvor schon in Kapitel 5.1 erwähnt wurde, ist eine ferroelektrische Domäne durch die Parallelität der sich in ihr befindenden elektrischen Dipolmomente charakterisiert. Dabei ist sowohl die Anzahl als auch die Größe der Domänen von der Kristallitgröße des Materials abhängig. Im paraelektrischen Zustand, in dem die Piezokeramik makroskopisch keine Polarisation zeigt, sind die Orientierungen der einzelnen Kristallite statistisch verteilt. Wird das Ferroelektrikum unter seine Curie-Temperatur abgekühlt, so wird das Auftreten einer spontanen Polarisation und einer damit verbundenen spontanen Verzerrung beobachtet, was gleichzeitig mit Domänenbildung einhergeht. Je nach Phasenzusammensetzung (s. Abb. 2.7) gibt es in PZT für die Orientierung der spontanen Polarisation P_s unterschiedliche Freiheitsgrade: in der ferroelektrisch-rhomboedrischen Phase (hoher Zr-Gehalt) besitzt P_s acht Einstellmöglichkeiten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, während in der ferroelektrisch-tetragonalen Phase (hoher Ti-Gehalt) sechs Einstellungen in $\langle 100 \rangle$ -Richtung möglich sind. Je nach Richtung des externen elektrischen Feldes E kann sich der P_s -Vektor gemäß der Kristallsymmetrie umorientieren (s. Abbildung 6.1):

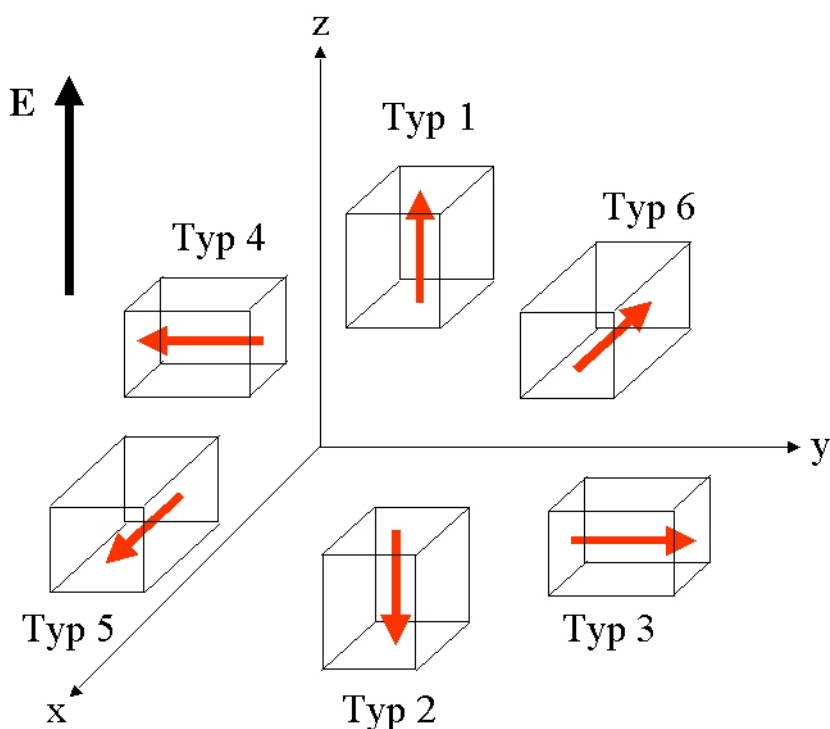


Abbildung 6.1: Ferroelektrische Umklapp-Prozesse am Beispiel einer tetragonalen Elementarzelle beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes E : Typ 3-6 klappen dabei früher in Feldrichtung als Typ 2.

überschreitet das externe elektrische Feld E den für den jeweiligen Umklapp-Prozess kritischen Wert, so klappt der Polarisationsvektor der Domäne in Richtung des Feldes um. Dabei lassen sich zwei verschiedene Prozesse unterscheiden: klappt der Polarisationsvektor des tetragonalen Domärentyps (3,4,5,6) in z -Richtung um, so resultiert daraus auch eine Gestaltänderung. Dieser Prozess findet daher hauptsächlich statt, um elastische Spannungen innerhalb eines Kristallits abzubauen und wird daher auch als *ferroelastischer* Umklapp-Prozess bezeichnet.

Die Reorientierung von Typ (2) in Richtung des elektrischen Feldes E ist ohne Gestaltänderung und somit ohne elastischer Spannung verbunden und wird daher *ferroelektrischer* Umklapp-Prozess genannt.

6.1.1 Umklappkriterien

Häufig wird in der Literatur zur Modellierung von Umklapp-Prozessen in ferroelektrischen Keramiken von einem energiebasierten Kriterium ausgegan-

gen. Hierbei wird meistens die potentielle Energie Π des piezoelektrischen Körpers betrachtet, deren negative Änderung während eines Umklappvorgangs als Energiefreisetzungsrates Γ definiert wird [142]:

$$\Gamma = \Delta\Pi = - \int_V \Delta g(\mathbf{x}) dV; \quad (6.1)$$

wobei $g(\mathbf{x})$ die Dichte der Energiefreisetzungsrates ist.

Die Änderung der spontanen Polarisation von $\mathbf{P}_s(\mathbf{x})$ zu $\mathbf{P}_s(\mathbf{x}) + \Delta\mathbf{P}_s(\mathbf{x})$ während eines Umklappvorgangs wird dann in der Weise simuliert, dass die Polarisation erst dann umklappt, wenn die Differenz der Energiefreisetzungsrates von altem und neuem Zustand eine kritische, energetische Schwelle überschreitet. Vereinfachend wird dabei aber angenommen, dass sich sowohl Felder (\mathbf{E} und σ) als auch lineare Materialtensoren während des Umklappens nicht verändern [143]. Als Umklappkriterium erhält man dann [144]:

$$\Delta g(\mathbf{x}) = \mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \Delta\mathbf{P}_r(\mathbf{x}) + \sigma(\mathbf{x}) \cdot \Delta S_r(\mathbf{x}) \geq U_c; \quad (6.2)$$

wobei $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ das elektrische Feld, $\Delta\mathbf{P}_r(\mathbf{x})$ die Änderung der spontanen Polarisation während des Umklappens, $\sigma(\mathbf{x})$ der Spannungstensor, $\Delta S_r(\mathbf{x})$ die remanente Dehnung und U_c die kritische Energie des Umklappvorgangs darstellt.

U_c kann entsprechend unterschiedlicher Umklapp-Prozesse verschiedene Werte annehmen, aber oft wird in Simulationen $U_c = 2P_s E_c$ angenommen und somit der Unterschied zwischen 180°- und 90°-Umklappen ignoriert [143, 144].

6.2 Beschreibung des AFM-Experiments

In diesem Abschnitt wird das Experiment zur mikroskopischen Beobachtung des Polungsprozesses mit Hilfe des AFM vorgestellt. Danach erfolgt eine ausführliche Darstellung zur Durchführung des Experiments und schließlich werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

Problemstellung Wie oben in der Einleitung des Kapitels schon erwähnt, existieren nach dem Wissen des Autors keinerlei Ergebnisse, die ferroelektrisches Domänenumklappen innerhalb einzelner Körner an realen PZT-Keramiken, hervorgerufen durch einen makroskopischen Polungsprozess, mittels Rasterkraftmikroskopie demonstrieren. Dies ist erklärbar, da man einerseits dieselbe Stelle vor und nach der Polung mit dem AFM wieder finden und andererseits die Probenoberfläche aufgrund der Polung ($E = 4kV/mm$) mit einer Elektrode versehen muss. Was sich zunächst also als recht trivial anhört,

erweist sich bei genauerer Betrachtung als ein komplexes Problem: einerseits muss eine geeignete Stelle, die typischerweise ca. $100 \mu\text{m}^2$ aufgrund des Wiedererkennens der Domänenstrukturen nicht überschreiten sollte, mit dem AFM gefunden und markiert werden. Andererseits erfolgt durch den anschließenden Polungsprozess, bei dem die Keramik-Oberflächen mit Elektroden (meist durch Sputtern oder Bedampfen) versehen werden, eine regelrechte Löschung dieser vorangegangenen Markierung. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, den aufgebrauchten Metallfilm von der Probenoberfläche wieder zu entfernen, und zwar so, dass einerseits die Keramikoberfläche nicht modifiziert bzw. beschädigt wird (z.B. durch Säuren) und andererseits das Ablösen des Elektrodenfilms dennoch so erfolgt, dass keine Rückstände (Metallcluster, Polymere usw.) auf der Probenoberfläche zurückbleiben, die ein erneutes Abrastern und das Wiederfinden der Probenstelle mit dem AFM erschweren würden.

Versuchsdurchführung Dieses oben geschilderte Problem wurde dadurch gelöst, dass zunächst auf eine polierte PZT-Oberfläche ein Goldfilm aufgebracht wurde, in den typische Muster (z.B. Kreuze) als Markierung strukturiert wurden, die eine Größenordnung von $100 \mu\text{m}^2$ aufgrund des limitierten Scanbereichs des AFM-Piezos nicht überschreiten durften. Der Strukturierungsprozess sollte dabei zum einen einfach und schnell durchführbar sein und zum anderen die Probenoberfläche so wenig wie möglich modifizieren bzw. beschädigen. Zwei Methoden erwiesen sich als erfolgreich:

- das Entfernen des Goldfilms mit Hilfe eines dünnen Drahtes
- das Aufbringen von Kautschuk-Streifen (Rubber-Gum) bevor der Goldfilm aufgesputtert wurde. Diese Streifen konnten dann nach dem Besputtern der Oberfläche einfach abgelöst werden, wobei eine sehr gute Abbildungstreue mit scharf definierten Goldkanten erzielt wurde.

Bei beiden Methoden konnten Linienbreiten in der Größenordnung von einigen $10 \mu\text{m}$ erreicht werden.

Eine weitere Methode, bei der $10 \mu\text{m}$ dicke Kohlenstofffasern auf die PZT-Oberfläche vor dem Besputtern aufgeklebt wurde, erwies sich als nicht geeignet, da durch den Sputter-Prozess nicht die Faser als Objekt sondern die viel kleinere Auflagefläche mit undefinierten, unscharfen Kanten auf der Probenoberfläche abgebildet wurde. In Abbildung 6.2 ist die Durchführung des Experiments skizziert (1.-7.) sowie eine mit Hilfe eines feinen Drahtes erzeugte Kreuz-Struktur anhand einer lichtmikroskopischen Aufnahme gezeigt. Man erkennt die scharfen Kanten der Ecken, die bei den späteren AFM-Aufnahmen als Orientierung dienen. Die schwarzen Quadrate geben

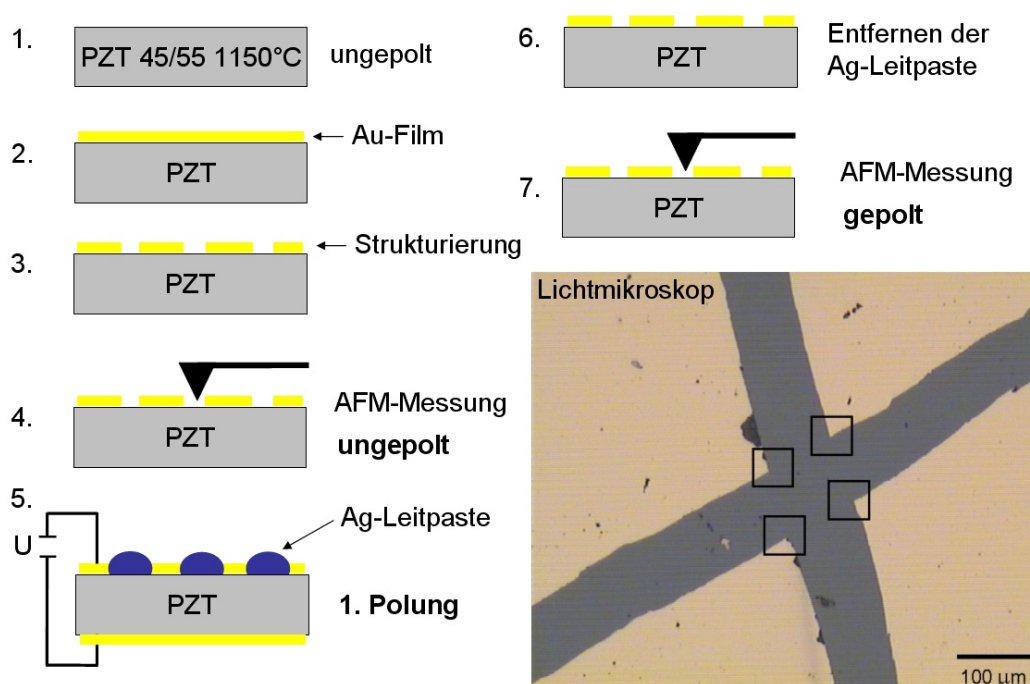


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Experiments (1.-7.). Rechts unten: Lichtmikroskopische Aufnahme der mit einem feinen Draht in den Au-Film erzielten Kreuz-Struktur (Vergrößerung: 200-fach). Die schwarzen Quadrate markieren die Stellen, die mit dem AFM näher untersucht wurden.

diejenigen Bereiche an, die mit dem AFM näher untersucht wurden. In diesen Bereichen wurden einige charakteristische Stellen -mit wiederzuerkennenden Poren oder Löchern- gesucht und mit dem AFM charakterisiert (4.). Daraufhin wurde die PZT-Probe ausgebaut und mit einer Feldstärke von $E = 4kV/mm \approx 2E_c$ anhand 2 bipolarer Zyklen gepolt (5.). Die Polung lief wie in Kapitel 3.2 geschildert ab. Zuvor wurde die untersuchte Probenstelle mit Hilfe einer Silberleitpaste (G3692 Acheson Silver Dag 1415, Plano W. Plannet GmbH, Wetzlar) überdeckt, um sie polbar zu machen. Diese Leitpaste ließ sich nach der Polung in einem Acetonbad (10 min. Rühren) wieder entfernen (6.). Anschließend erfolgte wieder der Einbau der Probe in den AFM-Probenhalter, um die schon zuvor charakterisierte Probenstelle erneut mittels PFM analysieren zu können (7.). Nach der Charakterisierung wurde die PZT-Probe aus der AFM-Halterung ausgebaut und in einem Ofen über ihre Curie-Temperatur (500°C/30 min.) erwärmt, womit die makroskopische remanente Polarisierung und somit der zuvor erfolgte Polungsprozess gelöscht wurde. Nach dem Abkühlen der Probe wurde zusätzlich noch einen Tag ge-

wartet, um evtl. thermische Effekte bei einem wiederholten Polungsvorgang ausschließen zu können. Nach Entfernen der Silberleitpaste und erfolgtem Einbau in die AFM-Apparatur stand die Probe wieder für die Charakterisierung zur Verfügung.

6.3 Mikroskopische Beobachtung des Polungsprozesses

In Abbildung 6.3 sind sowohl Topographie- als auch PFM-Aufnahmen an einer tetragonalen PZT-Probe der mittleren Korngröße von $1,1 \mu\text{m}$ zu sehen, an dem das oben beschriebene Experiment durchgeführt wurde. Dabei ist in der linken Spalte jeweils die Probentopographie, in der Mitte die zugehörige PFM-Phase und in der rechten Spalte die PFM-Amplitude dargestellt. Die obere Zeile zeigt die ungepolte Probe. Das blaue Quadrat markiert eine Stelle, die anschließend näher betrachtet und diskutiert werden soll. Die zweite Zeile gibt die Situation der Probe nach dem 1. Polungsprozess einer bipolaren Polung (2 Zyklen) mit $E = 4\text{kV/mm} \approx 2E_c$ wieder. In der dritten Zeile ist dieselbe Stelle zu erkennen, jedoch wurde die PZT-Probe zuvor über ihre Curie-Temperatur erwärmt und somit die makroskopische remanente Polarisation zerstört („entpolarisiert“). Die Piezokeramik wurde dabei von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 5°C/min . auf 500°C bei einer Haltezeit von 30 min. erwärmt und anschließend kontrolliert mit einer Abkühlrate von 10°C/min . wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die unterste Zeile zeigt die Probe nach einer zweiten Polung, die mit denselben Parametern wie beim ersten Polungsprozess durchgeführt wurde.

Die erste Zeile in Abbildung 6.3 zeigt von links nach rechts Topographie, LFM-Phase und -Amplitude. Betrachtet man die Topographie, so kann man in der oberen Hälfte des mittels eines blauen Quadrats markierten Bereichs ein Korn erkennen, das trapezförmige Gestalt besitzt (s. auch Topographie der 2. Zeile). Zur besseren Anschauung wurden die PFM-Amplitudenbilder der Bereiche, die mit Quadraten markiert waren, nochmals in Abbildung 6.4 dargestellt.

Betrachtet man die PFM-Aufnahmen in Abbildung 6.4, so zeigt die rechte obere Hälfte dieses PZT-Korns zwei unterschiedlich orientierte *ac*-Domänenbereiche, die in LFM-Phase und -Amplitude einen Hell-Dunkel-Kontrast aufweisen. Die linke obere Hälfte dieses Korns ist sowohl in LFM-Phase als auch -Amplitude dunkel kontrastiert, was auf eine *c*-Domäne hindeutet.

Betrachtet man nun die nach dem ersten Polungsprozess aufgenommenen AFM-Bilder in der zweiten Zeile, so wurde die soeben beschriebene Domänen-

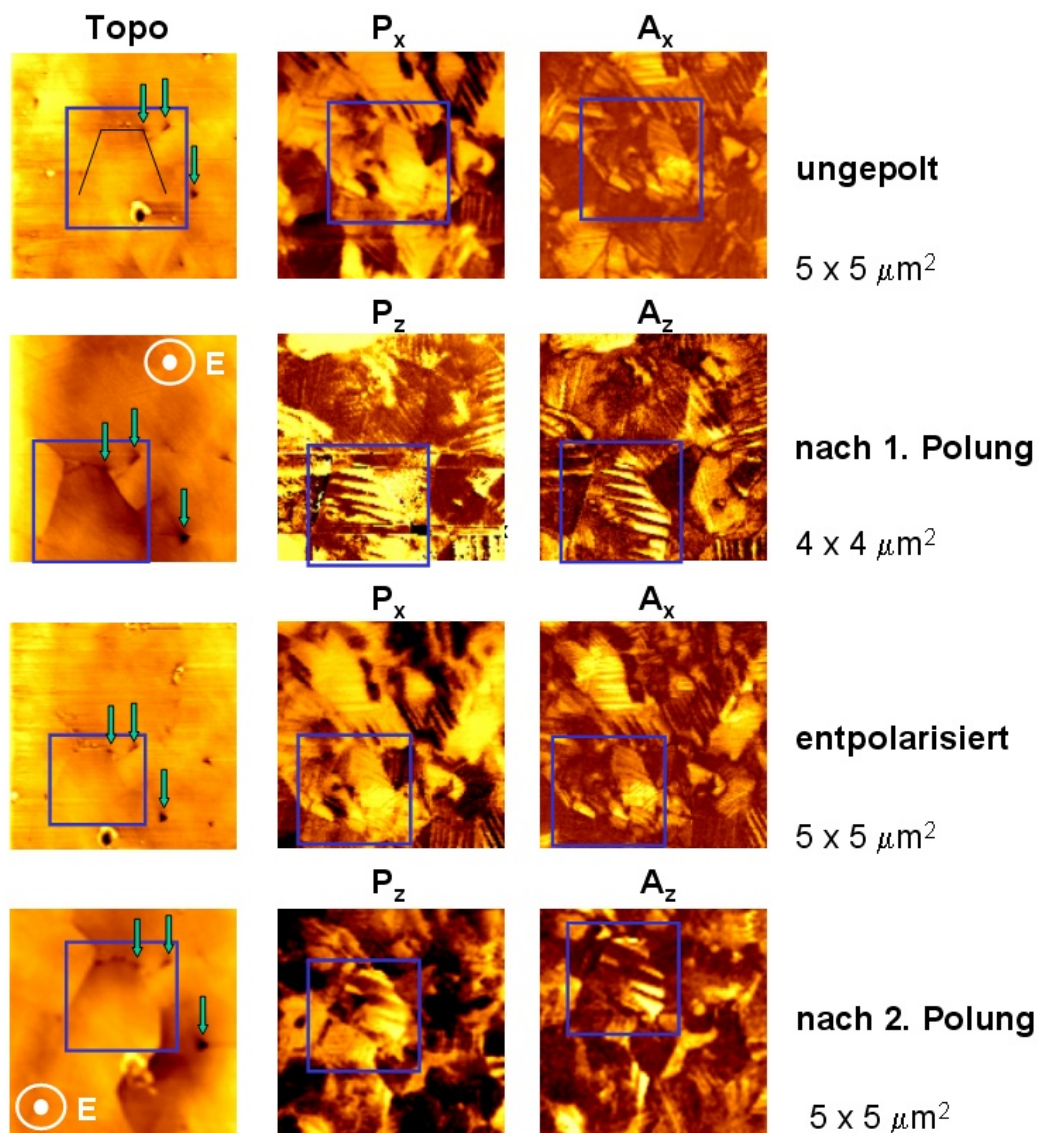


Abbildung 6.3: Vergleich der Domänenstruktur *vor und nach* einem bipolaren Polungsprozess an der **identischen Probenstelle** mit $E=4$ kV/mm $\approx 2E_c$ anhand von Topographie (linke Spalte), PFM-Phase (mittlere Spalte) und PFM-Amplitude (rechte Spalte). Die Pfeile in den Topographie-Bildern markieren charakteristische Poren, um dem Betrachter das Finden der identischen Probenstelle (Quadrat) zu erleichtern.

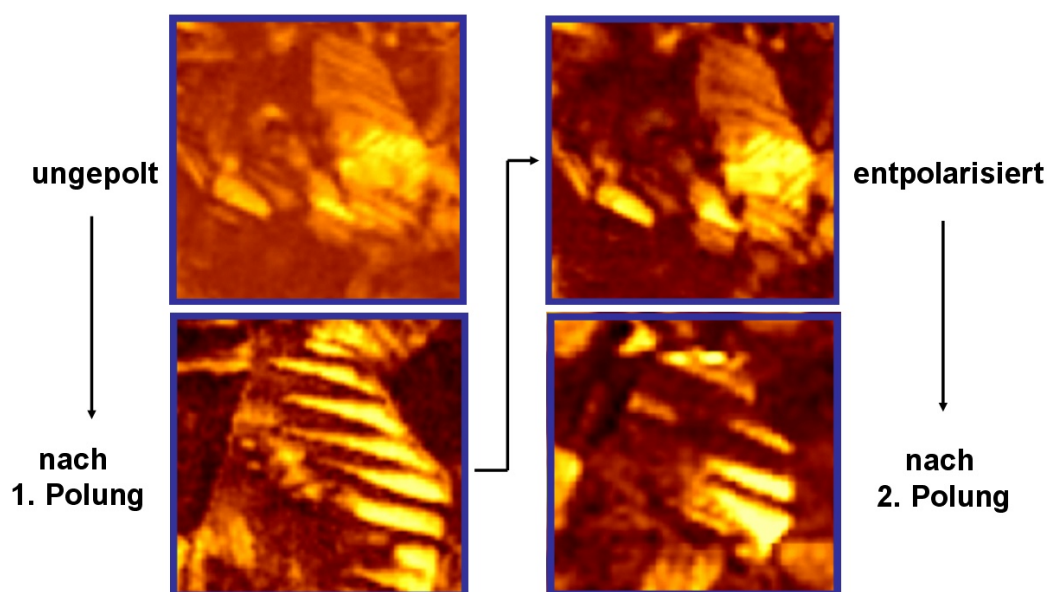


Abbildung 6.4: Evolution der Domänenstruktur an der identischen Probenstelle: ungepoltter Zustand (links oben), nach 1. Polung (links unten), entpolarisierter Zustand (rechts oben) und nach 2. Polung (rechts unten). (Vergrößerte Darstellung der mit Quadraten markierten Bereiche der PFM-Amplitudenbilder aus Abbildung 6.3.)

struktur aufgrund der elektrischen Belastung vollkommen verändert: nun ist innerhalb des PZT-Korns anhand der PFM-NFM-Bilder eine sägezahnförmige Domänenstruktur erkennbar. Denn sowohl in der NFM-Phase als auch in der NFM-Amplitude zeigt sich ein klarer Hell-Dunkel-Kontrast, der als unterschiedlich orientierte c -Domänen interpretiert werden kann. Dabei laufen die dunklen Domänen von der linken Kornseite durch den ganzen Kristallit bis zur rechten Korngrenze, während die Länge der hellen Domänen -von der oberen Hälfte des Kristallits bis zur Mitte- deutlich abnimmt. Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgendes schließen:

- durch den Polungsprozess wurden einerseits ganze Domänenbereiche, die ungünstig zur angelegten Feldrichtung standen, umorientiert und
- andererseits nahmen günstig orientierte Domänen sowohl in ihrer Größe als auch Ausdehnung auf Kosten dieser ungünstig orientierten Domänen zu.

Die zweite Zeile von unten in Abbildung 6.3 stellt die oben beschriebene Situation nach dem Erhitzen der Probe über T_c und dem damit verbundenen

Löschen der remanenten Polarisation dar. Daher wurde diese Zeile auch mit „entpolarisiert“ beschriftet. Wiederum markiert das Quadrat in allen drei AFM-Bildern den untersuchten PZT-Kristallit. Die Domänenstruktur innerhalb des Kristallits ist diesselbe wie im Anfangszustand (1. Zeile). Es sind keine großflächigen Veränderungen zu erkennen.

Die unterste Zeile dieser Abbildung zeigt die Situation nach einem zweiten Polungsgang, der mit den identischen Parametern wie die erste Polung durchgeführt wurde. Hierbei sind deutliche Abweichungen im Vergleich zur 2. Zeile zu erkennen: die nach dem 1. Polungsprozess entstandene Sägezahnstruktur der rechten Kristallithälfte ist weitestgehend verschwunden und es sind nur noch an der Kristallitspitze sowie drei am rechten Kristallitrand vorhandene Domänen zu sehen, die einen hellen Kontrast und somit gleiche Orientierung aufweisen. Die dazu antiparallel stehenden Domänen (dunkler Kontrast) der linken Kristallitseite sind nach dem 2. Polungsvorgang enorm gewachsen und ziehen sich über den ganzen Kristallit bis zur rechten Seite hin. An der linken Kristallitseite entstand im Vergleich zur 2. Zeile eine Domäne antiparalleler Ausrichtung (heller Kontrast), was auf 180°-Domänennumklappen zurückzuführen ist.

6.4 Diskussion

In den vorigen Abschnitten wurden die experimentellen Ergebnisse präsentiert, die sich aus den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zum Polungsprozess einer feinkörnigen, tetragonalen PZT-Keramik ergaben. In diesem Kapitel sollen diese Resultate näher diskutiert und mit anderen z.T. aus der Literatur bekannten Ergebnissen korreliert werden.

6.4.1 Topographieänderung durch Polungsprozess

Wie in Kapitel 6.1 schon beschrieben wurde, erfolgt durch ein 90°-Domänenschalten auch gleichzeitig immer eine Verzerrung der vorherigen Struktur aufgrund der damit einhergehenden elastischen Spannungen. Dieser Effekt lässt sich anhand einer ungepolten/gepolten Probe durch Analyse des Topographieprofils an ein und derselben Stelle nachweisen. In Abbildung 6.5 ist dieser Effekt anschaulich dargestellt: Die linke obere Topographieaufnahme zeigt eine markante Stelle -durch einen schwarzen Balken markiert- einer ungepolten PZT-Probe, die im folgenden näher betrachtet werden soll. Dabei erstreckt sich der Schnitt (schwarze/gepunktete Linie in den linken Topographiebildern) über ein Korn sowie zwei Korngrenzen und einen Teil der links und rechts angrenzenden Körner. Im rechten Schaubild ist das Topographie-

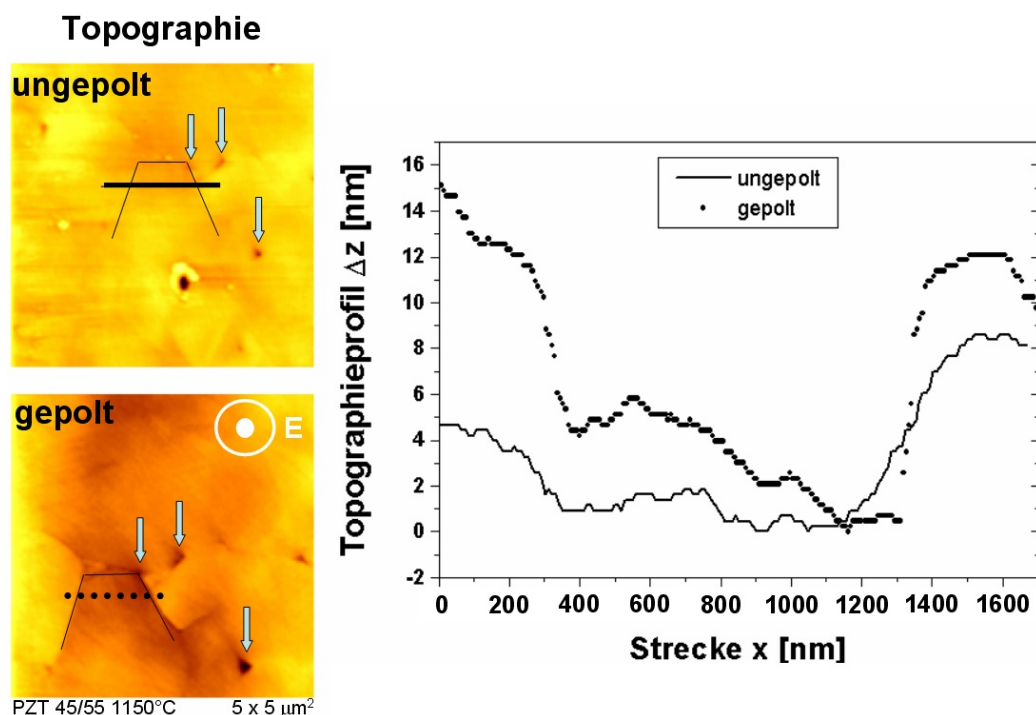


Abbildung 6.5: Links: Topographiaufnahmen einer tetragonalen Probe vor (oben) und nach der Polung (unten). Rechts: Topographieprofil vor (Linie) und nach (Punkte) der Polung.

profil Δz über der gemessenen Strecke x aufgetragen. Das Topographieprofil der Probe vor (Linie) und nach (Punkte) der Polung weist gravierende Unterschiede auf. Während die Höhendifferenz des linken und mittleren Korns im Bereich der linken Korngrenze von ca. 4 nm auf 1 nm abnimmt und somit ca. 3 nm beträgt, liegt Δz der gleichen Stelle nach der Polarisierung bei ca. 7,5 nm, was einer prozentualen Steigerung von 250% bedeutet. Des Weiteren ist ersichtlich, dass der Topographieverlauf des mittleren, gepolten Korns nicht identisch ist mit demjenigen des ungepolten: die Höhenunterschiede des mittleren, ungepolten Korns betragen ca. 1 nm, diejenigen des gepolten Korns liegen jedoch um einen Faktor 3 höher. Auffällig ist auch, dass die Korngrenzen der gepolten Keramik deutlich schärfere Übergänge besitzen als bei der Probe vor dem Polungsprozess. So erstreckt sich der Übergang des mittleren gepolten Korns zum rechten angrenzenden, gepolten Korn über eine Distanz von ca. 90 nm, während derjenige der ungepolten Probe ca. 400 nm lang ist. Auch die Höhendifferenz dieser Übergänge sind unterschiedlich, die bei der gepolten Probe ca. 12 nm und im ungepolten Fall ca. 8 nm beträgt. Erklärbar werden diese oben besprochene Effekte durch die Tatsache, dass

durch den Polungsprozess die Domänenstruktur massiv verändert wurde. Dabei kommt es -wie in Abbildung 6.3 zu entnehmen ist- zu erheblichen Umorientierungen von ganzen Domänenbereichen. Sind diese Umorientierungen 90° -Schaltvorgänge, so wirken sich diese natürlich auch aufgrund der daraus gleichzeitig resultierenden elastischen Spannungen beträchtlich auf ihre Umgebung aus. Dadurch kommt es zu der in Abbildung 6.5 dargestellten Situation, in der sich das Topographieprofil einer gepolten Piezokeramik bedeutend anders verhält als im ungepolten Fall.

Eine mögliche Verwendung dieser Ergebnisse und Daten wären in FEM-Simulationen denkbar, mit deren Hilfe man aufgrund der gemessenen Verzerrungen lokale Spannungsfelder innerhalb einzelner Kristallite berechnen und somit den Polungsprozess nicht nur mit elektrischen sondern auch mit elastischen Parametern simulieren könnte.

6.4.2 Mikrostrukturelle Veränderungen während des Polungsprozesses

Bezug nehmend auf die AFM-Bilder in Kapitel 6.3 lässt sich festhalten, dass sich durch den wiederholten Polungsprozess die Domänenstruktur innerhalb eines Kristallits geändert hat. Dies kann einerseits durch Pinningzentren erklärt werden, an denen die Domänenwände beim Wandern durch den Kristallit gestört werden [145, 145]. Pinningzentren für Domänenwände können dabei zum einen Korngrenzen oder Defekte aber auch Leerstellen sein.

Auch dipolare Defekte in der Mikrostruktur können das Umklappverhalten der Domänen beim Polungsprozess beeinflussen. So zeigten Ahluwalia und Cao [146] mit Hilfe eines Modells, in dem diese Defekte durch inhomogene und zufällig verteilte elektrische Felder simuliert wurden, dass dipolare Defekte als Keime für 90° -Zwillingsstrukturen wirken und somit das Umklappen durch zwei 90° -Prozesse begünstigen. Weiterhin senken diese inhomogenen elektrischen Felder auch lokal die Koerzitivfeldstärke, wodurch ein zweistufiger 90° -Umklapp-Prozess wie oben erwähnt energetisch günstiger wird als ein einzelner 180° -Umklapp-Prozess, der im defektfreien Kristallit bevorzugt werden würde.

Diese Ausführungen belegen, dass ein hohes externes elektrisches Feld nicht nur die Domänenstruktur, sondern auch die Mikrostruktur des Materials selbst aufgrund von induzierten Domänenwandbewegungen, die durch das Material laufen und dabei von Pinningzentren gestört werden, beeinflussen und somit verändern kann.

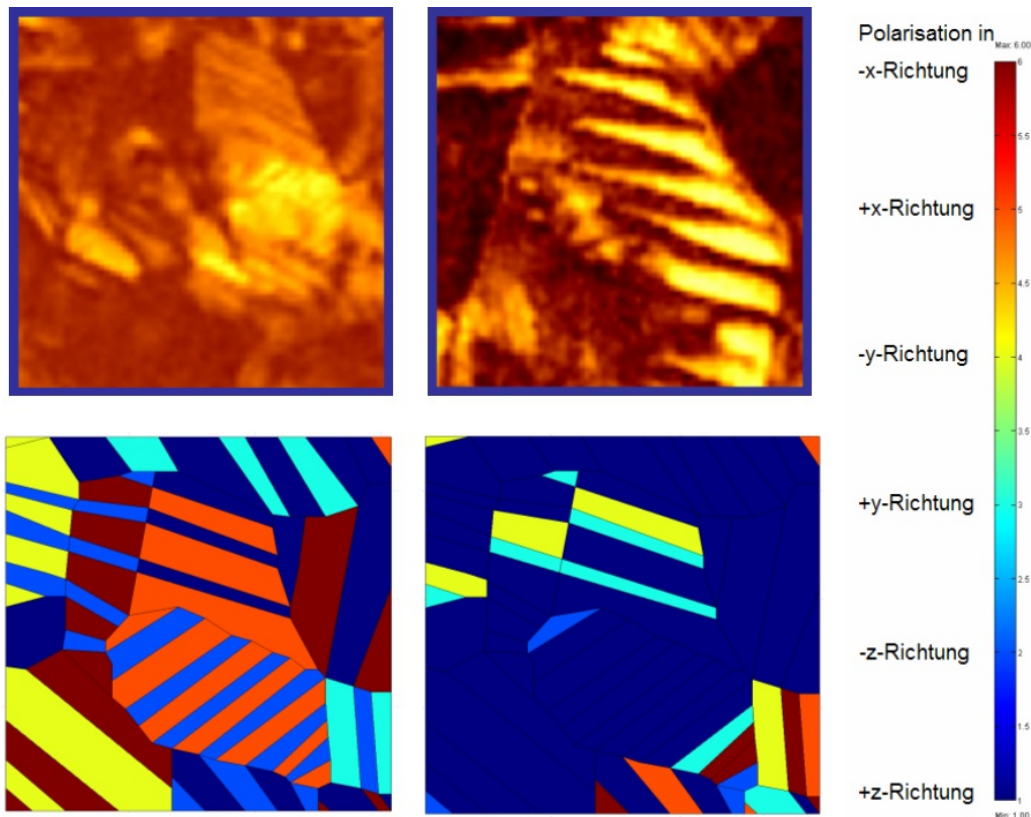


Abbildung 6.6: Vergleich der experimentellen AFM-Daten (oben) mit FEM-Simulationen (unten). Linke Spalte: Situation **vor** der Polung. Rechte Spalte: Situation **nach** der Polung (relaxierter Zustand). Die berechneten FEM-Bilder bilden jeweils einen Bereich von $1,5 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ab.

6.4.3 Vergleich AFM-Experiment-FEM-Simulation

In Kooperation mit dem Institut für Werkstofftechnik, Qualität und Zuverlässigkeit der Universität Kassel wurden begleitend zu den AFM-Experimenten Simulationen auf der Basis der Finite-Elemente-Methoden (FEM) durchgeführt.

In Abbildung 6.6 ist eine Gegenüberstellung der AFM-Ergebnisse zur mikroskopischen Beobachtung des Polungsprozesses sowie der korrespondierenden FEM-Berechnungen gezeigt. Dabei war der Ausgangszustand für die FEM-Berechnungen die mit dem AFM abgebildete Domänenstruktur eines PZT-Kristallits (Abb. 6.6 links oben), die in Kapitel 6.3 ausführlich besprochen wurde. Die Korngrenzenrekonstruktion erfolgte dabei mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware Aquinto[©], woraus auf dieser Basis dann ein FEM-Netz

generiert wurde. Die Simulationen selbst wurden mit dem FEM-Programm FEMLAB[©] durchgeführt, wobei für die kritische Energiedifferenzen U_c (s. Gleichung 6.2) als Umklappkriterien für 90°- bzw. 180°-Prozesse folgende Annahmen getroffen wurden:

$$U_c^{90^\circ} = 2P_s \cdot E_c; \quad (6.3)$$

$$U_c^{180^\circ} = 1,7 \cdot U_c^{90^\circ}; \quad (6.4)$$

Die Simulation in Abbildung 6.6 liefert qualitative Übereinstimmungen mit dem Experiment: man erkennt, wie durch den Polungsprozess ganze Domänenbereiche (s. untere Bildhälfte der FEM-Bilder) umorientiert wurden, was konsistent mit den experimentellen Ergebnissen ist. Auch wird Domänenwachstum, also das Wachsen von günstig, auf Kosten ungünstig zur externen elektrischen Feldrichtung orientierter Domänen, durch die FEM-Berechnungen an einigen Stellen im Vergleich zum Experiment richtig wiedergegeben. Jedoch liefern die Berechnungen der Simulation keine Domänenstruktur, die mit der im Experiment deutlich zu erkennenden ausgeprägten Sägezahnstruktur unterschiedlich orientierter c-Domänen übereinstimmt. Die Ursache dafür könnte in dem für die Simulation verwendeten begrenzten Bereich (ca. $3 \mu\text{m}^2$) begründet liegen, der natürlich die reale Struktur und somit die den betrachteten Kristallit umgebende Matrix der Probe nur unzureichend repräsentiert. Dadurch können in der Simulation im Vergleich zum Experiment, unterschiedliche Spannungsfelder resultieren, aus denen andere Relaxationseffekte (Reorientierungen) entstehen, was dann auch zu einer anderen Domänenstruktur führt.

6.4.4 Modell zur qualitativen Bestimmung von umgeklappten Domänen aus AFM-Messungen

In diesem Abschnitt wird zuerst ein einfaches Modell zum Umklapp-Prozess der Domänen und der daraus resultierenden PFM-Signale vorgeschlagen, das anschließend mit Hilfe einer Orientierungsverteilungsdichte f auf drei Dimensionen ausgedehnt wird. Anschließend wird anhand experimenteller Daten die Anwendbarkeit und Aussagefähigkeit des vorgeschlagenen Modells überprüft.

Idealisiertes Modell

Die Motivation des präsentierten Modells liegt zum einen in der Beobachtung begründet, dass sich bei PFM-Messungen an in z-Richtung gepolten Proben höhere Amplitudenwerte im Normalkraft-Kanal (NFM) des Rasterkraftmikroskops als an ungepolten Proben messen lassen. Zum anderen soll

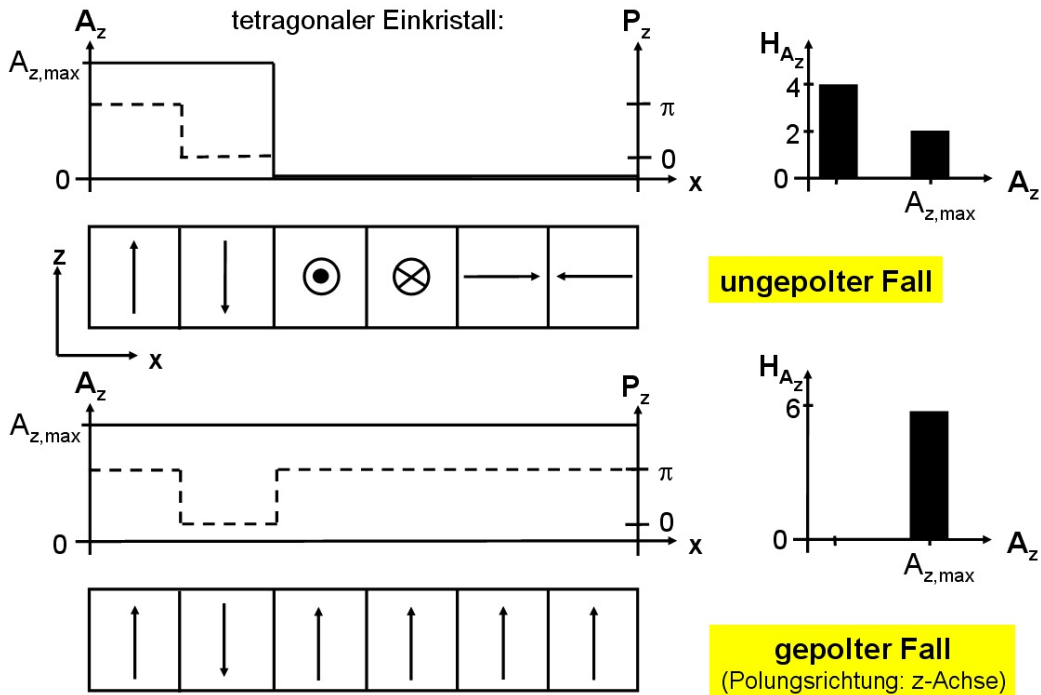


Abbildung 6.7: Modell zur Beschreibung des makroskopischen Polungsprozesses anhand einer statistischen Auswertung des PFM-Amplitudensignals. In dem Schaubild symbolisieren A_z , P_z und H_{A_z} die PFM-Amplitude und -Phase in z -Richtung sowie die gemessene relative Häufigkeit der A_z -Amplitude im ungepolten (obere Bildhälfte) und im gepolten Falle (untere Bildhälfte) einer ferroelektrischen Keramik.

eine alternative Methode entwickelt werden, mit dessen Hilfe sich der durch einen Polungsprozess verursachte Anteil an umgeklappten Domänen gewinnen lässt. Diese Ergebnisse könnten dann mit vorhandenen röntgenographischen Daten korreliert werden.

Das Modell soll mit Hilfe der Grafiken in Abbildung 6.7 näher erläutert werden. In der oberen Bildhälfte ist die Situation einer idealisierten, ungepolten ferroelektrischen Keramik dargestellt. Aufgrund der sechs möglichen Einstellungen des Polarisationsvektors in einer Elementarzelle tetragonaler Symmetrie wird durch sechs Elementarzellen eine Domänenstruktur vorgegeben, deren NFM-Amplituden- und -Phasenverlauf (A_z und P_z) in dem darüberliegenden Diagramm aufgezeigt ist. Die linke Ordinate A_z (durchgezogene Linie) ist hierbei über die Strecke x aufgetragen und die rechte Ordinate kennzeichnet P_z (gestrichelte Linie). Dabei wird angenommen, dass im ungepolten Falle aufgrund der Statistik alle sechs Möglichkeiten mit der gleichen

Wahrscheinlichkeit realisiert werden.

Die Antwort der Elementarzellen im A_z - und P_z -Kanal ist wie folgt: die zwei c -Domänen, gekennzeichnet durch die up- und down-Pfeilrichtungen, verursachen beide im PFM-Mode in z -Richtung die maximale Oszillationsamplitude $A_{z,max}$, während hingegen ihr Phasensignal P_z um π phasenverschoben ist. Dabei oszilliert die EZ, deren Polarisationsvektor in $-z$ -Richtung ausgerichtet ist, in Phase mit der angelegten Wechselspannung des Cantilevers, dessen elektrischer Feldvektor bei $t = 0$ ebenfalls in $-z$ -Richtung zeigt. Die weiteren vier EZ, die in der xy -Ebene orientiert sind, zeigen definitionsgemäß in der Amplitude A_z und in der Phase P_z kein Signal.

Trägt man die Häufigkeit der gemessenen Amplitudenwerte in z -Richtung H_{A_z} über A_z auf, so ergibt sich ein Histogramm, das in der rechten oberen Bildhälfte aufgetragen ist. Gemäß der statistischen Verteilung der EZ erhält man ein 2:1-Verhältnis der aufgetragenen Säulen: so ist die Säule bei $A_z = min$ mit einer Häufigkeit $H_{A_z} = 4$ doppelt so hoch wie die Säule bei $A_z = A_{z,max}$, deren Häufigkeit gemäß der beiden up- und down-orientierten EZ 2 beträgt. Dieses Verhältnis erhält man auch bei Röntgenmessungen an ferroelektrischen, ungepolten Keramiken, nur dass hier die Netzebenen der Elementarzellen, die der Bragg'schen Bedingung genügen, registriert werden. In der unteren Bildhälfte in Abbildung 6.7 ist die Situation der oberen Domänenstruktur nach einem Polungsprozess dargestellt. Dabei wurde das elektrische Feld in z -Richtung angelegt und es wurde angenommen, dass alle zur Feldrichtung senkrecht orientierten Domänen bei diesem Vorgang umklappen, während Domänen, die antiparallel zur Feldrichtung orientiert sind aufgrund der höheren Energiebarriere nicht umklappen. Somit geht die Domänenstruktur des ungepolten in diejenige des gepolten Falles über. Dabei zeigen alle Domänen das gleiche Amplitudensignal $A_{z,max}$ und eine Phasenverschiebung von π , ausser der in $-z$ -Richtung orientierte Polarisationsvektor der EZ, der eine Response in Phase zeigt. Für diesen Zustand ergibt sich ein völlig anderes Histogramm als im ungepolten Fall: gemäß der Antwort im A_z -Kanal erhält man nur eine Säule bei $A_z = A_{z,max}$ mit einer Häufigkeit $H_{A_z} = 6$.

Orientierungsverteilungsdichte $f(\psi, \theta, \phi)$

Dieses soeben beschriebene Modell eines Spezialfalles, bei dem das lokale Koordinatensystem des Kristallits mit dem globalen Koordinatensystem des Labors zusammenfällt, ist natürlich nicht realistisch und lässt sich somit nicht auf polykristalline Piezokeramiken übertragen. Daher benötigt man für eine realistischere Beschreibung ein Modell, das eine Verteilung der Kornorientierungen im Raum berücksichtigt und somit überprüfbare Vorhersagen

vorgibt. Häufig geht man bei der statistischen Modellierung solcher Probleme von einer Orientierungsverteilungsdichte $f(\psi, \theta, \phi)$ aus, die die Verteilung der Kristallorientierungen wiedergibt und unabhängig von der Mikrostruktur und der Geometrie der Körner ist [144]. $f(\psi, \theta, \phi)$ wird üblicherweise im Einheitsvolumen auf Eins normiert:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\psi, \theta, \phi) \sin\theta d\phi d\theta d\psi = 1; \quad (6.5)$$

Der einfachste Fall eines makroskopisch isotropen Polykristalls, der keine Vorzugsrichtung der kristallographischen Achsen und somit auch keine Textur besitzt, lässt sich durch eine isotrope Orientierungsverteilungsdichte $f_0(\psi, \theta, \phi)$ beschreiben:

$$f_0(\psi, \theta, \phi) = \frac{1}{8\pi^2}; \quad (6.6)$$

Die Variablen ϕ und ψ sind auf dem Intervall $[0, 2\pi[$ gleichverteilt, während die Nichtlinearität in der Verteilungsdichte f_0 des zweiten Euler-Winkels θ aus der Bedingung resultiert, dass die Durchstoßpunkte der lokalen Koordinatenachsen auf der Einheitskugel mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in gleich großen Flächenstücken liegen sollen [144]. Diese Überlegungen gelten für den makroskopisch isotropen Polykristall, also auch für eine ungepolte Piezokeramik in ihrer ferroelektrischen Phase.

Will man nun den elektrischen Polungsprozess analysieren, so ist die isotrope Orientierungsverteilungsdichte f_0 aufgrund der jetzt anisotropen Verteilung der spontanen Polarisation nicht mehr anwendbar. In der Literatur gibt es für die Modellierung solcher Prozesse eine Vielzahl von Ansätzen, um das komplexe nichtlineare, elektromechanische Verhalten von polykristallinen, ferroelektrischen Keramiken zu beschreiben (nachzulesen in den Reviews von Kamlah [147] und Hall [148]). Neuere Ansätze, wie z.B. die mikro-elektromechanischen Modelle, berücksichtigen quantitativ den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur, Domänenwandbewegungen sowie das makroskopische Verhalten von ferroelektrischen Materialien: einige der Untersuchungen vernachlässigen dabei die Domänenstruktur [149, 150], während Turik et.al. [151, 152, 153] und Aleshin [154] sowie Rödel et.al. [155] diese in ihre Berechnungen mit berücksichtigen. Um das nichtlineare Materialverhalten zu beschreiben, betrachten die Modelle die Umklappprozesse anhand unterschiedlicher Umklappkriterien, die hauptsächlich in der Betrachtung der Wechselwirkung der Körner differieren. So entwickelten Hwang et. al. [143] ein Modell mit einem energetischen Umklappkriterium, das in der Lage ist, das Großsignalverhalten zu berechnen, das aber die Wechselwirkung

der Körner nicht mit einschließt. Die meisten Modelle, die die Kornwechselwirkung berücksichtigen, basieren auf einem sog. effektiven Medium, in das sphärische Körner eingebettet sind [156, 157].

Wie schon erwähnt, führen Umklappprozesse aufgrund einer hinreichend großen elektrischen Belastung zu einer anisotropen Verteilung der spontanen Polarisation innerhalb der Keramik. In der Theorie wird mit Hilfe eines Umklappkriteriums versucht, derartige Orientierungsverteilungen zu simulieren und nachzubilden.

Die remanente Polarisation P_r einer polykristallinen Piezokeramik nach dem Polungsprozess lässt sich als Erwartungswert der spontanen Polarisation P_s über alle Kristallorientierungen und Zustände auffassen. Dabei ist der Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle$ einer tensoriellen Größe $\mathbf{A}(\psi, \theta, \phi)$ für eine gegebene Orientierungsverteilungsdichte f allgemein definiert durch:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathbf{A}(\psi, \theta, \phi) \cdot f(\psi, \theta, \phi) \cdot \sin\theta d\phi d\theta d\psi; \quad (6.7)$$

Für eine ungepolte Piezokeramik, die aufgrund der Gleichverteilung der Kornorientierungen einen makroskopisch isotropen Polykristall darstellt, ergibt sich für die isotrope Orientierungsverteilungsdichte (OVD) f_0 wegen Normierung $\int_V f dV = 1$ gerade $1/8\pi^2$.

Für den Polungsprozess einer Piezokeramik schlugen zuerst Aleshin [158] und danach Pertsev et.al. [149] ein Modell vor, das den Polungsvorgang in zwei unterschiedliche Phasen einteilt: in der ersten Phase finden 180° -Domänenreorientierungen für $\theta = \pi$ statt, die dann mit wachsendem externen elektrischen Feld auch für Domänen mit $\theta < \pi$ erfolgen. Dabei ist θ der Winkel zwischen P_s und der z -Achse. Die OVD $f_p^{180^\circ}$ für diese Prozesse lässt sich folgendermaßen schreiben [149]:

$$f_p^{180^\circ} = \begin{cases} 1/4\pi^2 & \text{für } 0 \leq \theta < \pi - \theta_c \\ 1/8\pi^2 & \text{für } \pi - \theta_c \leq \theta < \theta_c \\ 0 & \text{für } \theta_c \leq \theta < \pi \end{cases} \quad (6.8)$$

Dies gilt für einen kritischen Winkel θ_c in folgendem Bereich: $\pi/2 \leq \theta_c < \pi$. In der zweiten Phase erfolgen dann 90° -Domänenreorientierungsprozesse (s. Abbildung 6.8), die folgende mathematische Gestalt besitzen:

$$f_p^{90^\circ} = \begin{cases} \frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta_c)} & \text{für } 0 \leq \theta < \theta_c \\ 0 & \text{für } \theta_c \leq \theta < \pi \end{cases} \quad (6.9)$$

Dies gilt für $\arctan\sqrt{2} \leq \theta_c < \pi/2$.

Da die remanente Polarisation P_r bzw. die remanente Dehnung S_r gerade

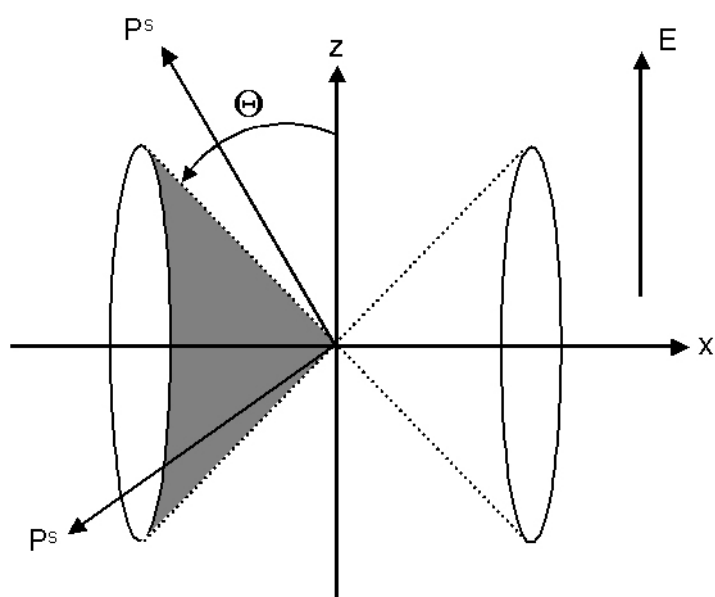


Abbildung 6.8: Skizziertes Schaubild zur Erklärung der Orientierungsverteilung der spontanen Polarisation P_s während eines Polungsprozesses am Beispiel von 90° -Domänenumklapp-Prozessen: hierbei werden nur Domänenreorientierungen in einem bestimmten Winkelintervall (grau) realisiert, die P_s in eine günstigere Position, d.h. näher in Richtung des angelegten externen elektrischen Feldes E (z -Richtung) bringen.

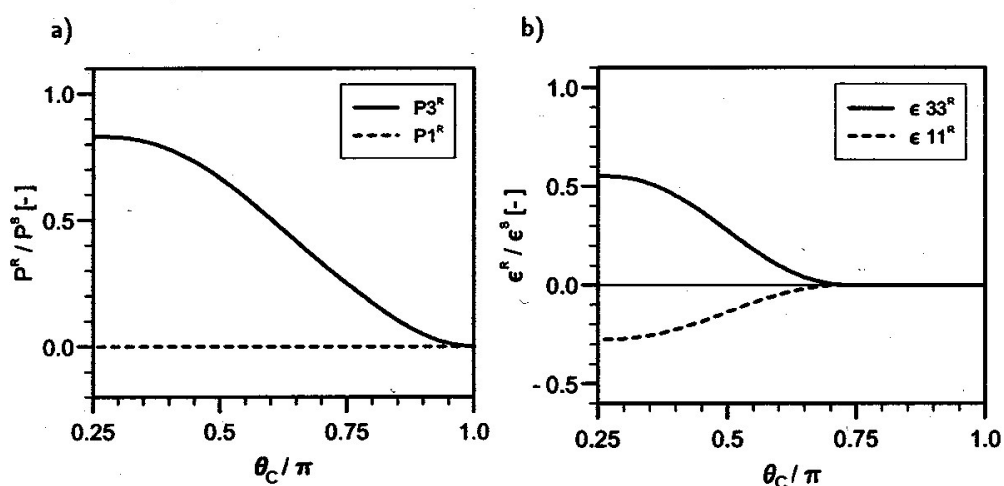


Abbildung 6.9: Remanente Polarisation (a) und remanente Dehnung (b) in Abhängigkeit des kritischen Winkels θ_c bei elektrischer Belastung, gerechnet für Bariumtitanat-Einkristallwerte (aus [144]).

dem Mittelwert der spontanen Polarisation $\langle P_s \rangle$ bzw. Dehnung $\langle S_s \rangle$ über alle Orientierungen der Körner im Polykristall entspricht, lassen sich mit Gleichung 6.7 und der OVD f_p in Gleichung 6.9 diese Größen berechnen [144, 149]:

$$P_r^3 = \frac{1}{2} P_s (1 + \cos \theta_c); \quad S_r^3 = \frac{1}{2} S_s \cos \theta_c (1 + \cos \theta_c); \quad (6.10)$$

Der Verlauf der beiden remanenten Größen in Abhängigkeit des kritischen Winkels θ_c ist in Abbildung 6.9 dargestellt [144]: der isotrope Polykristall ohne remanente Polarisation und Dehnung liegt für $\theta_c = \pi$ vor. Da 90° -Domänennumklappen für $\theta_c \geq 3\pi/4$ nicht möglich ist, erfolgt auch keine Änderung der remanenten Dehnung in diesem Bereich, während mit abnehmendem Winkel θ_c die remanente Polarisation ansteigt. Aufgrund angenommener Volumenkonzanz [143] ist der Betrag der remanenten Dehnung in Polungsrichtung (z-Richtung) immer doppelt so groß wie senkrecht dazu. Die Berechnungen geben ebenfalls für den vollständig ausgerichteten Fall ($\theta_c = \pi/4$) das analytische Ergebnis der Sättigungspolarisation bzw. -dehnung für eine tetragonale Kristallsymmetrie richtig wieder, die die maximalen Werte $P_{sat} = 0,831 \cdot P_s$ bzw. $S_{sat} = 0,552 \cdot S_s$ annehmen können [159].

An Gleichung 6.9 sieht man recht anschaulich, dass durch den Polungsprozess eine anisotrope OVD vorliegt, die immer größer oder gleich der isotropen OVD f_0 ist. Daraus folgt auch, dass der Erwartungswert in Polungsrichtung der Piezokeramik im gepolten Zustand p größer als im ungepolten Zustand ist:

$$f_p \geq f_0 \quad \implies \quad \langle \mathbf{A} \rangle_p \geq \langle \mathbf{A} \rangle; \quad (6.11)$$

Dieses Ergebnis sollte qualitativ durch statistische Betrachtungen mit dem AFM zu messen sein, was im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

Korrelation mit experimentellen AFM-Daten

Wie im vorigen Abschnitt gesehen, sollte man bei statistischen Auswertungen von AFM-Messungen an ungepolten und gepolten Proben an ein und demselben Gebiet Unterschiede in der Amplituden-Response in Polungsrichtung aufgrund verschiedener Polarisationsverteilungen feststellen. Dies soll anhand von zwei Beispielen gezeigt werden.

In Abbildung 6.10 ist die Auswertung der A_z -Amplitude an ein und demselben Gebiet sowohl im ungepolten als auch im gepolten Zustand gezeigt. Dabei waren bei beiden Bildern die eingestellten AFM-Parameter identisch. Zu sehen sind in der linken Bildhälfte von oben absteigend die A_z -Amplitude im ungepolten und schließlich die A_z -Amplitude im gepolten Fall. In der rechten Bildhälfte sind die zu den Amplituden-Bildern korrespondierenden

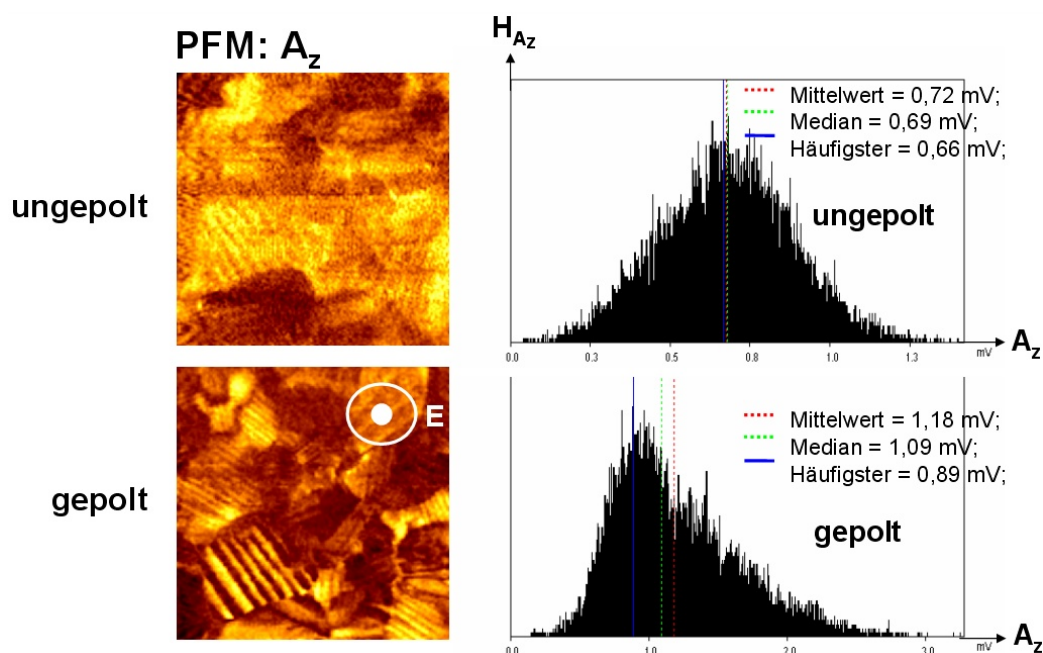


Abbildung 6.10: Links: PFM-Amplitudenbild A_z einer tetragonalen PZT-Keramik im ungepolteten (oben) sowie im gepolten Zustand (unten) an derselben Probenstelle. Rechts: A_z -Häufigkeitsverteilungen der ungepolteten (oben) sowie der gepolten Probe (unten). (Scanfeld: $5 \times 5 \mu m^2$)

Histogramme dargestellt. Zu beachten ist, dass die beiden Histogramme unterschiedliche Abzissen-Skalen besitzen. Die aufgenommenen Amplitudenbilder besitzen eine Auflösung von 128×128 Bildpunkten, so dass insgesamt $2^{14} = 16384$ Punkte ausgewertet und im Histogramm aufgetragen wurden. Das A_z -Histogramm für den Fall der ungepolteten Keramik zeigt einen Peak maximaler Intensität (häufigster Wert) bei einer gemessenen A_z -Amplitude von 0,66 mV. Der gemessene A_z -Amplitudenmittelwert beträgt 0,72 mV. Das A_z -Histogramm für den Fall der gepolten Keramik besitzt bei 0,89 mV einen um 24% zu höheren A_z -Amplituden verschobenen Peak maximaler Intensität im Vergleich zum ungepolteten Fall. Dies deutet darauf hin, dass durch den Polungsprozess Domänen umgeklappt und dadurch günstiger zum angelegten Feld orientiert wurden, wobei deren Polarisationsvektor mit der z-Achse nun einen kleineren Winkel einschließt. Dies führt zu einer Verschiebung des H_{A_z} -Maximums zu größeren Werten, da diese günstigere Orientierung des Polarisationsvektors eine höhere Antwort auf das angelegte elektrische Wechselfeldes des Cantilevers zur Folge hat. Diese Messungen bestätigen qualitativ die vorangegangenen Vermutungen, dass die aufgrund des Po-

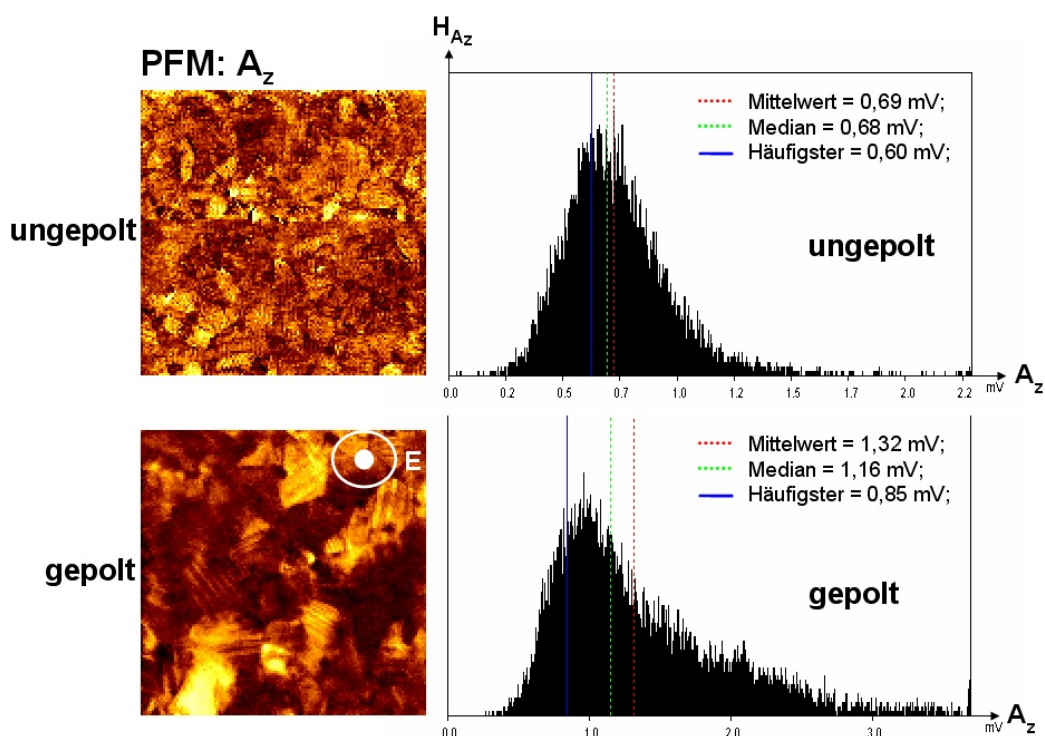


Abbildung 6.11: Links: PFM-Amplitudenbild A_z einer tetragonalen PZT-Keramik im ungepolten (oben) sowie im gepolten Zustand (unten) an derselben Probenstelle. Rechts: A_z -Häufigkeitsverteilungen der ungepolten (oben) sowie der gepolten Probe (unten). (Scanfeld: $8 \times 8 \mu m^2$)

lungsprozesses erfolgten Domänenreorientierungen eine höhere Antwort in Projektion auf die Polungsrichtung zur Folge haben, die in einem höheren A_z -PFM-Amplitudenwert resultiert und somit messbar ist. Ungepolte Piezokeramiken hingegen, die eine isotrope Orientierungsverteilung der spontanen Polarisierung besitzen, zeigen eine kleinere Antwort.

Das zweite Beispiel (Abb. 6.11) zeigt die Analyse eines größeren Scanbereichs. Auch hier erkennt man wie zuvor zwei charakteristische Effekte:

1. Das Maximum der häufigsten Amplituden-Response ist bei gepolten im Vergleich zu ungepolten Piezokeramiken zu höheren Amplituden verschoben, was durch das Modell qualitativ richtig beschrieben wird. Dies könnte man als Maß für einen Polungsgrad definieren und anhand theoretischer Modelle könnte dann aus der Amplituden-Verteilung eine Orientierungsverteilungsdichte ferroelektrischer Domänen f_{FE-Dom} bestimmt werden.

2. Weiterhin zeigt der Kurvenverlauf der Amplituden-Verteilung der gepolten Probe eine deutlich stärkere Asymmetrie (in Form steilerer ansteigender bzw. schwächerer abfallender Flanken) als die der ungepolten Keramik. Dies lässt sich qualitativ als Zeichen einer anisotropen Polarisations- und damit auch einer Amplitudenorientierungsverteilung interpretieren, die man bei einer gepolten Piezokeramik erwarten würde.

Durch Vergleich und Anfitzen der experimentell gemessenen Amplituden-Verteilung mit Hilfe theoretischer Modelle könnte sich eine Orientierungsverteilungsdichtefunktion ferroelektrischer Domänen f_p^{FE-Dom} aus experimentellen Daten von gepolten Piezokeramiken bestimmen lassen. Dies wäre ein erster Ansatzpunkt, f_p^{FE-Dom} anhand experimenteller Ergebnisse gewinnen und damit mit existierenden theoretischen Modellen vergleichen zu können. Denn bisher gibt es nach Kenntnis des Autors keine Möglichkeit, eine OVD f_p^{FE-Dom} für ferroelektrische Domänen von gepolten Piezokeramiken aus Experimenten zu erhalten [155]. Voraussetzung einer solchen quantitativen Auswertung für die AFM-Messungen wäre natürlich die Kenntnis und Kontrolle aller den Abbildungsprozess bestimmenden Parameter. Dies müssen weiterführende Experimente und Messungen zeigen und war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

6.5 Resümee

Die in diesem Kapitel untersuchten Auswirkungen des Polungsprozesses mit Hilfe des AFM an massiven PZT-Keramiken lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- erstmalig mikroskopische Beobachtung und Abbildung der Domänenstruktur innerhalb eines Kristallits vor **und** nach dem Polungsprozess einer massiven PZT-Keramik mit Hilfe des AFM. Dabei wurden zwei wesentliche Effekte, die zur Modifikation des Domänenmusters führten, festgestellt:
 1. durch das hohe externe elektrische Feld kommt es zu einem Wachstum günstig orientierter Domänen auf Kosten ungünstig orientierter Domänen. Dabei wurde nicht nur ein Wachstum in einer sondern in beiden Dimensionen der Ebene beobachtet.
 2. des Weiteren konnten Domänengebiete registriert werden, die durch den Polungsprozess vollständig reorientiert wurden.

-
-
- Beobachtung von ferroelastisch-induzierten Topographiemodifikationen aufgrund des Polungsprozesses.
 - Nachweis der Änderung des Domänenmusters innerhalb des PZT-Kristallits durch wiederholten identischen Polungsvorgang. Als Ursache dafür werden mikrostrukturelle Veränderungen, wie z. B. Pinning von Domänenwänden oder Wandern von Defekten, vermutet, die durch die hohen externen elektrischen Felder auftreten können.
 - begleitende FEM-Simulationen konnten die experimentellen Ergebnisse qualitativ richtig beschreiben.
 - mit Hilfe eines Modells, das den Polungsprozess mikroskopisch beschreibt und mit PFM-Signalen korreliert, konnten statistische Auswertungen vorgenommen und mit den experimentellen PFM-Daten verglichen werden. Dabei ergaben sich qualitative Übereinstimmungen der Vorhersagen mit dem Experiment.
 - die vorgestellte statistische Analyse wird als neue Methode vorgeschlagen, um eine Orientierungsverteilungsdichte ferroelektrischer Domänen f_p^{FE-Dom} von gepolten Piezokeramiken aus experimentellen Daten bestimmen zu können.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden dielektrische Kleinsignaleigenschaften von ferroelektrischen PZT-Keramiken unterschiedlicher Phasenzusammensetzung und Korngröße mit Hilfe der Impedanzspektroskopie im Temperaturbereich von 15 K - 300 K untersucht. Dazu wurde zur Messung der temperaturabhängigen Kleinsignaleigenschaften der Proben ein Kryo-Messstand aufgebaut. Die untersuchten PZT-Keramiken wurden am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) selbst hergestellt und präpariert.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag in der Abbildung und Analyse der ferroelektrischen Domänenstrukturen innerhalb einzelner PZT-Kristallite von **feinkörnigen** Massiv-PZT-Keramiken. Hierzu wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Schimmel vom Institut für Angewandte Physik (Universität Karlsruhe (TH)) ein AFM-System durch Implementierung einer neuen Detektionsmethode (PFM-Modus) aufgebaut und modifiziert.

Aus den Untersuchungen der temperaturabhängigen Kleinsignaleigenschaften und deren Analyse lassen sich folgende wesentliche Punkte festhalten: die dielektrischen Kleinsignaleigenschaften der untersuchten PZT-Keramiken unterscheiden sich aufgrund ihrer Phasenzusammensetzung deutlich in ihrem Temperaturverhalten. So zeigen tetragonale PZT-Keramiken im Vergleich zu rhomboedrischen Proben mit abnehmender Temperatur tendenziell eine geringere Abhängigkeit in ϵ bei gleichzeitig ansteigenden dielektrischen Verlusten $\tan\delta$.

Aus der Separation von intrinsischen und extrinsischen Beiträgen zur dielektrischen Kleinsignalantwort ging hervor, dass tetragonale Proben bei 300 K höhere ϵ_{extr} -Werte besitzen als rhomboedrische. Dies ist im Einklang mit Literaturdaten.

Dieses Verhalten wurde einerseits durch die unterschiedliche Anzahl an möglichen Einstellungsmöglichkeiten der spontanen Polarisierung in Abhängig-

keit der Kristallstruktur (und damit der Phasenzusammensetzung) und andererseits durch unterschiedliche Gitterverzerrungen der Proben und einer daraus resultierenden Modifikation der Domänenstruktur sowie ihren Eigenschaften erklärt.

Hierbei zeigte die mit einer neuen Sintertechnik (SPS) gesinterte tetragonale Probe (SPS2) in ihren Eigenschaften ein von den anderen tetragonalen Proben abweichendes Verhalten. Als mögliche Ursachen dafür wurden eine deutlich kleinere mittlere Korngröße ($\langle g \rangle_{SPS2} = 0,3 \mu m$) und den daraus resultierenden Effekten (Reduktion der möglichen Domänenrealisierungen, Änderung der Domänenstruktur sowie Änderung des Korngrenzen-Korn-Verhältnisses) aufgeführt.

Mit Hilfe neuer, rasterkraftmikroskopischer Detektionsmethoden (PFM) gelang die Abbildung ferroelektrischer Domänen in feinkörnigen, tetragonalen PZT-Massiv-Keramiken. Aus den experimentellen Daten konnte die Domänenstruktur charakterisiert und rekonstruiert werden.

Bei der Analyse von Domänenübergängen konnte eine 180° -aa-Domänenwand nachgewiesen werden, deren laterale Ausdehnung 50 nm betrug. Dabei zeigte ein Bereich von ca. 4 nm innerhalb dieses Domänenüberganges keine piezoelektrische Antwort auf das externe elektrische Wechselfeld der AFM-Messspitze. Dies konnte einerseits durch eine Abnahme der Tetragonalität der Elementarzellen innerhalb dieses Gebietes und einer daraus resultierenden verminderten spontanen Polarisierung erklärt werden, wodurch sich ein vermindertes piezoelektrisches Signal mit dem AFM messen lässt. Andererseits führen gegenseitige Wechselwirkungen der Elementarzellen zu einer zusätzlich kleineren piezoelektrischen Antwort und somit zu einem verminderten PFM-Detektionssignal.

Messungen an tetragonalen PZT-Keramiken unterschiedlicher Korngröße zeigten eine Korrelation der Domänenstruktur sowie der Domänenanzahl mit der Korngröße. So nimmt die Größe der Domänen mit abnehmender Korngröße ab; bei gleichzeitigem Anwachsen der Domänenanzahl pro Flächeneinheit resultiert daraus eine höhere Domänenwanddichte in PZT-Keramiken mit kleiner Korngröße. Dieses Verhalten ist auch aus der Literatur zu entnehmen. An der tetragonalen, SPS-gesinterten PZT-Probe (SPS2) konnte innerhalb der Kristallite keine Domänenstruktur nachgewiesen werden, was die zuvor genannten Gründe für das andersartige dielektrische Verhalten bestätigt.

Weiterhin konnte, erstmalig in der Literatur, eine Domänenstruktur innerhalb eines PZT-Kristallites einer tetragonalen Keramik sowohl **vor** als auch **nach** einem (makroskopischen) Polungsprozess charakterisiert werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass durch die Polung der Massiv-Keramik

mit $E \approx 2E_c$ Domänenumklapp-Prozesse sowie Domänenwachstum innerhalb der Kristallite stattfinden.

Eine Wiederholung dieses Experimentes ergab, dass sich durch einen erneuten Polungsprozess die Domänenstruktur innerhalb des Kristallits massiv verändert. Dies wurde auf eine Modifikation der Mikrostruktur des Materials aufgrund von Domänenwandbewegungen und deren Störung an Pinningzentren interpretiert.

Weiterhin wurde zu dem oben genannten Experiment ein mikroskopisches Modell vorgeschlagen, das statistische Ergebnisse aus AFM-Messungen mit dem Umklappverhalten der Domänen aufgrund des Polungsprozesses korreliert. Damit ist es möglich, qualitativ den Zustand einer ungepolten von einer gepolten Probenstelle zu unterscheiden und somit zu vergleichen. Durch weiterführende Analysen dieser statistischen Auswertemethode könnte daraus eine Orientierungsverteilungsdichte ferroelektrischer Domänen als Funktion der Probenstelle gewonnen werden.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Tensorkomponenten

Gepolte Keramiken (und Filme), die eine statistisch zufällige Kornorientierungsverteilung besitzen, gehören der Punktgruppe 6mm an und haben folgende unabhängige Tensorkomponenten:

$$\text{pyroelektrische Komponenten: } \mathbf{p} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{pmatrix};$$

$$\text{Permittivität: } \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix};$$

$$\text{piezoelektrische Komponenten: } \mathbf{d}_{\text{direkt}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\text{elastische Komponenten: } \mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix};$$

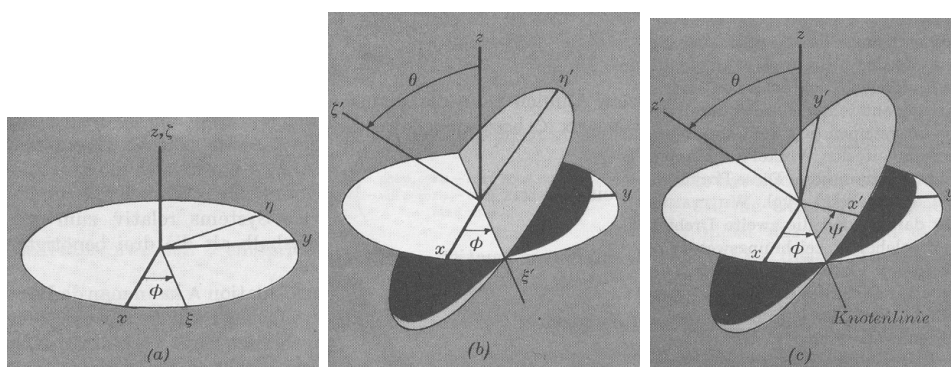


Abbildung 8.1: Definition der Euler-Winkel (aus [160]).

8.2 Euler-Matrix

In Abbildung 8.1 sind die Drehungen der Drehmatrizen \mathbf{D} , \mathbf{C} und \mathbf{B} skizziert. Aus den Drehmatrizen:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}; \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (8.1)$$

ergibt sich dann gemäß Gleichung 5.9 folgende Gestalt für die Euler-Matrix \mathbf{A} :

$$\mathbf{A}(\varphi, \theta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi\cos\varphi - \cos\theta\sin\varphi\sin\psi & \cos\psi\sin\varphi - \cos\theta\cos\varphi\sin\psi & \sin\psi\sin\theta \\ -\sin\psi\cos\varphi - \cos\theta\sin\varphi\cos\psi & -\sin\psi\sin\varphi + \cos\theta\cos\varphi\cos\psi & \cos\psi\sin\theta \\ \sin\theta\sin\varphi & -\sin\theta\cos\varphi & \cos\theta \end{pmatrix}; \quad (8.2)$$

8.3 Programm zur Berechnung der Euler-Winkel

Im folgenden ist ein MATHEMATICA-Programm aufgeführt, mit dem die Berechnung der Euler-Winkel durchgeführt wurde.

```
<< Calculus'VectorAnalysis'
(*gemessene Vektoren (Papier ebene)*)
g1;
g2;
g3;
(*Normalenvektoren der 3 Ebenen*)
n1;
n2;
```

```

n3;
(*Eulermatrix*)
A = {{a * b - c * d * e, a * e + b * c * d, d * f},
     {-b * d - a * c * e, -d * e + a * b * c, a * f},
     {e * f, -b * f, c}};
(*Definieren der m-Vektoren*)
m1 = A.n1;
m2 = A.n2;
m3 = A.n3;
(*Definieren des Einheitsvektors e3*)
e3 = 0, 0, 1;
(*Berechnung des Kreuzprodukts von A.n x e3,
was die Schnittgeraden gstrich in Papierebene ergeben!*)
g1strich = CrossProduct[m1, e3];
g2strich = CrossProduct[m2, e3];
g3strich = CrossProduct[m3, e3];
(*Berechnung des Kreuzprodukts von gstrich und g,
um Eulerwinkel zu bestimmen!*)
h1 = CrossProduct[g1strich, g1];
h2 = CrossProduct[g2strich, g2];
h3 = CrossProduct[g3strich, g3];
hh1 = h1/.a -> Sqrt[1 - d^2]/.b -> Sqrt[1 - e^2]/.c -> Sqrt[1 - f^2];
hh2 = h2/.a -> Sqrt[1 - d^2]/.b -> Sqrt[1 - e^2]/.c -> Sqrt[1 - f^2];
hh3 = h3/.a -> Sqrt[1 - d^2]/.b -> Sqrt[1 - e^2]/.c -> Sqrt[1 - f^2];
a1 = Sqrt[hh1.hh1];
a2 = Sqrt[hh2.hh2];
a3 = Sqrt[hh3.hh3];
NSolve[a1 == 0, a2 == 0, a3 == 0, f, d, e];

```

Literaturverzeichnis

- [1] M. E. LINES, A. M. GLASS: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [2] XU, Y.: *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Amsterdam: North-Holland, 1991.
- [3] S. MATHEWS, ET.AL.: *Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures*. *Science*, **276**:238–40, 1997.
- [4] R. RAMESH, ET.AL.: *Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories*. *Materials Science and Engineering*, **32**:191–236, 2001.
- [5] HAERTLING, G. H.: *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4):797–818, 1999.
- [6] DAMJANOVIC, D.: *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*. *Rep. Prog. Phys.*, **61**:1267–1324, 1998.
- [7] MURALT, P.: *Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review*. *J. Micromech. Microeng.*, **10**:136–146, 2000.
- [8] N. SETTER, R. WASER: *Electroceramic Materials*. *Acta mater.*, **48**:151–178, 2000.
- [9] F. JONA, G. SHIRANE: *Ferroelectric Crystals*. Oxford: Pergamon Press, 1962.
- [10] HAUSSÜHL, S.: *Kristallphysik*. Weinheim: Physik-Verlag, 1983.
- [11] R. WASER, (ED.): *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

-
- [12] NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford: Clarendon Press, 1985.
- [13] M. D. GLINCHUK, P. I. BYKOV: *The peculiarities of the specific heat and dielectric permittivity related to the grain size distribution in ferroelectric nanomaterials*. J. Phys.: Condens. Matter, **16**:6779–6788, 2004.
- [14] E. FATUZZO, W. J. MERZ: *Ferroelectricity*. North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [15] M. DEMARTIN, D. DAMJANOVIC: *Dependence of the direct piezoelectric effect in coarse and fine grained barium titanate ceramics on dynamic and static pressure*. Appl. Phys. Lett., **68**(21):3046–48, 1996.
- [16] K. EISENBEISER, ET.AL.: *Field effect transistors with SrTiO₃ gate dielectric on Si*. Appl. Phys. Lett., **76**(10):1324–26, 2000.
- [17] R. A. MCKEE, ET.AL.: *Physical Structure and Inversion Charge at a Semiconductor Interface with a Crystalline Oxide*. Science, **293**:468–471, 2001.
- [18] J. F. SCOTT, C. A. PAZ DE ARAUJO: *Ferroelectric memories*. Science, **246**:1400–05, 1989.
- [19] TH. TYBELL, ET.AL.: *Control and imaging of ferroelectric domains over large areas with nanometer resolution in atomically smooth epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films*. Appl. Phys. Lett., **72**(12):1454–56, 1998.
- [20] C. H. AHN, ET.AL.: *Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures*. Science, **303**:488–491, 2004.
- [21] S. K. MISHRA, D. PANDEY: *Effect of particle size on ferroelectric behavior of tetragonal and rhombohedral Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics and powders*. J. Phys.: Cond. Matter, **7**:9287–9303, 1995.
- [22] W. Y. SHIH, ET.AL.: *Size dependence of the ferroelectric transition of small BaTiO₃ particles: Effect of depolarization*. Phys. Rev. B, **50**(21):15575–15581, 1994.
- [23] M. P. MCNEAL, ET.AL.: *The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO₃)*. J. Appl. Phys., **83**(6):3288–3297, 1998.

-
-
- [24] A. ROELOFS, ET.AL.: *Towards the limit of ferroelectric nanosized grains*. Nanotechnology, **14**:250–53, 2003.
- [25] B. JIANG, ET.AL.: *Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO₃*. J. Appl. Phys., **87**(7):3462–67, 2000.
- [26] E. K. AKDOGAN, ET.AL.: *Size effects in PbTiO₃ nanocrystals: Effect of particle size on spontaneous polarization and strains*. J. Appl. Phys., **97**:084305, 2005.
- [27] W. L. ZHONG, ET.AL.: *Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles*. Phys. Rev. B, **50**(2):698–703, 1994.
- [28] C. L. WANG, S. R. P. SMITH: *Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics*. J. Phys.: Condens. Matter, **7**:7163–7171, 1995.
- [29] TH. TYBELL, ET.AL.: *Ferroelectricity in thin perovskite films*. Appl. Phys. Lett., **75**(6):856–58, 1999.
- [30] J. JUNQUERA, P. GHOSEZ: *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films*. Nature, **422**:506–09, 2003.
- [31] M. H. FREY, D. A. PAYNE: *Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate*. Phys. Rev. B, **54**(5):3158–3168, 1996.
- [32] I. P. BATRA, ET.AL.: *Depolarization Field and Stability Considerations in Thin Ferroelectric Films*. J. Vac. Sci. Technol., **10**(5):687–692, 1973.
- [33] P. WÜRFEL, ET.AL.: *Polarization Instability in Thin Ferroelectric Films*. Phys. Rev. Lett., **30**(24):1218–1221, 1973.
- [34] C. LICHTENSTEIGER, ET.AL.: *Ferroelectricity and Tetragonality in Ultrathin PbTiO₃ Films*. Phys. Rev. Lett., **94**:047603, 2005.
- [35] P. GHOSEZ, K. M. RABE: *Microscopic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO₃ ultrathin films*. Appl. Phys. Lett., **76**(19):2767–69, 2000.
- [36] ARLT, G.: *Microstructure and Domain Effects in Ferroelectric Ceramics*. Ferroelectrics, **91**:3–7, 1989.

-
-
- [37] H. T. MARTIRENA, J. C. BURFOOT: *Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics*. J. Phys. C: Solid State Phys., **7**:3182–3192, 1974.
- [38] K. KINOSHITA, A. YAMAJI: *Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics*. J. Appl. Phys., **47**(1):371–373, 1976.
- [39] G. ARLT, ET.AL.: *Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics*. J. Appl. Phys., **58**(4):1619–1625, 1985.
- [40] W. R. BUSSEM, ET.AL. J. Am. Ceram. Soc., **49**:33, 1966.
- [41] G. ARLT, P. SASKO: *Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics*. J. Appl. Phys., **51**(9):4956–4960, 1980.
- [42] ARLT, G.: *The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics*. Ferroelectrics, **104**:217–227, 1990.
- [43] ARLT, G.: *Review: Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief*. J. Mater. Sci., **25**:2655–2666, 1990.
- [44] M. J. HOFFMANN, ET.AL.: *Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics*. Acta mater., **49**:1301–1310, 2001.
- [45] W. CAO, C. A. RANDALL: *Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials*. J. Phys. Chem. Solids, **57**(10):1499–1505, 1996.
- [46] C. A. RANDALL, ET.AL.: *Intrinsic and extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., **81**(3):677–688, 1998.
- [47] M. H. FREY, D. A. PAYNE: *Nanocrystalline barium titanate: Evidence for the absence of ferroelectricity in sol-gel derived thin-layer capacitors*.
- [48] Z. ZHAO, ET.AL.: *Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics*. Phys. Rev. B, **70**:024107, 2004.
- [49] L. MITOSERIU, ET.AL.: *Local switching properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics*. Appl. Phys. Lett., **84**(13):2418–2420, 2004.
- [50] B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE: *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, New York, 1972.

-
-
- [51] DAMJANOVIC, D.: *Piezoelectric Properties of Perovskite Ferroelectrics: Unsolved Problems and Future Research*. Ann. Chim. Sci. Mat., **26**:99–106, 2001.
- [52] B. NOHEDA, ET.AL.: *A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution*. Appl. Phys. Lett., **74**(14):2059–61, 1999.
- [53] B. NOHEDA, ET.AL.: *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$* . Phys. Rev. B, **61**(13):8687–95, 2000.
- [54] B. NOHEDA, ET.AL.: *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$* . Phys. Rev. B, **63**:014103/1–9, 2000.
- [55] J. FRANTTI, ET.AL.: *Phase transitions of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics*. Phys. Rev. B, **66**:064108/1–15, 2002.
- [56] H. WEITZING, ET.AL.: *Cyclic fatigue due to electric loading in ferroelectric ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., **19**:1333–1337, 1999.
- [57] S. PÖYKKÖ, D. J. CHADI: *Dipolar Defect Model for Fatigue in Ferroelectric Perovskites*. Phys. Rev. Lett., **83**(6):1231–1234, 1999.
- [58] Q. TAN, ET.AL.: *Role of lower valent substituent-oxygen vacancy complexes in polarization pinning in potassium-modified lead zirconate titanate*. Appl. Phys. Lett., **75**(3):418–420, 1999.
- [59] J. F. SCOTT, M. DAWBER: *Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics*. Appl. Phys. Lett., **76**(25):3801–03, 2000.
- [60] BROWN JR., W. F.: *Domain Theory of Ferromagnetics Under Stress, Part II: Magnetostriction of Polycrystalline Material*. Phys. Rev., **53**:482–91, 1938.
- [61] WHATMORE, R. W.: *Pyroelectric devices and materials*. Rep. Prog. Phys., **49**:1335–1386, 1986.
- [62] DEVONSHIRE, A. F.: *Theory of Barium Titanate - Part I*. Phil. Mag., **40**:1040–49, 1949.
- [63] M. J. HAUN, ET.AL.: *Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System. Part I: Phenomenology*. Ferroelectrics, **99**:13–25, 1989.

-
- [64] Q. M. ZHANG, ET.AL.: *Domain wall excitations and their contributions to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics*. J. Appl. Phys., **64**(11):6445–6451, 1988.
- [65] Q. M. ZHANG, ET.AL.: *Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics*. J. Appl. Phys., **75**(1):454–59, 1994.
- [66] S. LI, ET.AL.: *The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic*. J. Appl. Phys., **69**(10):7219–7224, 1991.
- [67] X. L. ZHANG, ET.AL.: *Dielectric and Piezoelectric Properties of Modified Lead Titanate Zirconate Ceramics from 4.2 to 300K*. J. Mater. Sci., **18**:968–72, 1983.
- [68] D.-S. PAIK, ET.AL.: *Dielectric and piezoelectric properties of perovskite materials at cryogenic temperatures*. J. Mater. Sci., **34**:469–73, 1999.
- [69] E. C. SUBBARO, ET.AL.: *Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanate*. J. Appl. Phys., **28**(10):1194–1200, 1957.
- [70] RESZAT, J.-TH.: *Untersuchungen der mikroskopischen feldinduzierten Dehnungsbeiträge in ferroelektrischen PZT-Keramiken mit hochauflösender in-situ Röntgendiffraktometrie*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [71] A. ENDRISS, ET.AL.: *Microscopic and macroscopic ferroelectric-ferroelastic and piezoelectric behavior of PZT ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., **19**:1229–31, 1999.
- [72] S. LI, ET.AL.: *90° domain reversal in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics*. J. Mater. Sci., **29**:1290–94, 1994.
- [73] R. C. ROGAN, ET.AL.: *Texture and strain analysis of the ferroelastic behavior of $Pb(Zr,Ti)O_3$ by in situ neutron diffraction*. J. Appl. Phys., **93**(7):4104–4111, 2003.
- [74] D. DAMJANOVIC, M. DEMARTIN: *The Rayleigh law in piezoelectric ceramics*. J. Phys. D: Appl. Phys., **29**:2057–2060, 1996.

-
-
- [75] DAMJANOVIC, D.: *Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics*. J. Appl. Phys., **82**(4):1788–97, 1997.
- [76] R. HERBIET, ET.AL.: *Domain wall and volume contributions to material properties of PZT ceramics*. Ferroelectrics, **98**:107–121, 1989.
- [77] J. N. KIM, ET.AL.: *Temperature Behavior of Dielectric and Piezoelectric Properties of Samarium-Doped Lead Titanate Ceramics*. IEEE TRANSACTIONS ON ULTRASONICS, FERROELECTRICS, AND FREQUENCY CONTROL, **36**(4):389–92, 1989.
- [78] HAMMER, M.: *Herstellung und Gefüge-Eigenschaftskorrelationen von PZT-Keramiken*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1996.
- [79] A. I. KINGON, J. B. CLARK: *Sintering of PZT Ceramics: Atmosphere Control*. J. Am. Ceram. Soc., **66**:253–56, 1983.
- [80] L. ZHOU, ET.AL.: *Preparation and Properties of Lead Zirconate Titanate Sintered by Spark Plasma Sintering*. J. Am. Ceram. Soc., **87**(4):606–11, 2004.
- [81] H. LI, ET.AL.: *A transmission electron microscopy study of ferroelectric domains in a modified lead zirconate titanate ceramic*. J. Phys.: Condens. Matter, **5**:5037–5044, 1993.
- [82] PLATZEK, A.: *Aufbau eines Meßplatzes zur Charakterisierung von piezoelektrischen Werkstoffen*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [83] MCDONALD (ED.), J. R.: *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, 1987.
- [84] *IEEE Standard on Piezoelectricity*. ANSI/IEEE Std, **176**:1–66, 1987.
- [85] ARLT, G.: *The role of domain walls on the dielectric, elastic and piezoelectric properties of ferroelectric ceramics*. Ferroelectrics, **76**:451, 1987.
- [86] ENG, L. M.: *Nanoscale domain engineering and characterization of ferroelectric domains*. Nanotechnology, **10**:405–411, 1999.

-
-
- [87] MUNOZ-SALDAÑA, J.: *Untersuchung der ferroelastischen und ferroelektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat ($BaTiO_3$)- und Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)-Keramiken mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)*. Doktorarbeit, TU Hamburg-Harburg, 2002.
- [88] KITTEL, C.: *Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles*. Phys. Rev., **70**(11-12):965–71, 1946.
- [89] T. MITSUI, J. FURUICHI: *Domain structure of rochelle salt and KH_2PO_4* . Phys. Rev., **90**(2):193–202, 1953.
- [90] G. BINNIG, ET.AL.: *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett., **49**:57–59, 1982.
- [91] G. BINNIG, ET.AL.: *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett., **56**:930–33, 1986.
- [92] R. GARCÍA, R. PÉREZ: *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, **47**:197–301, 2002.
- [93] BHUSHAN, B.: *Nanoscale tribophysics and tribomechanics*. Wear, **225**:465–92, 1999.
- [94] ISRAELACHVILI, J.: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2nd ed., 1992.
- [95] LIFSHITZ, E. M.: *The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids*. Sov. Phys. JETP, **2**:73–83, 1956.
- [96] FRENCH, R. H.: *Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., **83**(9):2117–46, 2000.
- [97] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ: *Statistische Physik, Lehrbuch der Theoretischen Physik (Band 9)*. Harry Deutsch, 1992.
- [98] M. BINGGELI, C. M. MATE: *Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **65**(4):415–17, 1994.
- [99] COLCHERO, J.: *Reibungsmikroskopie*. Doktorarbeit, Universität Konstanz, 1993.
- [100] M. A. LANTZ, ET.AL.: *Force microscopy imaging in liquids using ac techniques*. App. Phys. Lett., **65**(4):409–11, 1994.

-
-
- [101] MÜLLER, M.: *Rasterkraftmikroskopie und Lateralkraftmikroskopie unter Flüssigkeit*. Diplomarbeit, Fakultät für Mathematik und Physik, Universität Bayreuth, 1996.
- [102] J. HU, ET.AL.: *Scanning polarization force microscopy: A technique for imaging liquids and weakly adsorbed layers*. App. Phys. Lett., **67**(4):476–78, 1995.
- [103] M. LUNA, ET.AL.: *Intermittent contact scanning force microscopy: The role of the liquid necks*. App. Phys. Lett., **72**(26):3461–63, 1998.
- [104] M. LUNA, ET.AL.: *Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica*. App. Surf. Sci., **157**(4):393–97, 2000.
- [105] KALININ, S. V.: *Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy*. Doktorarbeit, University of Pennsylvania, 2002.
- [106] S. V. KALININ, D. A. BONNELL: *Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces*. Phys. Rev. B, **63**:125411/1–13, 2001.
- [107] S. BELAIDI, ET.AL.: *Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytical expressions*. J. Appl. Phys., **81**(3):1023–30, 1997.
- [108] M. SAINT JEAN, ET.AL.: *Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies*. J. Appl. Phys., **86**(9):5245–48, 1999.
- [109] J. A. HOOTON, W. J. MERZ: *Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals*. Phys. Rev., **98**:409–413, 1955.
- [110] MERZ, W. J.: *Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals*. Phys. Rev., **95**:690–98, 1954.
- [111] S. ZHU, W. CAO: *Direct Observation of Ferroelectric Domains in LiTaO₃ Using Environmental Scanning Electron Microscopy*. Phys. Rev. Lett., **79**(13):2558–61, 1997.
- [112] P. GÜTHNER, K. DRANSFELD: *Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **61**:1137–39, 1992.

-
-
- [113] A. L. GRUVERMAN, ET.AL.: *Scanning force microscopy studies of domain structure in BaTiO₃ single crystals*. Jpn. J. Appl. Phys., **36**(4A):2207–2211, 1997.
- [114] A. ROELOFS, ET.AL.: *Differentiating 180° and 90° switching of ferroelectric domains with three-dimensional piezoresponse force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **77**(21):3444–46, 2000.
- [115] S. V. KALININ, D. A. BONNELL: *Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces*. Phys. Rev. B, **65**(13):125408, 2002.
- [116] A. GRUVERMAN, ET.AL.: *Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films*. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**(2):602–605, 1996.
- [117] A. GRUVERMAN, ET.AL.: *Scanning force microscopy of domain structure in ferroelectric thin films: imaging and control*. Nanotechnology, **8**:38–43, 1997.
- [118] A. GRUVERMAN, ET.AL.: *Scanning force microscopy: application to nanoscale studies of ferroelectric domains*. Integrated Ferroelectrics, **19**:49–83, 1998.
- [119] M. ALEXE, A. GRUVERMAN, (EDS.): *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials*. Springer, Berlin, 2004.
- [120] K. FRANKE, ET.AL.: *Nanoscale investigations of polarization in thin ferroelectric films by means of scanning force microscopy*. Ferroelectrics, **172**:397–404, 1995.
- [121] ABPLANALP, M.: *Piezoresponse scanning force microscopy of ferroelectric domains*. Doktorarbeit, ETH Zürich, 2001.
- [122] S. DUNN, ET.AL.: *Ultra high resolution of PZT domains as imaged by PFM*. Nanotechnology, **13**:456–59, 2002.
- [123] SALDAÑA, ET.AL. J. MUÑOZ: *Ferroelectric domains in coarse-grained lead zirconate titanate ceramics characterized by scanning force microscopy*. J. Mater. Res., **18**(8):1777–1786, 2003.
- [124] MÜLLER, M.: *Kraftmodulationsmikroskopie: Detektionsverhalten - Kontrastmechanismus - Anwendungen*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2005.

-
-
- [125] M. APLANALP, ET.AL.: *Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy*. Appl. Phys. A, **66**:S231–S234, 1998.
- [126] L. M. ENG, ET.AL.: *Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium-titanate ceramics*. Appl. Phys. Lett., **74**(2):233–235, 1998.
- [127] F. SAURENBACH, B. D. TERRIS: *Imaging of ferroelectric domain walls by force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **56**(17):1703–05, 1990.
- [128] J. WITTBORN, ET.AL.: *Nanoscale imaging of domains and domain walls in periodically poled ferroelectrics using atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **80**(9):1622–24, 2002.
- [129] E. K. W. GOO, ET.AL.: *Electron microscopy study of the ferroelectric domains and domain wall structure in $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$* . J. Appl. Phys., **52**(4):2940–43, 1981.
- [130] H. CHAIB, ET.AL.: *Theoretical Study of Ferroelectric and Optical Properties in the 180° Ferroelectric Domain Wall of Tetragonal $BaTiO_3$* . phys. stat. sol. (b), **233**(2):250–262, 2002.
- [131] B. MEYER, D. VANDERBILT: *Ab initio study of ferroelectric domain walls in $PbTiO_3$* . Phys. Rev. B, **65**:104111, 2002.
- [132] H. MA, ET.AL.: *Lattice-Scale Domain Wall Dynamics in Ferroelectrics*. Phys. Rev. Lett., **91**(21):217601, 2003.
- [133] M. D. DENNIS, R. C. BRADT: *Thickness of 90° ferroelectric domain walls in $(Ba, PB)TiO_3$ single crystals*. J. Appl. Phys., **45**(5):1931–33, 1974.
- [134] R. A. COWLEY, ET.AL.: *Neutron Scattering from the Ferroelectric Fluctuations and Domain Walls of Lead Germanate*. Phys. Rev. Lett., **36**(14):806–809, 1976.
- [135] BRUCE, D. A.: *Scattering properties of ferroelectric domain walls*. J. Phys. C: Solid State Phys., **14**:5195–5214, 1981.
- [136] L. M. ENG, ET.AL.: *Deconvolution of topographic and ferroelectric contrast by noncontact and friction force microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**(2):1191–96, 1996.

- [137] J. CHROSC, E. K. H. SALJE: *Temperature dependence of the domain wall width in LaAlO₃*. J. Appl. Phys., **85**(2):722–27, 1999.
- [138] ZHIRNOV, V. A. Sov. Phys. JETP, **35**:822, 1959.
- [139] J. PADILLA, ET.AL.: *First-principles investigation of 180° domain walls in BaTiO₃*. Phys. Rev. B, **53**(10):R5969–R5973, 1996.
- [140] S. PÖYKKÖ, D. J. CHADI: *Ab initio study of 180° domain wall energy and structure in PbTiO₃*. Appl. Phys. Lett., **75**(18):2830–32, 1999.
- [141] S. B. REN, ET.AL.: *Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO₃ thin film*. Phys. Rev. B, **54**(20):14337, 1996.
- [142] H. KESSLER, H. BALKE: *On the local and average energy release in polarization switching phenomena*. J. Mech. Phys. Solids, , 2001.
- [143] S. C. HWANG, ET.AL.: *Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model*. Acta Metall. Mater., **43**:2073–2084, 1995.
- [144] FRÖHLICH, A.: *Mikromechanisches Modell zur ermittlung effektiver Materialeigenschaften von piezoelektrischen Polykristallen*. Doktorarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2001.
- [145] D. V. TAYLOR, D. DAMJANOVIC: *Evidence of domain wall contribution to the dielectric permittivity in PZT thin films at sub-switching fields*. J. Appl. Phys., **82**(4):1973–75, 1997.
- [146] R. AHLUWAHIA, W. CAO: *Influence of dipolar defects on switching behavior in ferroelectrics*. Phys. Rev. B, **63**:012103, 2000.
- [147] KAMLAH, M.: *Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics - modeling of electromechanical hysteresis phenomena*. Cont. Mech. Thermodyn., **13**:219–268, 2001.
- [148] HALL, D. A.: *Nonlinearity in piezoelectric ceramics*. J. Mater. Sci., **36**:4575–4601, 2001.
- [149] N. A. PERTSEV, ET.AL.: *Aggregate linear properties of ferroelectric ceramics and polycrystalline thin films: calculation by the method of effective piezoelectric medium*. J. Appl. Phys., **84**:1524–29, 1998.
- [150] LI, J. Y.: *The effective electroelastic moduli of textured piezoelectric polycrystalline aggregates*. J. Mech. Phys. Solids, **48**:529–552, 2000.

-
-
- [151] E. I. BONDARENKO, ET.AL.: *The effect of 90° domain wall displacements on piezoelectric and dielectric constants of perovskite ferroelectric ceramics*. *Ferroelectrics*, **110**:53–56, 1990.
- [152] A. V. TURIK, V. Y. TOPOLOV: *Ferroelectric ceramics with a large piezoelectric anisotropy*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**:1541–49, 1997.
- [153] A. V. TURIK, ET.AL.: *On a correlation between remanent polarization and piezoelectric coefficients of perovskite-type ferroelectric ceramics*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**:738–743, 2000.
- [154] ALESHIN, V. I.: *Properties of anisotropic piezoactive polycrystals*. *J. Appl. Phys.*, **88**(6):3587–3591, 2000.
- [155] J. RÖDEL, W. S. KREHER: *Modeling linear and nonlinear behavior of polycrystalline ferroelectric ceramics*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**(12):2297–2306, 2003.
- [156] W. CHEN, C. S. LYNCH: *A micro-electro-mechanical model for polarization switching*. *Acta Metall. Mater.*, **43**:2073–2084, 1995.
- [157] W. LU, ET.AL.: *Non-linear electric-mechanical behavior and micro-mechanics modelling of ferroelectric domain evolution*. *Acta Mater.*, **47**:2913–2926, 1999.
- [158] ALESHIN, V. I. *Kristallografiya*, **32**:422, 1987.
- [159] R. D. REDIN, ET.AL.: *Symmetry Limitations to Polarization of Polycrystalline Ferroelectrics*. *J. Appl. Phys.*, **34**(3):600–610, 1963.
- [160] GOLDSTEIN, H.: *Klassische Mechanik*. Aula-Verlag, Wiesbaden, 1987.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2001 bis Mai 2005 sowohl am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) als auch am Institut für Angewandte Physik an der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die Einführung in die spannende Welt der Piezokeramiken. Seine stete Gesprächsbereitschaft und wertvollen Ratschläge leisteten einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Th. Schimmel möchte ich mich einerseits für die Übernahme des Korreferats und andererseits für die Durchführung der rasterkraftmikroskopischen Messungen in seiner Arbeitsgruppe sowohl am Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe (TH) als auch am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrums Karlsruhe bedanken.

Meiner Kollegin und Gruppenleiterin Frau Dr.-Ing. S. Wagner danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die Durchsicht des Manuskripts.

Meinen KollegInnen Frau Dr.-Ing. R. Satet sowie Herrn Dr.-Ing. J.-Th. Reszat danke ich für die Erläuterung der Feinheiten und Tücken des IKM-Rasterelektronenmikroskops. Für die Hilfestellung bei Röntgendiffraktometrie-Problemen sei Herrn Dr.-Ing. S. Holzer gedankt. Für die Einarbeitung in den Großsignal-Messstand am IKM sowie dessen Bedienung und die Einführung in LabView möchte ich Herrn Dipl.-Wing. A. Platzek danken.

Für den Einblick in die Welt kolloidaler Suspensionen und auch für die schönen Stunden ausserhalb der Physik sei meinen Kollegen Dr.-Ing. R. D. Cruz sowie Dipl.-Ing. J. Reinshagen gedankt. Hierbei möchte ich mich besonders bei meinem Zimmerkollegen und Freund Robi als auch bei seiner Frau Miriam für tiefere Einblicke und Einsichten in die Zusammenhänge und Weisheiten des Lebens, philosophischen Diskussionen, unvergessliche Stunden bei

gutem Tee oder Wein und schöner Musik und gemeinsamen Ausflügen mit unserer Tochter Elisa danken, die leider viel zu selten stattfanden. Aber ich empfand unsere Zusammenkünfte immer als etwas Besonderes und eine Bereicherung meines Lebens.

Weiterhin möchte ich mich bei den Technikern des IKM, Herrn D. Creek und Herrn R. Müller, für die Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in technischen als auch in Coputerangelegenheiten während meiner Arbeit am Institut bedanken.

Frau E. Vogel bin ich für die Einweisung in die keramographische Präparation sowie für sämtliche präparative Arbeiten an den PZT-Keramiken zu Dank verpflichtet. Außerdem war ihr allmorgendlicher Tee, ihre „Berliner Schnauze“ sowie ihre offene Art und gute Laune ein Anlass zur täglichen Freude.

Bei Frau S. von Frankenberg bedanke ich für die Hilfe und den „Durchblick“ im täglichen Bürokratie-Dschungel.

Den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. rer. nat. Th. Schimmel am Institut für Angewandte Physik und am Institut für Nanotechnologie (INT/FZK) danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr. rer. nat. M. Müller für die Erklärungen zur AFM-Messmethodik sowie zahlreichen Diskussionen und kritischen Bemerkungen und Analysen bei der Durchsicht des AFM-Manuskripts. Er half mir (auch als Schachpartner), über viele Durststrecken hinweg zu kommen und an Messtagen, an denen nichts funktionierte, nicht zu verzagen.

Meinen Projektpartnern, Frau Prof. Dr. rer. nat. A. Brückner-Foit sowie Dipl.-Ing. S. Antebboth, vom Institut für Werkstofftechnik -Qualität und Zuverlässigkeit- der Universität Kassel möchte ich ebenfalls für die gute Kooperation danken.

Für die Herstellung der SPS-gesinterten PZT-Proben und die gute Zusammenarbeit danke ich Herrn Dr. Z. Shen vom Arrhenius Laboratorium der Universität Stockholm (Schweden).

Den Herren Dipl.-Phys. W. Send aus dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM, Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. D. Gerthsen) sowie Herrn Dr. rer. nat. J. Renker vom Institut für Festkörperphysik (IFP/FZK) möchte ich für die Leihgaben (Pumpenstand bzw. Kryostat) danken, ohne

die der Kryo-Messstand nicht realisierbar gewesen wäre. In diesem Zusammenhang sage ich auch A. Beck (IFP/FZK) Dank, der mir bei sämtlichen Kryo-Problemen (Helium-Nachfüllung bzw. -lecksuche) behilflich war.

Für die Unterstützung in Simulationsfragen und deren graphische Umsetzung (Mathematica bzw. Povray) sei den Herren L. Dieterle und Dr. rer. nat. Ch. Sturm gedankt.

Auch danke ich all meinen Freunden, Bekannten und Verwandten, für die Ablenkung und die schöne, gemeinsam verbrachte Zeit abseits der Forschung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Frau Heike und meiner Tochter Elisa für die Geborgenheit und das „zu-Hause-Fühlen“, für die kleinen Dinge, die das Leben erst lebenswert machen, die tägliche Unterstützung und das Verständnis während meiner Promotionszeit bedanken.

Weiterhin geht der Dank an meine Familie und v.a. an meine Eltern, die mir den Weg zur Promotion durch ihre Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen erst ermöglichten und mir allzeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Auch meinem Opa Karl Sutter möchte ich meinen Dank aussprechen, der mich ebenfalls mit allen Kräften unterstützte und es nicht abwarten konnte, mit Stolz „Doktor Sutter“ zu mir sagen zu können.

Lebenslauf

Zur Person

Name	Ulrich Jochen Sutter
geboren am	07.04.1974 in Landau i. d. Pfalz
Familienstand	verheiratet; eine Tochter
Nationalität	deutsch

Schulbildung

1980 - 1984	Grundschule in Siebeldingen
1984 - 1993	Otto-Hahn-Gymnasium in Landau i. d. Pfalz Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Akademische Ausbildung

1993 - 1999	Studium der Physik an der Universität Karlsruhe (TH)
1998 - 1999	Diplomarbeit in Experimentalphysik am Institut für Festkörperphysik (IFP) des Forschungszentrums Karlsruhe mit Schwerpunkt Hochtemperatur-Supraleiter
2000 - 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Schimmel am Institut für Angewandte Physik an der Universität Karlsruhe (TH): Untersuchung des Abscheideverhaltens von pyrolytischem Kohlenstoff mit Hilfe von Rastersondenmethoden
9/2001 - 5/2005	Promotion am Institut für Keramik im Maschinenbau an der Universität Karlsruhe (TH) mit Schwerpunkt Piezokeramik

Berufstätigkeit

2000 - 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Physik an der Universität Karlsruhe (TH)
9/2001 - 5/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau an der Universität Karlsruhe (TH)
seit 5/2005	Mitarbeiter bei der Steinbeis-Stiftung für Wirtschaftsförderung am Steinbeis-Europa-Zentrum in Karlsruhe (SEZ) mit Schwerpunkt Nanotechnologie, Neue Materialien und Produktionstechnologie (NMP-Bereich der Europäischen Kommission)