



# DIPLOMARBEIT

## Kationentransport in feldbelasteten Blei-Zirkonat-Titanat - $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - Keramiken

ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich für  
Elektrochemie

der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Jürgen Fleig

Dipl.-Ing. Dr.rer.nat. Christoph Slouka

durch

**András Hegyessy**

Matrikelnummer 1328493

Panoráma utca 6.

1221 Budapest, Ungarn

Wien, 29. Oktober 2015

---

Unterschrift



# Kurzfassung

Blei-Zirkonat-Titanat ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , kurz PZT) Keramiken wurden seit ihrer Entwicklung in den 1950er Jahren zu einer der wichtigsten ferroelektrischen Materialien. PZT findet man heutzutage in Ultraschallgeneratoren, Lautsprechern, Mikrofonen und Aktuatoren für präzise Positionierung oder in Direkteinspritzsystemen in Verbrennungsmotoren. Bei der Anwendung werden Elektrokeramiken, wie auch das PZT, oft mit hoher Spannung belastet, was zur Ermüdung und Degradation führt. Allerdings fehlt die genaue Aufklärung der Degradationsmechanismen im Fall des PZT.

Zur Untersuchung der Degradation des PZT unter Feldbelastung werden Aktuator-Stacks mit Kupferinnelektroden verwendet. Die Proben werden bei 350-550 °C mit hoher DC-Spannung (100-200 V) degradiert, während sie mittels Impedanzspektroskopie und Lichtmikroskopie untersucht werden und der Zustand der Proben wird nach der Degradation mit Impedanzspektroskopie verfolgt. Mit Mikroelektroden werden die kathodischen und anodischen Prozesse getrennt gemessen bzw. die lokalen Leitfähigkeitsänderungen werden nach anodischer und kathodischer Polarisation untersucht.

Zur Untersuchung der feldinduzierten (Kat)Ionenbewegung werden außer der Impedanzspektroskopie PZT-Dünnschichten synthetisiert und verwendet. Die Dünnschichten werden mit DC-Spannung polarisiert, die Änderungen der Kationkonzentrationen werden danach mit ToF-SIMS analysiert.

Aufgrund der Resultate ist zu schließen, dass die Bleileerstellen bei der gegebenen Temperatur unter Feld mobil sind, weiters führt vermutlich die Polarisation zum Aufbau von Raumladungszonen an Korngrenzen.





## Abstract

After its development in the 1950s, lead zirconate titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , shortly PZT) has become one of the most important ferroelectric materials. PZT is used in ultrasonic generators, loudspeakers, microphones, actuators for precision positioning, or also for direct fuel injection systems in combustion engines. Electroceramics such as PZT are often strained by high electric field, which causes fatigue and degradation. However, degradation mechanisms of PZT are not completely understood.

To investigate the degradation of PZT under high field stress, actuator stacks with copper inner electrodes are used. The degradation process is performed at elevated temperatures (350-550 °C) and high DC-voltage (100-200V). During degradation and the subsequent relaxation the sample is characterized by impedance spectroscopy and light microscopy. Using microelectrodes cathodic and anodic processes are measured separately and local conductivity changes can be investigated after cathodic and anodic polarization.

For further investigation of field induced (cat)ion movement in addition to impedance spectroscopy on stack material PZT thin films are synthesized and analyzed. The thin films are polarized by DC-voltage, and then the changes of cation concentrations are analyzed by ToF-SIMS.

Based on the results it can be concluded that lead vacancies are mobile at given temperatures under field, furthermore, polarization generates space charge layers at grain boundaries.

# Inhaltverzeichnis

1.	Einführung .....	7
2.	Grundlagen .....	9
2.1	Keramiken und Dielektrika.....	9
2.2	Blei-Zirkonat-Titanat .....	10
2.2.1	Kristallstruktur .....	10
2.2.2	PZT-Dotierung.....	13
2.2.3	PbO Verflüchtung [26, 27] .....	14
2.2.4	Widerstandsdegradation an STO und BTO [29].....	15
2.2.5	Defektchemie und Widerstandsdegradation an PZT.....	16
2.2.6	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [32, 33] .....	18
3.	Experimentelles .....	21
3.1	Probenbeschreibung.....	21
3.2	Probenpräparation.....	22
3.2.1	Trennen.....	22
3.2.2	Polieren.....	23
3.3	Messsysteme.....	24
3.3.1	Mikromessstand .....	24
3.3.2	Mikro-Makro Messstand .....	26
3.3.3	Makromessstand .....	28
3.3.4	Lithographie .....	29
3.4	Messprozedur .....	30
3.4.1	Degradation und Relaxation .....	30
3.5	PZT-Dünnschichten .....	31
3.5.1	Synthese von PZT-Präkursorlösung I. ....	31
3.5.2	Synthese von PZT-Präkursorlösung II. ....	33
3.5.3	Auftragen der PZT-Schichten und Kalzinierung.....	35

3.5.4	Polarisation .....	36
4.	Ergebnisse und Diskussion .....	37
4.1	Degradation und Relaxation.....	37
4.1.1	Impedanzmessungen vor und während der Polarisation.....	39
4.1.2	Langzeit Feld-Stress und Impedanzspektren .....	45
4.1.3	Relaxation .....	47
4.1.4	Versuch zur Lokalisierung der hochresistiven Schicht.....	55
	Messung der kathodischen Schicht .....	57
	Messung der anodischen Schicht .....	58
4.2	Polarisation an Deckplatten .....	60
4.2.1	Kathodische Polarisation.....	60
4.2.2	Anodische Polarisation.....	66
4.2.3	Makro-Polarisation .....	72
4.3	PZT-Dünnschichten.....	74
4.3.1	Charakterisierung der PZT-Dünnschichten - Lichtmikroskopie .....	74
4.3.2	Röntgendiffraktometrie .....	76
4.3.3	Polarisation der Dünnschicht auf STO .....	79
4.3.4	ToF-SIMS (Sekundärionenmassenspektroskopie) Analyse .....	80
5.	Zusammenfassung .....	83
6.	Nachwort.....	85
7.	Quellenverzeichnis.....	87
8.	Anhang .....	91
8.1	Häufig verwendete Abkürzungen.....	91
8.2	Probengeometrien .....	92
8.3	Weitere Messungen .....	93



# 1. Einführung

Eines der technisch wichtigsten piezoelektrischen Materialien ist Blei-Zirkonat-Titanat ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ , mit  $0 < x < 1$ ). Trotz des umwelttechnisch problematischen Bleigehaltes hat PZT ein breites Anwendungsspektrum, es kann sich in Ultraschalltransducern, Mikrofonen bis hin zu ferroelektrischen Speichern befinden [1, 2]. Vor allem im Bereich von Aktuatoren für Direkteinspritzsysteme ist PZT nahezu ausschließlich verwendet. Diesel- aber immer mehr auch Benzinmotoren werden mit durch Piezoaktuatoren betriebenen Einspritzdüsen ausgestattet [3]. Diese Anwendungen erfordern gleichzeitig mechanische, thermische und elektrische Stabilität, und stellen damit Anforderungen, die auf langer Zeitdauer wegen der Degradation des Materials schwierig garantierbar sind. Die Degradation von keramischen Werkstoffen ist oft mit im Material auftretenden Defekten in Zusammenhang zu bringen.

Die Defektchemie von einigen Perowskiten und die damit zusammenhängende Widerstandsdegradation, wie z.B. von Barium-Titanat (BTO) und von Strontium-Titanat (STO), wurde bereits relativ gründlich untersucht und erklärt [4-7]. Bei STO Einkristallen wurden sogar lateral unterschiedlich leitende Bereiche nach DC-Polarisation gefunden (Elektronen-, Löcher-, Ionenleitung) [4].

Trotz der großen Bedeutung der PZT-Keramiken und der hochentwickelten industriellen Produktionsverfahren, die bereits zur Verfügung stehen, wurden die offenen Fragen der Defektchemie von PZT noch nicht komplett beantwortet [8-12]. Im Gegensatz zu BTO und STO sind nämlich in PZT stets auch Kationenleerstellen in nicht vernachlässigbarer Konzentration vorhanden, die als Folge der PbO-Verflüchtung während des Sinterns entstehen.

Ergebnisse bezüglich der Widerstandsdegradation weisen darauf hin, dass das Elektrodenmaterial eine wesentliche Rolle spielt. Beim PZT mit Silber/Palladium Elektroden wurden nach Feldbelastung metallische Ausscheidungen zwischen Anode und Kathode gefunden, deren Leitfähigkeit im Endeffekt zum elektrischen Durchbruch führt [9, 13]. PZT mit Kupferelektroden verhält sich

ähnlich, unter gleichen Bedingungen kommt es aber wesentlich langsamer zum Durchbruchzustand. In der ersten Phase der Degradation wurde ein Widerstandsabfall beobachtet, der mit der Redistribution der Sauerstoffleerstellen in Verbindung zu bringen ist (Stöchiometrie-Polarisation) [14, 15]. Zwischen dem Durchbruch und der Stöchiometrie-Polarisation ist ein abnehmender Widerstand zu messen, dessen Ursachen noch nicht detailliert untersucht wurden. Die Kationenleerstellen werden bei nicht zu hohen Temperaturen (unter 700 °C) oft als eingefroren betrachtet [16]. Es ist aber zu vermuten, dass sie unter starkem Feld mobilisiert werden können und daher spielen sie in der Widerstandsdegradation eine wesentliche Rolle.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit diesem Übergangszustand, d.h. mit Polarisation an donor-dotiertem PZT unter hohem Feld unter Vermeidung des niederohmigen Durchbruchzustandes. Temperatur und Feld werden variiert und mittels Impedanzspektroskopie werden Leitfähigkeitsänderungen und deren Verteilung (Korn, Korngrenze) untersucht.

Zur Untersuchung der feldinduzierten (Kat)Ionenbewegung werden außer der Impedanzspektroskopie PZT-Dünnschichten synthetisiert und verwendet. Die Dünnschichten werden mit DC-Spannung polarisiert, die Änderungen der Kationkonzentrationen werden danach mit ToF-SIMS analysiert.

# 2. Grundlagen

## 2.1 Keramiken und Dielektrika

Es ist nicht einfach, den Begriff Keramik zu definieren, nach der Definition vom American Ceramic Society sind Keramiken anorganische, nichtmetallische Materialien, welche typischerweise eine bestimmte Kristallstruktur haben und bilden sich aus metallischen und nicht metallischen Elementen. [17]

Die Bedingung für Dielektrika ist, dass sie keine beweglichen Ladungsträger enthalten, also gut isolierend sind. Keramiken haben auch als Dielektrika ein breites Anwendungsspektrum, wie z.B. Kondensatoren, Piezo-Aktuatoren, Temperatur- oder Bewegungssensoren. Dielektrika können direkt durch ein elektrisches Feld polarisiert werden, oder indirekt durch Temperatur (Pyroelektrika) bzw. durch mechanische Spannung (Piezoelektrika). Bei ferroelektrischen Materialien tritt eine Nichtlinearität zwischen dem äußeren Feld und der Polarisation auf. Ferroelektrika sind meist Dielektrika mit einer hohen Dielektrizitätskonstante.

Die verschiedenen dielektrischen Phänomene haben auch entsprechende kristallographische Voraussetzungen. Abhängig von der Punktgruppe können verschiedene dielektrische Eigenschaften auftreten. In Abb. 2.1 a) sind die dielektrischen Effekte gruppiert, die Buchstaben bezeichnen die Untergruppen der Punktgruppen, deren Vorkommen zum gegebenen Effekt notwendig ist.

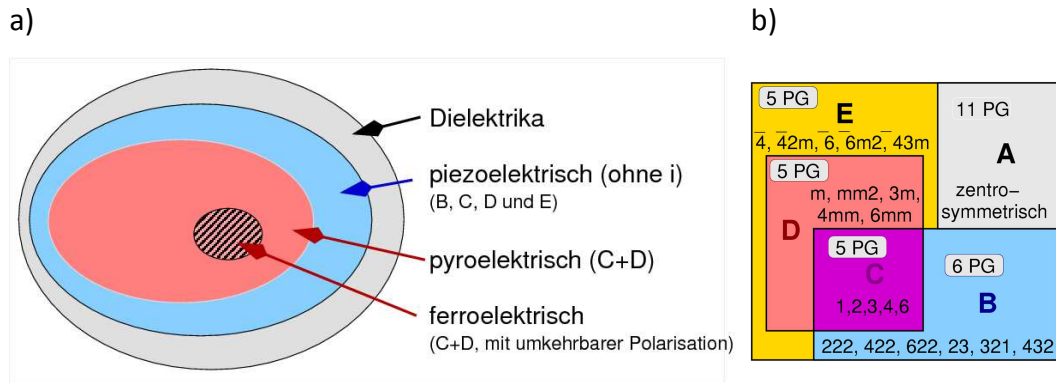


Abb. 2.1: a) Gruppierung der dielektrischen Effekten und deren kristallographische Voraussetzungen. b) Punktgruppen mit verschiedenen Symmetrieelemente nach der Hermann-Mauguin Symbolik [18].

## 2.2 Blei-Zirkonat-Titanat

### 2.2.1 Kristallstruktur

PZT ist eine festphasige Lösung von  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  wobei das Zr:Ti Molverhältnis stark - anwendungsspezifisch- variieren kann. Temperatur und Druck beeinflussen die Modifikationen des PZT. Abb. 2.2 zeigt ein binäres Phasendiagramm von PZT bei 1 bar Druck, wobei die x-Achse das Ti:Zr Verhältnis und die y-Achse die Temperatur beschreibt. Die Phasengrenze zur kubischen Struktur beschreibt zugleich die Curie-Temperatur- Kubisches PZT ist paraelektrisch, während die rhomboedrische und tetragonale Modifikationen ferroelektrisch sind. Im Fall von reinem  $\text{PbTiO}_3$  geschieht diese Umwandlung bei  $495\text{ }^\circ\text{C}$ , bei  $\text{PbZrO}_3$  ist die Curie-Temperatur niedriger,  $234\text{ }^\circ\text{C}$  [19].

Die morphotrope Phasengrenze (morphotropic phase boundary, MPB) zwischen rhomboedrischem und tetragonalem Zustand gehört zum Zr:Ti Verhältnis von etwa 52:48 und ändert sich wenig mit der Temperatur. Bei PZT Zr:Ti von etwa 50:50 wurde unter Raumtemperatur oder bei hohem Druck auch die monokline Phase beschrieben, welche teilweise für die bei dieser Zusammensetzung



vorhandenen hohen Dielektrizitätskonstanten und Piezokoeffizienten verantwortlich sein kann [20, 21].

Abb. 2.3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante, Kopplungsfaktor und dem Zr:Ti Verhältnis. In einem engen Konzentrationsintervall (bei MPB) erreichen diese einen extrem hohen Wert im Vergleich zu reinem  $\text{PbTiO}_3$  oder  $\text{PbZrO}_3$ , daher hat die genaue Einstellung der Zusammensetzung eine große Bedeutung.

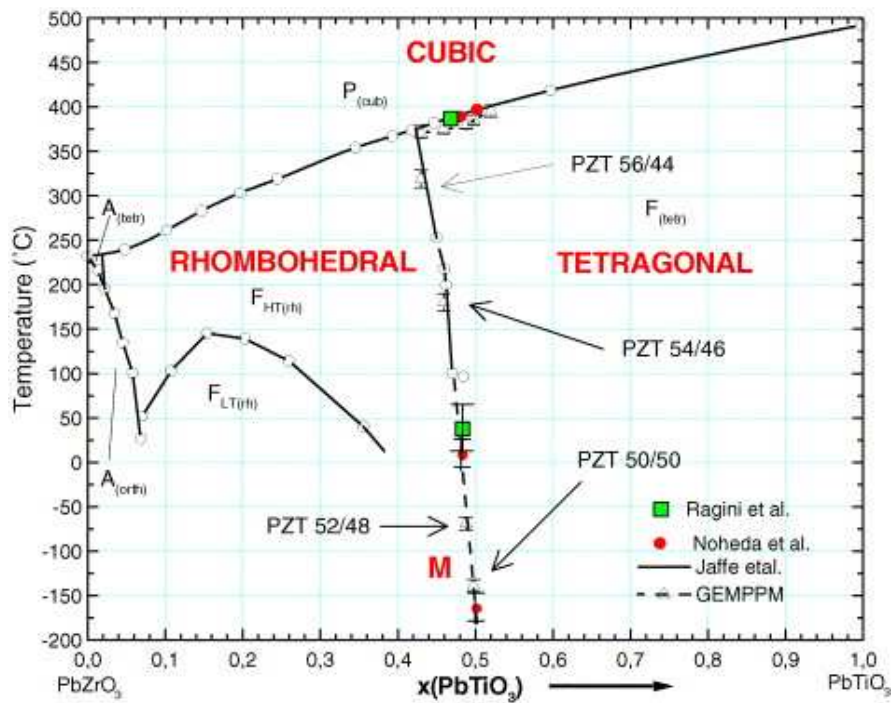


Abb. 2.2: Blei-Zirkonat-Titanat Phasen als Funktion der Temperatur und des Zr:Ti Verhältnis [20, 22, 23].

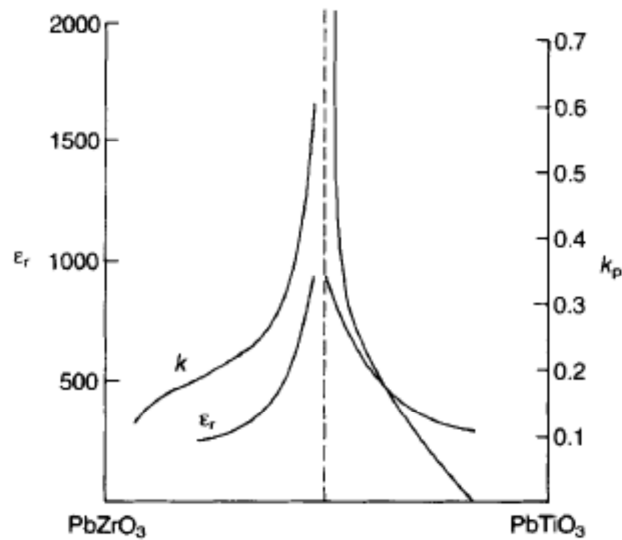


Abb. 2.3: Dielektrizitätskonstante (linke Achse), Kopplungsfaktor (rechte Achse) bei verschiedenen Zr:Ti Molverhältnissen. Bei der MPB ist eine steile Steigung der Parameter zu beobachten [19]

In tetragonalem PZT sind zwei Orientierungen der Domänen vorstellbar:  $90^\circ$  und  $180^\circ$  (siehe TEM Aufnahme in Abb. 2.4). In rhomboedrischer Phase kommen  $180^\circ$ ,  $71^\circ$  und  $109^\circ$  vor, wovon nur  $180^\circ$  stabil sind, da sonst innere Spannung im Material auftritt [1].

Mit einer Zusammensetzung nah zur MPB sind noch weitere Domänenorientierungen möglich.

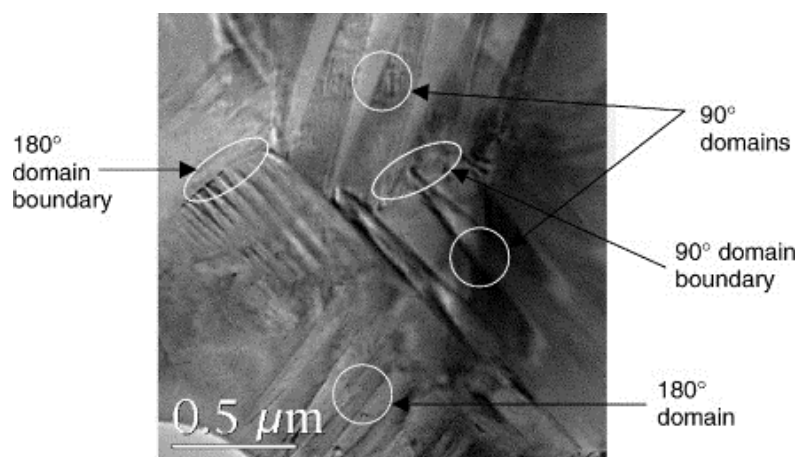


Abb. 2.4:  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Domänenorientierungen in tetragonalem PZT, TEM-Aufnahme [24].

### 2.2.2 PZT-Dotierung

Um die Materialeigenschaften zu beeinflussen, werden ähnlich wie bei Halbleitermaterialien (z.B. p/n junction [19]) und keramischen Werkstoffen auch PZT-Keramiken dotiert. In der Perowskit-Struktur können sowohl die A-Plätze (größere Kationen, Ladung: 2+) als auch die B-Plätze (kleine Kationen, Ladung 4+) dotiert werden. Je nach Wertigkeit des Ersatzatoms und des ersetzten Atoms sind drei Möglichkeiten vorstellbar:

#### Donator-Dotierung [1, 8]

Typische Beispiele sind am A-Platz  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  und am B-Platz:  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ . Die relativ zum neutralen Gitter positivere Ladung wird üblicherweise durch Kationenleerstellen (hauptsächlich  $V_{\text{Pb}}''$ ) kompensiert, während die  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ -Konzentration heruntergedrückt wird. Die Donator-Dotierung erhöht die Mobilität der Domänenwände, wodurch die Reorientierung der Domäne erleichtert wird, was zu höherem Piezo-Koeffizient führt. Die typischen Anwendungen sind Aktuatoren, unter anderen in Direkteinspritzsystemen, wo feine Steuerbarkeit neben starker mechanischer Belastbarkeit notwendig ist. Donator-dotiertes PZT wird auch „soft“ PZT genannt, womit es von akzeptor-dotiertem -„hard“- PZT zu unterscheiden ist.

#### Akzeptor-Dotierung [1, 25]

Zur Akzeptor-Dotierung können am A-Platz z. B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , am B-Platz Alkalikationen oder  $\text{Ag}^+$  verwendet werden. Die Ladungsneutralität wird in diesem Fall durch eine höhere Loch- oder  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ -Konzentration beibehalten. Die Akzeptordotierung stabilisiert die Domänenwände, woraus eine höhere elektrische Koerzitivfeldstärke und ein niedrigerer Piezo-Koeffizient folgen, bzw. der dielektrische Verlust verringert wird. Anwendungen sind z.B. Ultraschall-Transducer, Radio-Frequenzfilter.

Die häufigsten Dotierungselemente mit ihren Ionenradien sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

**Tab. 2.1: Zusammenfassung der üblichen Donator- und Akzeptordotieratome auf A- und B-Plätze der Perowskit-Struktur. Die Ionenradien sind in  $10^{-10}$  m angegeben [1].**

Designation	Small ions: B <sup>4+</sup> -positions		Large ions: A <sup>2+</sup> -positions	
	Ion	Ion radius <sup>a</sup>	Ion	Ion radius*
PZT	Ti <sup>4+</sup>	0.68	Pb <sup>2+</sup>	1.20
	Zr <sup>4+</sup>	0.80	Sr <sup>2+</sup>	1.13
Donors, "softener"	Nb <sup>5+</sup>	0.70	La <sup>3+</sup>	1.22
	Sb <sup>5+</sup>	0.62	Bi <sup>3+</sup>	0.96
	W <sup>6+</sup>	0.68	Nd <sup>3+</sup>	1.04
Acceptors, "hardener"	Mn <sup>2+</sup>	0.80	K <sup>+</sup>	1.33
	Fe <sup>3+</sup>	0.64	Ag <sup>+</sup>	1.26
	Al <sup>3+</sup>	0.50		

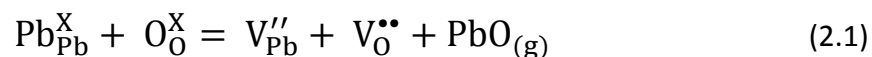
<sup>a</sup>Ion radius in  $10^{-10}$  m

### Isovalente Dotierung

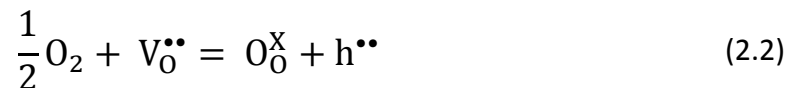
Bei isovalenter Dotierung wird keine zu kompensierende Überschussladung gebildet, sondern Elemente mit derselben Oxidationszahl verwendet. Dennoch können andere Effekte (z.B. Masseneffekt) die Eigenschaften des Materials stark beeinflussen. Die Wirkung der Dotierung dieser Art ist ähnlich zur Akzeptor-Dotierung: erniedrigter Piezo-Koeffizient, und höhere Koerzitivfeldstärke. Isovalente Dotierungen sind für Anwendungsaspekte weniger wichtig [1].

### **2.2.3 PbO Verflüchtung [26, 27]**

Außer der nominell zugegebenen Dotierung beeinflusst die PbO Verflüchtung während des Sinterns über 1000 °C die Defektchemie des PZT. Das führt dazu, dass ein Teil des Bleioxids in die Gasphase übergeht und zusätzlich Blei- und Sauerstoffleerstellen gebildet werden (siehe Eq. (2.1)).



Während Sauerstoffleerstellen mit der Atmosphäre reagieren können (Eq. (2.2)), sind zusätzliche  $V_{\text{Pb}}''$  nun vorhanden, welche kompensiert werden müssen.



Dies ergibt die effektive Akzeptorkonzentration:

$$[A'_{\text{eff}}] = 2[V_{\text{Pb}}''] - [D^{\bullet}] \quad (2.3)$$

Dadurch entsteht auch bei nominell donor dotiertem Material eine substantielle Löcherleitung im Material [14]. Zur Kompensation dieses Effektes wird im Regelfall PbO im Überschuss zur nominellen Stöchiometrie dosiert bzw. wird in PbO-gesättigter Atmosphäre gesintert. Der höchste Verlust wurde bei sehr unausgeglichene Zr:Ti Verhältnissen beschrieben (bei 1:1 beträgt der Verlust 2,5 %) [28].

#### 2.2.4 Widerstandsdegradation an STO und BTO [29]

Nach Waser et al. kann man folgende Degradationsphänomene ferroelektrischer Materialien unterscheiden: Ermüdung, Alterung und Widerstandsdegradation. Unter ferroelektrischer Ermüdung versteht man die Abnahme der schaltbaren Polarisation nach wiederholter Polarisation. Die Ermüdung ist die Folge des „Einklebens“ der Domänenwände, der ursprüngliche Zustand ist aber durch Polung mit hohem Feld wiederherzustellen. Beleuchtung mit UV-Licht (entsprechend der Bandlücke) kann Ermüdung beschleunigen [30]. Ferroelektrische Alterung bedeutet die spontane Änderung des Hysteresenverhaltens mit der Zeit. Diese Phänomene zeigt sich typischerweise als verschobene Hysteresekurve (Polarisation gegen Feld).

Widerstandsdegradation wird als Verringerung des spezifischen Widerstandes unter DC-Spannung bei erhöhter Temperatur definiert. Die Rate der

Degradation wird durch Temperatur, Spannung, Dotierung, Korngröße, Stöchiometrie, Elektrodenmaterial bestimmt. Die Widerstandsdegradation ist oft für die Lebensdauer die limitierende Eigenschaft.

Punktdefekte im Kristallgitter können auch die Leitfähigkeit stark beeinflussen können. In Perowskit-Typ-Keramiken wie z. B.  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  werden oft Sauerstoffleerstellen als die einzigen beweglichen ionischen Defekte angenommen, die unter Feld zur Kathode wandern und dort blockiert werden, wodurch ein Konzentrationsprofil entsteht (Stöchiometrie-Polarisation). Die Loch- und Elektronenkonzentrationen ändern sich entsprechend um die Ladungsverschiebung zu kompensieren, so kann der anodische Bereich lochleitend, der Kathodische elektronenleitend werden. Bei STO DC-polarisierten Einkristallen konnten diese Bereiche mittels Impedanzspektroskopie lateral unterschieden werden: nah zur Kathode wurden hohe Leitfähigkeitswerte gemessen (Elektronenleitung), in Richtung Anode wurde ein Übergang zur Löcherleitung beobachtet, mit einem Leitfähigkeitsminimum, wo die Ladungsträger hauptsächlich die Leerstellen sind [4].

### **2.2.5 Defektchemie und Widerstandsdegradation an PZT**

Wie bereits erwähnt, beeinflusst die Dotierung stark die Defektkonzentrationen im PZT. Donator-Dotierung verursacht erhöhte Kationenleerstellenkonzentrationen und reduziert die Anzahl der Sauerstoffleerstellen. Akzeptor-Dotierung führt dagegen zur hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration.

Durch beim Sintern auftretenden  $\text{PbO}$ -Verlust entstehen allerdings auch in donatordotiertem PZT Kationenleerstellen, welche quasi als Akzeptor wirken, daher ist die effektive Dotierung oft unbekannt. Zwischen 500 und 700 °C werden die Kationenleerstellen nicht als mobil betrachtet [16], die möglichen beweglichen Ladungsträger sind also Sauerstoffleerstellen, Elektronen bzw. Löcher. Für Widerstandsdegradation können einerseits die Migration bzw. Diffusion von Punktdefekten (Sauerstoffleerstellen) oder die Migration des

Elektrodenmaterials verantwortlich sein. PZT mit Ag/Pd Elektroden zeigt oberhalb 500 °C schnelle Widerstandsdegradation, wegen Silbermigration und korrespondierenden Ausscheidungen zwischen den Elektroden. Diese Silbermigration führt im Material zum elektrischen Durchbruch. Die hochleitenden Bereiche wurden anhand von Schleifexperimenten, Transmissionselektronenmikroskopie und AFM als metallische Silberpfade entlang der Korngrenze identifiziert [9, 10]. PZT mit Kupferelektroden zeigt einen deutlich größeren Widerstand gegenüber Degradation bei gleichem Feld verglichen mit Ag/Pd Elektroden. Metallische Leitungspfade bilden sich jedoch auch in diesem Fall [31].

### 2.2.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [32, 33]

Während DC Messungen lediglich den Gesamtwiderstandswert der Probe liefern, ist EIS in der Lage Information über verschiedene Anteile am Gesamtwiderstand (Korn, Korngrenzen oder Elektroden) aufzulösen. Deswegen ist die Impedanzspektroskopie (frequenzabhängige AC-Widerstandsmessung) heutzutage eine der beliebtesten Untersuchungsmethoden im Bereich ionischer Feststoffe.

Die Impedanz bei Frequenz  $\omega$  ist der Quotient der Spannung (V) und des Stromes (I) in der komplexen Ebene:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \sin(\omega \cdot t + \phi)} \quad (2.4)$$

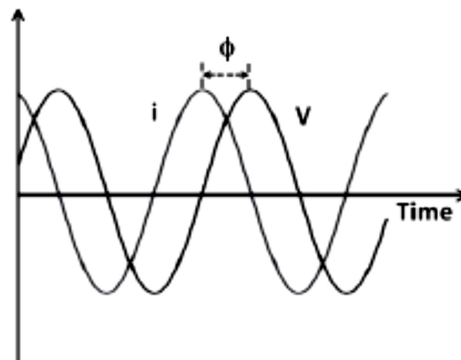


Abb. 2.5: Spannung-(V) und Strom(i)kurven als Funktion der Zeit, mit Phasenverschiebung( $\Phi$ ).

Die Impedanz als komplexe Einheit ist entweder als Summe eines Real- und eines Imaginärteils auszudrücken (kartesische Koordinaten) oder aus dem Absolutwert der Impedanz multipliziert mit der Phasenverschiebung im Exponent (Polarkoordinaten).

$$Z = Z_r + jZ_j \quad (2.5)$$

$$Z = |Z| e^{j\phi} \quad (2.6)$$



Zwei Abbildungen sind üblich: Nyquist- und Bode-Diagramme. Während das Nyquist-Diagramm  $Z_r$  gegen  $Z_i$  abbildet, zeigt das Bode-Diagramm  $\log|Z|$  oder  $\Phi$  gegen  $\log(\omega)$  auf. Abb. 2.6 veranschaulicht die zwei Abbildungsmöglichkeiten am Beispiel eines RC-Glieds (ein Widerstand und ein Kondensator parallel geschaltet). Die Impedanz eines RC-Glieds ist durch folgende Formel gegeben:

$$Z_{RC} = \left( \frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2.7)$$

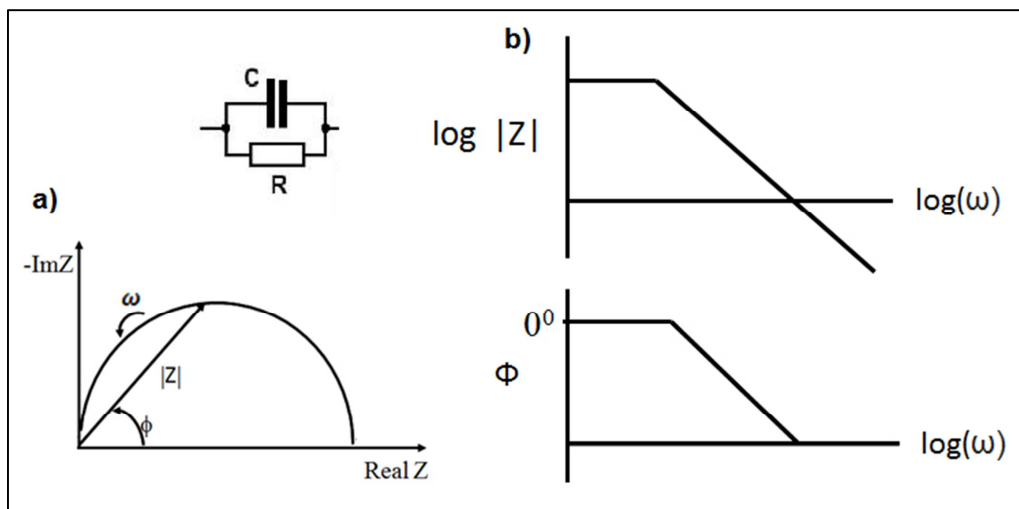


Abb. 2.6: a) Nyquist- und b) Bode-Diagramm von einem RC-Glied.



# 3. Experimentelles

## 3.1 Probenbeschreibung

Die in dieser Arbeit verwendeten PZT Aktuator Proben wurden von der Firma *EPCOS AG, A TDK Group Company* (Deutschlandsberg, Österreich) zur Verfügung gestellt. Das Material der Aktuatoren ist Nd-dotiertes (2 %) Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) mit folgender Zusammensetzung:  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3$  nah der morphotropen Phasengrenze (rhomboedrisch/tetragonal). Die Kupferinnenelektroden waren wechselweise an den Ecken unterbrochen. Dort wurde der Stromsammler angebracht.

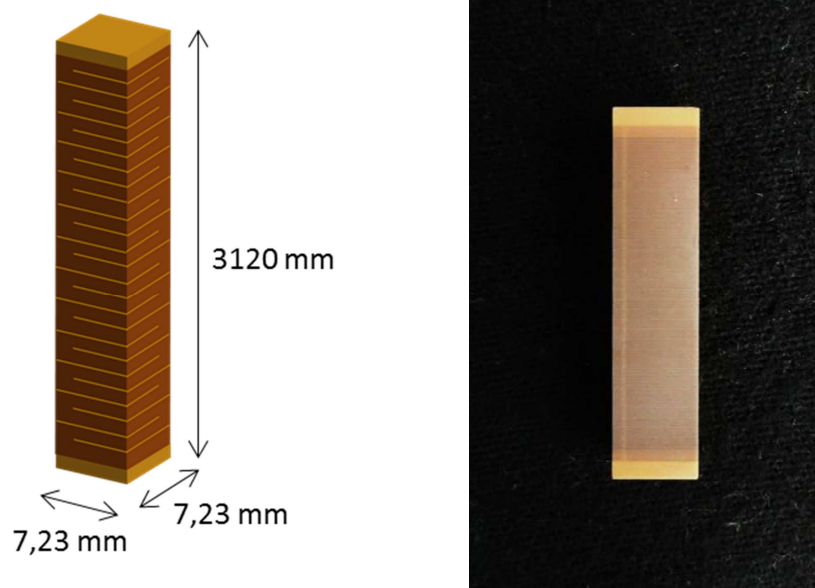


Abb. 3.1: Multi-Schicht Aktuator mit Kupfer-Innenelektroden von EPCOS AG, bestehend aus 2% Nd-dotiertes Blei-Zirkonat-Titanat.

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Trennen

Die Aktuator-Stacks wurden zuerst mittels einer Secotom-10 Trennmaschine [Struers] in kleinere Stücke geschnitten. Dabei wurden folgende Parameter verwendet.

Abstand: 0,7-1,2 mm

Trennscheibe: Silizium-Karbid, 10S15

Drehzahl: 3000 1/min

Vorschub: 0,015 mm/s

In Abb. 3.2 wird das Schema der Probenvorbereitung gezeigt. Zuerst wurden die Deckplatten, welche als Endstück aufgebracht worden waren und keine Innenelektroden enthalten, abgeschnitten (Abb. 3.2/a). Danach wurde das übrige Stück in kleinere Teile geschnitten. Aus diesen, ungefähr würfelförmigen, Stücken wurden im nächsten Schritt senkrecht auf die erste Richtung ca. 1 mm dicke Schnitte gefertigt. Die so entstehenden Proben werden „Mikroproben“ genannt (siehe Abb. 3.2/b).

Um mehrere Elektroden parallel kontaktieren zu können, mussten die Aktuatoren schräg angeschnitten werden. Diese Proben werden im Folgenden „Mikro-Makro Proben“ genannt (Abb. 3.2/c).

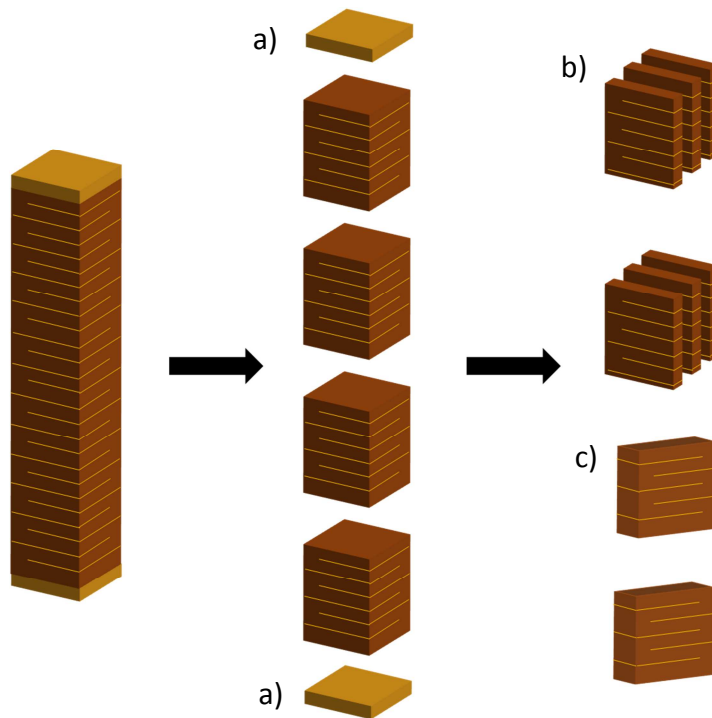


Abb. 3.2: Schema der Verarbeitung eines Multischicht-Aktuators: a) Abtrennen der Deckplatten (ohne Innenelektroden) b) Herstellung von Mikroproben c) Herstellung von Mikro-Makro Proben.

### 3.2.2 Polieren

Die geschnittenen Proben wurden mit Wachs fixiert und in drei Schritten mit einer TegraPol-31 [Struers] Poliermaschine mit Celluloseacetat Scheiben (MD-Allegro 5 min, MD-Largo 5 min, MD-Nap 7,5min [Struers]) und Diamantsuspension beidseitig poliert. Die polierten Proben wurden danach in zwei Schritten in Ultraschallbad gereinigt, die Lösungsmittel waren Aceton und Ethanol. Die Größen der fertiggestellten Proben wurden mittels Mikrometerschraube mit 0,01 mm Genauigkeit gemessen. Die Abmessungen sind im Anhang in Tab. 8.1 gegeben.

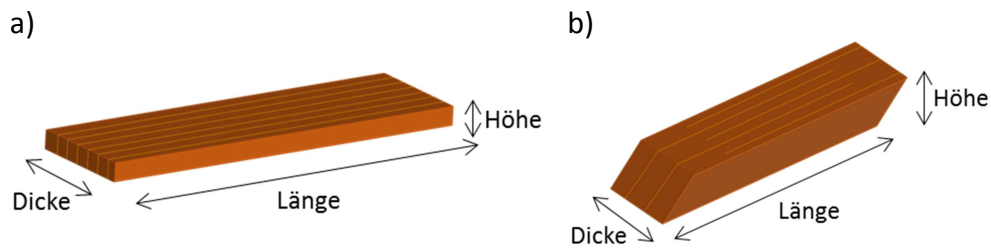


Abb. 3.3: a) Mikroprobe b) Mikro-Makro Probe mit Probengrößen.

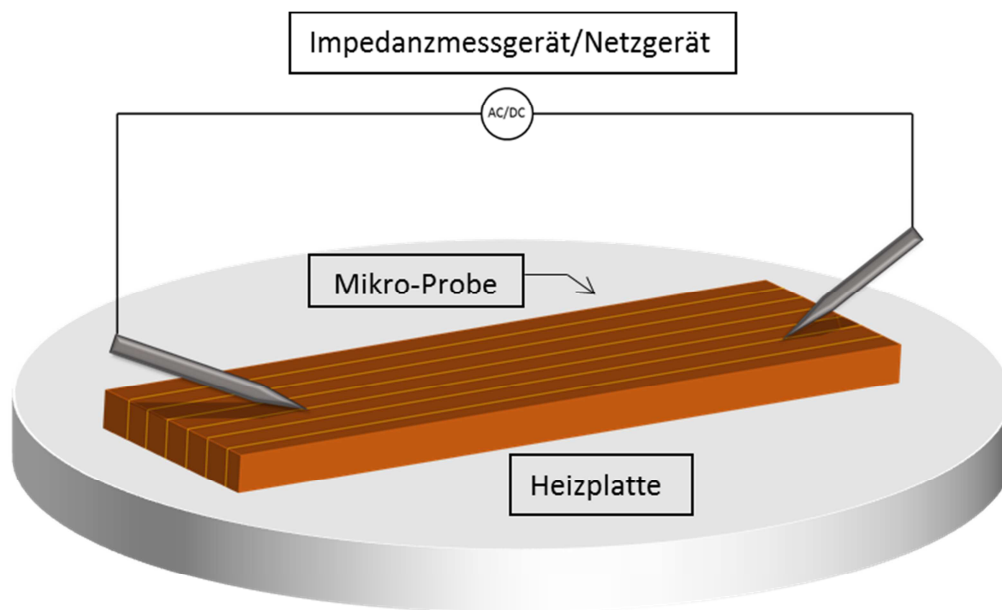
## 3.3 Messsysteme

Entsprechend den verschiedenen Probengeometrien und Elektrodenstrukturen, wurden für die Experimente verschiedene Messstände eingesetzt.

### 3.3.1 Mikromessstand

Der Mikromessstand besteht aus einem nach oben offenen Widerstandsheizofen [Linkam] (Durchmesser: 3 cm), der von der unteren Seite elektrisch geheizt wird, geregelt durch einen Temperaturregler [Eurotherm]. Die Kontaktierung der Innenelektroden erfolgt mit Wolframkarbid beziehungsweise vergoldeten Wolframnadeln [Cascade MicroTec, US]. Die Nadeln sind in Mikromanipulatoren eingespannt, die zusammen mit einem optischen Mikroskop [Mitutoyo] eine genaue Positionierung ermöglichen. Als Spannungsquelle zu den Polarisierungsexperimenten wurde ein *HCN35M* Netzgerät [FuG] verwendet, der Strom wurde mit einem *Keithley 2000* Digitalmultimeter [Keithley] gemessen. Die Impedanzmessungen wurden mit einem *Alpha-A high performance frequency analyser* [Novocontrol] durchgeführt, in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 100 mHz und mit einer Spannung von 100 mV. Die Messdaten der DC-Strommessungen und der

Impedanzmessungen wurden mit dem Software JavaLab (Version 1.121.07.2011) verarbeitet. Alle Messungen erfolgten in Umgebungsluft.



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung des Mikromesstates mit kontaktierter Probe. Mit dieser Anordnung können die Proben schnell und präzise kontaktiert werden, mit einer inhomogenen Temperaturverteilung ist jedoch zu rechnen.

Da es sich beim Mikromesstate um einen offenen Messtate handelt und dadurch Wärmeverlust möglich ist (mit Kupferelektroden und die Kontaktnadeln verstärken die Wärmeabnahme), hat die Probe eine wesentlich niedrigere Temperatur, als die eingestellte Set-Temperatur. T.M. Huber et al. untersuchten die Auswirkungen der asymmetrischen Heizung und den Kühleffekt der Kontaktnadeln und fanden eine Temperaturdifferenz von 6 K bei 300 °C zwischen kontaktierten und nicht kontaktierten Mikroelektroden mit einem relativ großen Temperaturgradient in der Probe [34].

Eine Temperaturkorrektur erfolgte über aus Impedanzmessungen extrahierte Leitfähigkeitswerte. In dieser Arbeit werden jeweils die korrigierten Temperaturwerte benutzt (Zusammenhang siehe im Anhang, Abb. 8.1.: die Differenz beträgt bei 400 °C Set-Temperatur nur 45 °C, bei 700 °C erreicht sie schon 88 °C.

### **3.3.2 Mikro-Makro Messstand**

Der Mikro-Makro Messstand erlaubt eine homogene Temperatur auf der gesamten Probe. Die Kontaktierung ist jedoch wesentlich zeitaufwendiger, weiters kann jede Probe für nur eine Messung verwendet werden. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Eurotherm Temperaturregler. Die Probe befindet sich auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Träger, welcher mittels Quarzrohr in den Ofen eingebracht wird. Der Vorteil dieses Messstandes ist eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe. Um die genaue Temperatur der Probe zu erhalten, wurde ein Typ-K Thermoelement nah an die Probe fixiert und zu einem Keithley 2000 Digitalmultimeter angeschlossen. Die Spannungsquelle war ein *HCN35M* Netzgerät, zur Messung des Stroms wurde das Keithley 2000 verwendet. Die Impedanzmessungen wurden mit einem N4L PSM 1735 [Newtons4th] Phasensensitiv Multimeter gekoppelt einer mit Femto DHPKA-100 Verstärker [Femto] durchgeführt, der gemessene Frequenzbereich war 1 MHz - 100 mHz, die angelegte Spannung 100 mV. Die Verarbeitung der Messdaten der DC-Strom- und Impedanzmessungen erfolgte mittels Software Javalab (Version 0.999).



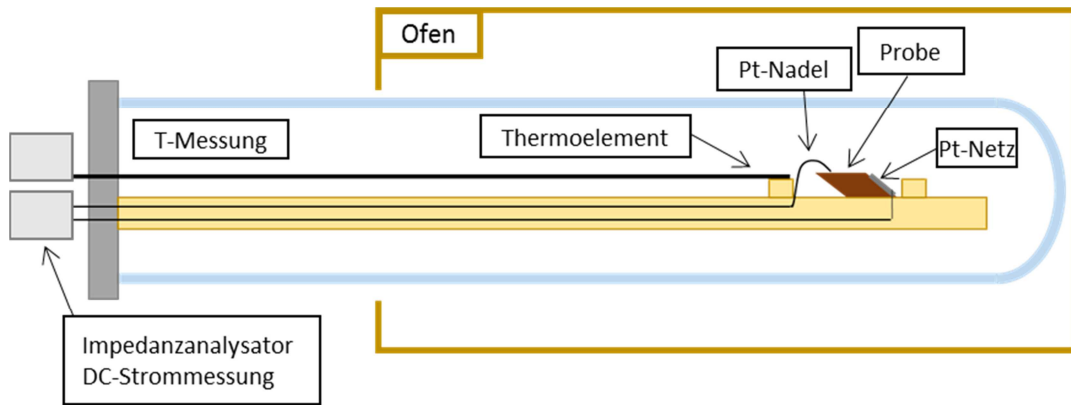


Abb. 3.5: Aufbau des Mikro-Makro Messtandes. Die Probe befindet sich in einem geschlossenen und geschirmten Quarzglasrohr. Die genaue Probentemperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Die Abb. 3.6 zeigt schematisch die Durchführung der Kontaktierung einer Mikro-Makro Probe. An einem Ende der Probe wurden mit Pt-Paste und einem Pt-Netz alle Innenelektroden kontaktiert, während am anderen Ende nur eine (gegebenenfalls zwei) Innenelektrode mit Pt-Paste und Pt-Nadel kontaktiert wurde. Damit werden 2-4 Schichten parallel polarisiert.

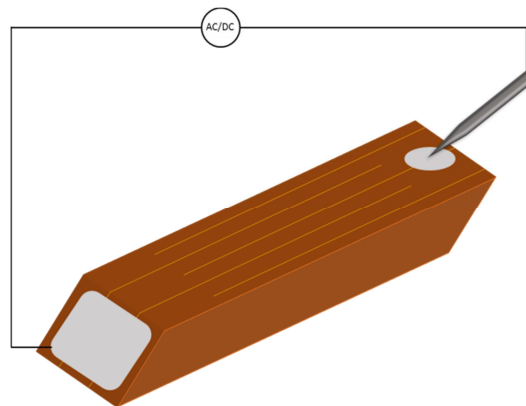


Abb. 3.6: Kontaktierung einer Mikro-Makro Probe. Pt-Netz und Pt-Nadel wurden verwendet, für den besseren Kontakt mit Pt-Paste eingeschmiert. Im Gegensatz zu Mikroproben werden so 2-4 Schichten parallel polarisiert.

### 3.3.3 Makromesstand

Der Makromesstand wurde zu makroskopischer Polarisation einer Deckplatte verwendet. Der äußere Aufbau und die verwendeten Geräte entsprachen dem Mikro-Makro Messtand. Die Deckplatte wurde an zwei gegenüberliegenden Rändern mit Pt-Paste gepinselt und zwischen Pt-Folien eingespannt.

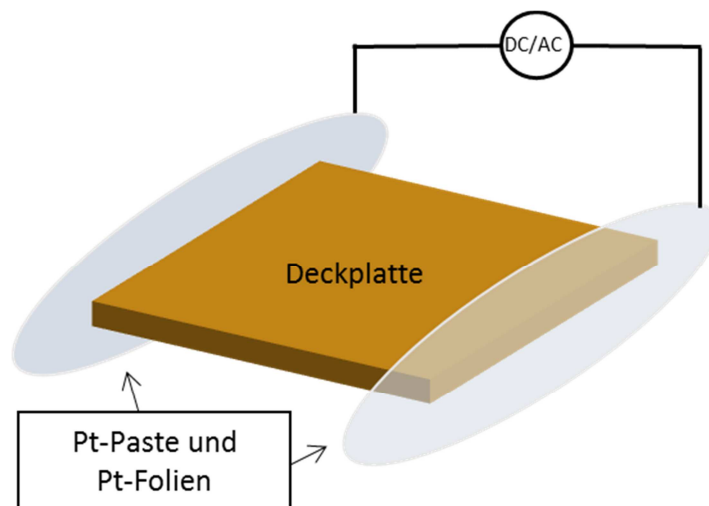


Abb. 3.7: Kontaktierung einer Deckplatte am Makromesstand  
Die Deckplatte ist mit Pt-Paste und Pt-Folien kontaktiert.

### 3.3.4 Lithographie

Zur Messung lokaler Leitfähigkeitsänderungen wurden Pt-Mikroelektroden an PZT Deckplatten appliziert.

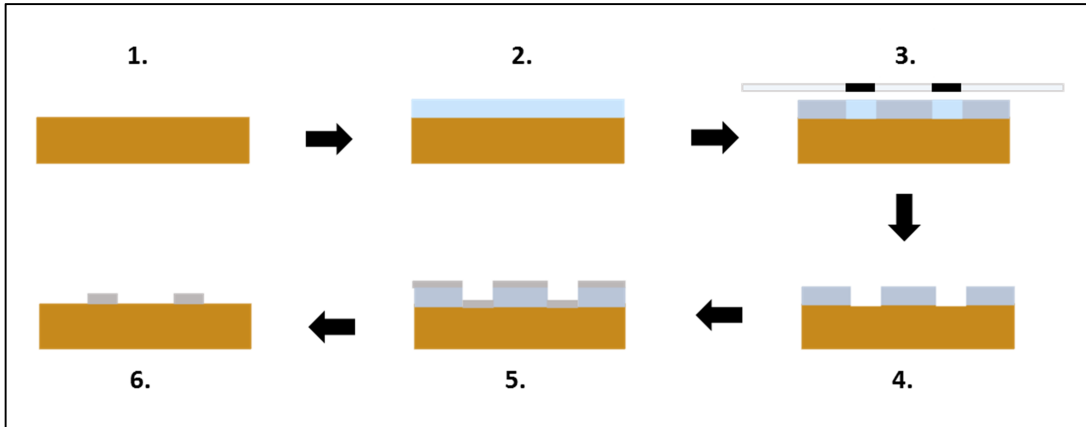


Abb. 3.8 : Schema der Lithographie. Die dünne Photolackschicht härtet durch UV-Licht aus. Die von der Maske geschützten Teile sind leicht aufzulösen, und auf diesen Stellen wird eine Platinschicht durch Sputtern auf die Probe aufgetragen.

1. Die in mehreren Schritten polierte Probe wird sorgfältig mit Ethanol gereinigt und auf den Spin-coater gestellt. Die Probe wird von Vakuum in zentraler Position festgehalten.
2. Auf die Probe wird am Anfang des Spin-coatings 100  $\mu$ l Photolack aufgetragen, danach dreht sich die Probe mit 100 rps 20 s lang und es entsteht eine dünne Lackschicht. Der Film trocknet für 2 min bei 100 °C auf einer Heizplatte.
3. Unter einem Lichtmikroskop wird über die Probe eine Maske positioniert und von oben wird die Probe mit UV-Licht 40 s lang belichtet. Dadurch härtet der Lack an den belichteten Stellen aus.
4. Die Probe wird in einer Entwicklerlösung 30-40 s lang gehalten, um die nicht ausgehärtete Schicht aufzulösen. Die Probe wird kurz in Wasser hineingelegt und damit wird der Entwicklungsvorgang abgebrochen. Die zurückbleibende Lackschicht bildet einen negativen Abdruck von der herzustellenden Elektrodenstruktur.

5. Im fünften Schritt wird bei 5 Pa Druck in Argonatmosphäre eine 200 nm Pt-Schicht auf die Probe gesputtert.
6. Die überflüssige Pt-Schicht mit dem darunter liegenden Lack ist mit Aceton in einem Ultraschallbad zu entfernen. Am Ende des Vorganges bleibt die erwünschte Elektrodenstruktur zurück.

## **3.4 Messprozedur**

### **3.4.1 Degradation und Relaxation**

Unter Degradation versteht man die Veränderung der elektronischen Eigenschaften der PZT-Schicht, vor allem die Verringerung des Widerstandes. Zu Degradationsexperimenten wurden die Kupferinnenelektroden oder die lithographierten Pt-Elektroden kontaktiert. Nachdem die Temperatur den eingestellten Wert erreichte, wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen, um den Kontakt zu kontrollieren und den Anfangszustand der Probe festzustellen. Nach der Kontaktierung wurde Gleichspannung angelegt (50-200 V) und mit Strommessung wurde der Polarisationsvorgang verfolgt. Während der Polarisation wurde die Spannung mit 20-30 min Intervallen kurz unterbrochen, und ein Impedanzspektrum aufgenommen, um die elektrochemischen Änderungen in der Probe zu verfolgen. Die Polarisation wurde kurz vor dem erwarteten Durchbruch (diese Phase ist an Fluktuation in der Strommessung erkennbar) beendet.

Nach der Polarisation - immer noch bei derselben, oder bei einer um 20-60 °C höheren Temperatur - wurden Impedanzspektren mit 60-120 s Intervallen von der degradierten Schicht aufgenommen und damit das Relaxationsverhalten (Ionenbewegung nach Feldbelastung) des PZT untersucht. Während der Polarisation- und der Relaxationsphase war aufgrund der schnellen Oxidation der Kupferelektroden oft eine neue Kontaktierung notwendig (im Impedanzspektrum ist dieses Phänomen als steigender Vorwiderstand zu beobachten).

## 3.5 PZT-Dünnschichten

Zur Untersuchung der feldinduzierten (Kat)Ionenbewegung wurden außer der Impedanzspektroskopie PZT-Dünnschichten synthetisiert und verwendet. Da in der Literatur bereits zahlreiche gut funktionierende Synthesevariationen vorhanden sind [35-38], wurde zur Herstellung von einer PZT-Schicht ein spezielles Sol-Gel Verfahren ausgewählt. Die PZT-Präkursorlösung wurde in mehreren Schritten auf ein geeignetes Substrat aufgespinnt und kalziniert.

Der komplette Prozess ist in Abb. 3.9 zusammengefasst:



Abb. 3.9: Übersicht der Herstellung und Analyse der PZT-Schicht. Die mit organischer Synthese hergestellte PZT-Präkursorlösung wurde auf ein Substrat aufgetragen, danach kalziniert. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt.

### 3.5.1 Synthese von PZT-Präkursorlösung I.

Die erste Synthese wurde anhand der Beschreibung von X.J Meng et al. durchgeführt [36], ohne wesentliche Änderungen. Die angewandten Mengen stehen in der Tab. 3.1. Der Nachteil dieser Synthese ist die verwendete Zirkoniumquelle, sie enthält über 30%  $ZrO_2$  als Verunreinigung, welche ohne Reaktion in der Mischung zurückbleibt und später als Kontamination im PZT auftritt.

Tab. 3.1: Die zur Synthese I. verwendeten Materialien, ihre physikalischen Eigenschaften mit den verwendeten Mengen.

Name	Formel	ivoriare Masse	(g/mol) Reinheit (%)	Dichte (g/cm3)	Hersteller	Molzahl [mol]	Masse [g]
Bleiacetat	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379,33	99	-	Alfa Aesar	0,04	15,32
Zirkonium-nitrat	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	429,24	67,6	-	Chemos Gmbh	0,03	12,09
Titan(IV)n-butoxid	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	340,36	99	-	Alfa Aesar	0,02	6,55
2-methoxyethanol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	76,09	100	0,965	Merck	1,45	110
Acetylaceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOCH}_3$	100,12	100	0,975	-	0,08	7,63

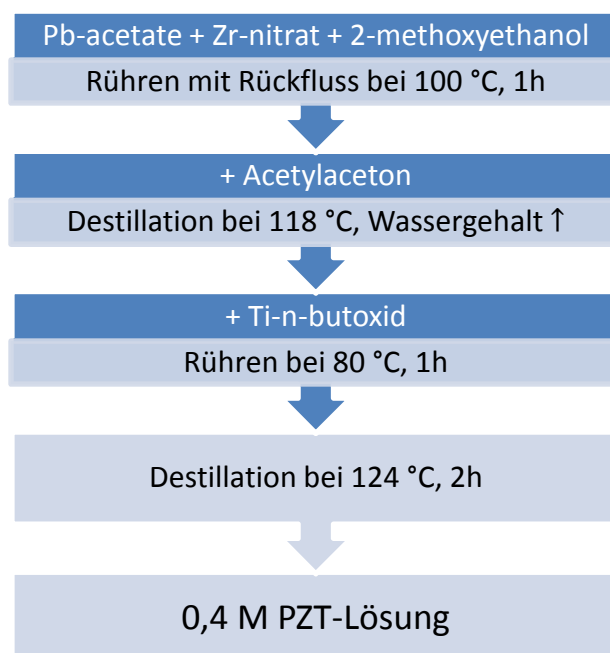


Abb. 3.10: Schema der ersten Synthese der PZT-Lösung. Die Pb- und die Zr-Quelle wurden in 2-methoxyethanol aufgelöst, nach der Zugabe von Acetylaceton wurde der Wassergehalt abdestilliert. Das Ti-butoxid wurde langsam zur Reaktionsmischung getropft, das in der Hydrolyse entstehende Butanol wurde durch Destillation entfernt.

### 3.5.2 Synthese von PZT-Präkursorlösung II.

Die zweite Synthesevariante basiert auf der Beschreibung von Baomin Xu et al. [38], wurde aber vereinfacht. Essigsäure, Ethylenglikol und Wasser wurden nicht verwendet. Der Vorteil dieses Rezeptes ist der Ersatz des Zr-nitrates durch Zr-propoxid, wodurch keine oder weniger  $ZrO_2$  Verunreinigung zu erwarten war.

Tab. 3.2: Die zur Synthese II. verwendeten Materialien, ihre physikalischen Eigenschaften mit den verwendeten Mengen

Name	Formel	ivoriare Masse (g/mol)	Reinheit (%)	Dichte (g/cm3)	Hersteller	Molzahl [mol]	Masse [g]
Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	379,33	99	-	Alfa Aesar	0,04	15,33
Zirkonium-propoxid	$Zr(OC_3H_7)_4$	327,57	70	-	Aldrich	0,03	9,83
Titan(IV)n-butoxid	$Ti(OC_4H_9)_4$	340,36	99	-	Alfa Aesar	0,02	6,53
2-methoxy-ethanol	$HO(CH_2)_2OCH_3$	76,09	100	0,965	Merck	1,45	110

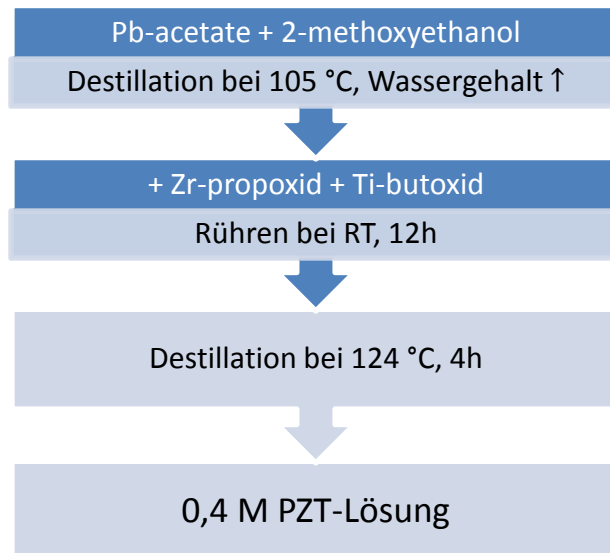


Abb. 3.11: Schema der zweiten Synthese der PZT-Lösung. Anstelle von Zr-nitrat wurde Zr-propoxid verwendet. Das Produkt war eine dunkelgelbe, viskose PZT-Lösung.

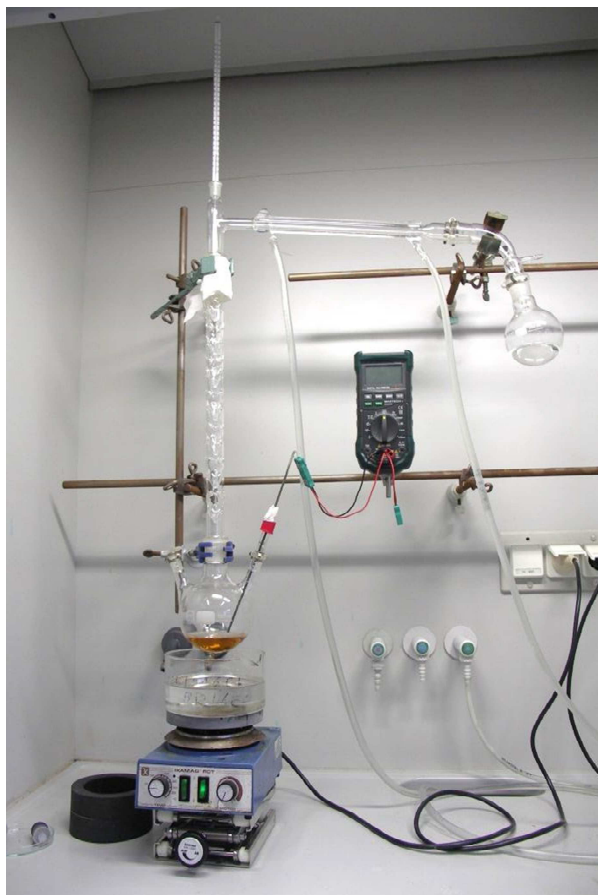


Abb. 3.12: Die Reaktionsapparatur: Magnetrührer mit Silikonölbad, Dreihals-Kolben mit Thermoelement und Tropfentrichter, Vigreuxskolonne, Thermometer oben zur Kopftemperaturmessung, Liebig-Kühler, Vorstoß mit Öffnung, Vorlage.



### 3.5.3 Auftragen der PZT-Schichten und Kalzinierung

Als Substrat wurden verschiedene Einkristalle ausprobiert, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> [CrysTec] mit (100) Orientierung und einer Größe von 10x10x0,5 mm. Die ideale Wahl war das SrTiO<sub>3</sub> mit ähnlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten (Tab. 3.3) und gleicher Kristallstruktur (Perowskit) wie das PZT, dadurch entstand später, während der Kalzinierung eine nahezu rissfreie PZT-Schicht.

Tab. 3.3: Wärmeausdehnungskoeffizienten des PZT und der verwendeten Substrate nach Angabe des Herstellers (außer PZT) [39].

Material	Wärmeausdehnungskoeffizient [K <sup>-1</sup> ]
Pb(Zr <sub>0,48</sub> Ti <sub>0,52</sub> )O <sub>3</sub>	9 · 10 <sup>-6</sup> (bei 550 °C, [40])
SrTiO <sub>3</sub>	9 · 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3 · 10 <sup>-6</sup>
MgO	14 · 10 <sup>-6</sup>

Die PZT-Lösung wurde mit einer Pipette auf das Substrat aufgetragen, danach wurde die Probe 20 s lang mit einer Drehzahl von 400 rpm spin-coated. Die Schicht wurde auf einer Heizplatte 5 min lang bei 155 °C getrocknet und Reaktionsbeiprodukte (Alkohole) verdampft. Der Auftragen-Trocknen Zyklus wurde 4-10-mal wiederholt, abhängig von der Probe.

Die mit der ersten Synthese hergestellten Proben wurden mit dem folgenden (Abb. 3.13) Temperaturprogramm kalzinieren [35]. Die ermäßigte Aufheiz- und Abkühlrate ergab eine fast rissfreie PZT-Schicht.

$$20\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} (2\text{ h}) \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 600\text{ }^{\circ}\text{C} (3\text{ h}) \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} \\ \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 850\text{ }^{\circ}\text{C} (4\text{ h}) \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 20\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Abb. 3.13: Temperaturprogramm I zur Kalzinierung. Bei 300 °C verdampfen die flüssigen organischen Komponenten, bei höherer Temperatur bilden sich PZT-Kristalle.

$$20\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 600\text{ }^{\circ}\text{C} (6\text{ min}) \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 700\text{ }^{\circ}\text{C} (1\text{ h}) \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 20\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Abb. 3.14: Zur zweiten Synthese gehöriges Temperaturprogramm. Trotz der kurzen Kalzinierung entstand reines, kristallines PZT.

### 3.5.4 Polarisation

Auf die PZT-Dünnschicht wurde mittels Lithographie eine Pt-Kreiselektrode (Durchmesser: 5 mm) aufgetragen, als Gegenelektrode wurde Pt-Paste auf das SrTiO<sub>3</sub> Substrat gepinselt. Nach der Kontaktierung wurde eine 10 V Gleichspannung angelegt, die Kreiselektrode wurde als Kathode geschaltet. Dadurch war es zu erwarten, dass die Sr<sup>2+</sup>-Ionen in Richtung Kathode wandern können, während sie die im PZT entstehenden Bleileerstellen erfüllen.

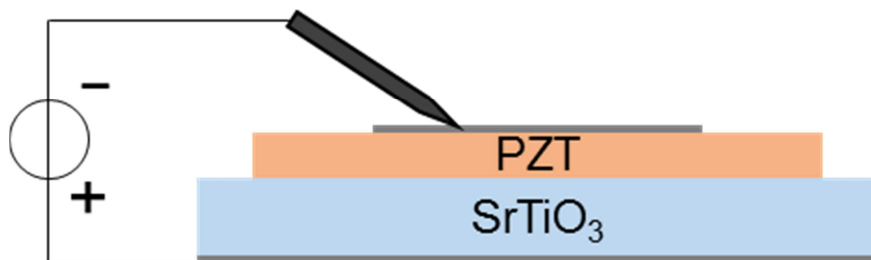


Abb. 3.15: Elektrodenanordnung zur Polarisation der SrTiO<sub>3</sub>-PZT Schichten: oben lithographierte Kreiselektrode (Kathode), unten gepinselte Gegenelektrode (Anode).

# 4. Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Degradation und Relaxation

Wird an die Kupferinnenelektroden Gleichspannung angelegt, entsteht ein relativ hohes elektrisches Feld zwischen den Elektroden. Die Messung erfolgt potentiostatisch und der korrespondierende Strom wird gemessen. Um die Messungen mit verschiedenen Probengeometrien vergleichen zu können, wird der spezifische Widerstand bzw. dessen Kehrwert, die spezifische Leitfähigkeit verwendet (Gl. (4.1)).

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \quad (4.1)$$

Tab. 4.1: Feldstärke bei verschiedenen Spannungen, falls die Schichtdicke zwischen den Elektroden 70 µm ist (der Abstand gilt für Mikroproben und Mikro-Makro Proben).

Spannung [V]	Feldstärke [kV/cm]
100	14,3
200	28,5

Ein typischer Stromverlauf während der Degradation wird in Abb. 4.1 gezeigt. Der Verlauf der Kurve sieht bei 100-200 V zwischen 350 und 390 °C ähnlich aus, die konkreten Werte hängen von den genauen Messparametern ab. Ein Degradationsvorgang in verschiedene Phasen aufgeteilt werden.

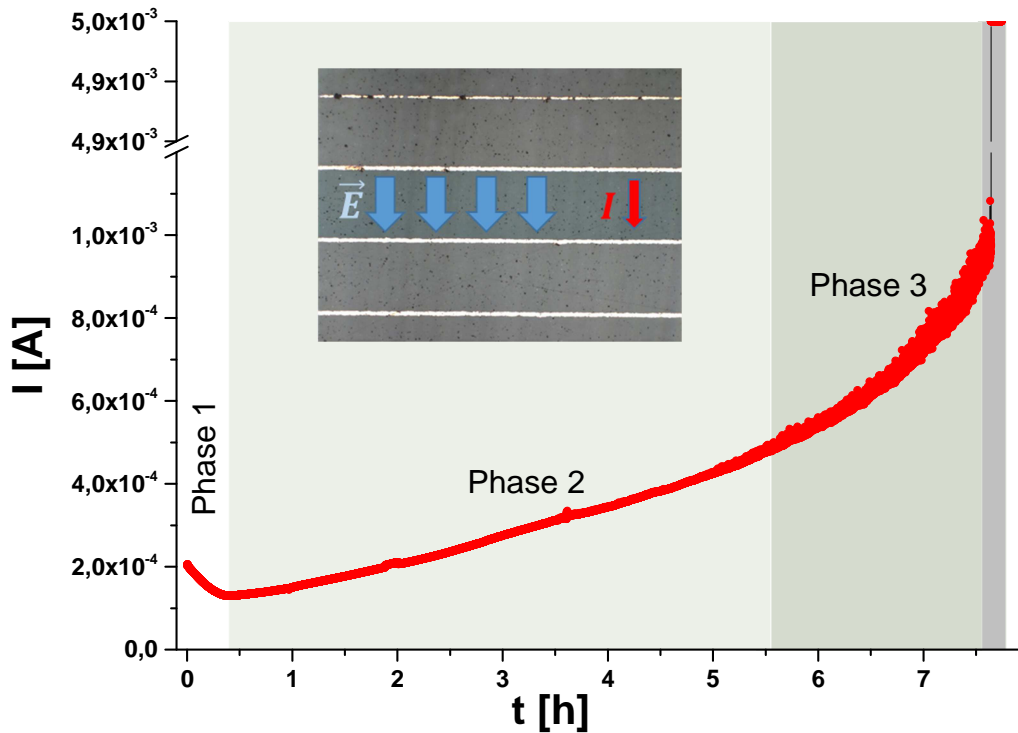


Abb. 4.1: Durch die PZT-Schicht fließender DC-Strom während eines Degradationsexperimentes bei 340 °C und 100 V (die Y-Achse ist unterbrochen). Nach einer kurzen Abnahme an Strom erreicht die Kurve ein globales Minimum und steigt kontinuierlich an. Absolutwerte von Zeit und Strom sind stark Temperatur- und Spannungsabhängig. In der kleinen Abbildung wird das Feld (blau) und der Strom (rot) zwischen den Cu-Innenelektroden gezeigt.

#### Phase 1: Stöchiometrie Polarisierung [12, 41, 42]

Am Anfang der Polarisierung ist die Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten, nachdem die Leitfähigkeit ein Minimum erreicht, steigt sie kontinuierlich bis zum elektrischen Durchbruch. Die Anfangsphase der Leitfähigkeitsabnahme wird mit der Sauerstoffleerstellenbewegung in Zusammenhang gebracht: die in PZT vorhandenen Sauerstoffleerstellen wandern in Richtung Kathode und reichern sich dort an. Kontinuierliche Messungen an einer Probe zeigen immer schwächere Stöchiometrie Polarisierungen aufgrund verschiedener Langzeiteffekte (Erstequilibration) [14]. Falls die Proben in Sauerstoff oder Luft über 400 °C equilibriert werden, füllen sich die Sauerstoffleerstellen mit

Sauerstoff aus, was zu höherer Lochkonzentration und besserer Leitfähigkeit führt.

### Phase 2

Während dieser Phase findet vermutlich ein Umsortierungsvorgang im Bleileerstellenhaushalt statt, welcher die Probe in unterschiedliche Dotierungszonen aufteilt. Auf dieser Phase liegt der Fokus dieser Arbeit.

### Phase 3 und 4: Fluktuationsphase mit anschließendem Durchbruch

Das Elektrodenmaterial bildet Ausscheidungen bevorzugt an den Korngrenzen [31]. Die so entstehenden gut leitenden Pfade bestehen aus Cu bzw. CuO. Das ist der Punkt, an dem die Kupferausscheidungen bereits eine Durchgangsverbindung zwischen Anode und Kathode bilden. Die Zeit, die eine Probe bis zum Durchbruch aushält, ändert sich stochastisch. Die höhere Temperatur und das stärkere elektrische Feld führen allerdings zu einem schnelleren Durchbruch.

#### **4.1.1 Impedanzmessungen vor und während der Polarisation**

Vor der DC-Messung wurden Impedanzspektren bei der gegebenen Temperatur aufgenommen. Die Impedanzspektren bestehen im nicht degradierten Zustand bei dem untersuchten Temperaturbereich (350-450 °C) aus einem nahezu idealen Halbkreis, der mit einem RC-Element gut gefittet werden kann (siehe Abb. 4.3 für Zeitpunkt 1, die I-t-Kurve in Abb. 4.2).

Zur Modellierung wurde statt eines idealen Kondensators ein constant phase element (CPE) mit Impedanz

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T \cdot (i\omega)^P}$$

verwendet. Aus den Parametern T, P und dem Parallelwiderstand R wurde über die Formel die Kapazität berechnet ( $T=Q^P$ ):

$$C = \frac{1}{(R^{1-P} \cdot Q)^{\frac{1}{P}}}$$

CPEs beschreiben Inhomogenität im Material besser als ideale Kondensatoren. Die Oxidation der Kupferelektroden erhöht den Kontaktwiderstand, weswegen ein seriell geschalteter Widerstand ( $R_{CuO}$ ) im Modell notwendig ist.

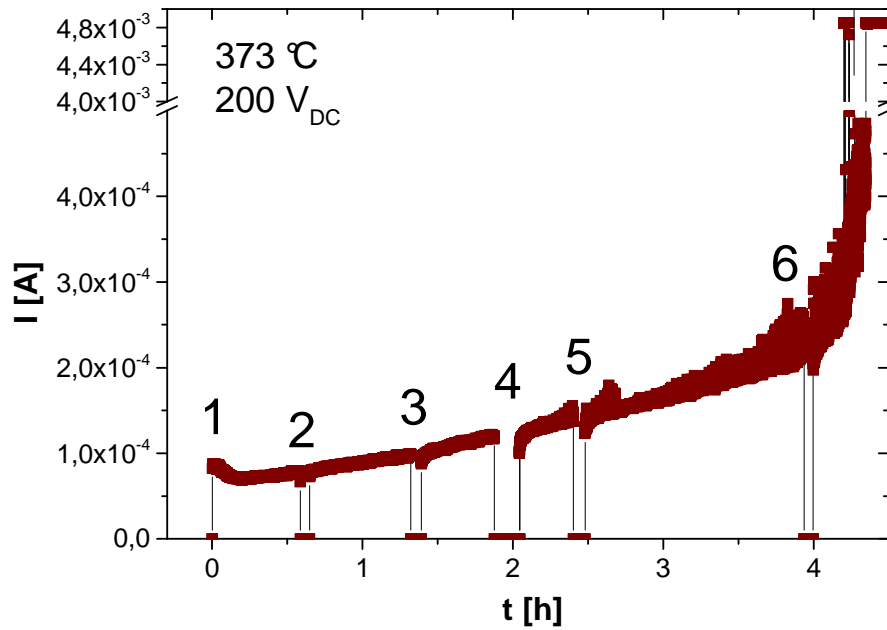


Abb. 4.2: DC-Strom während Langzeit-Feldstress. Die Zahlen markieren die Stellen, wo die DC-Spannung ausgeschaltet und ein Impedanzspektrum aufgenommen wurde (die entsprechenden Spektren siehe in Abb. 4.3.).

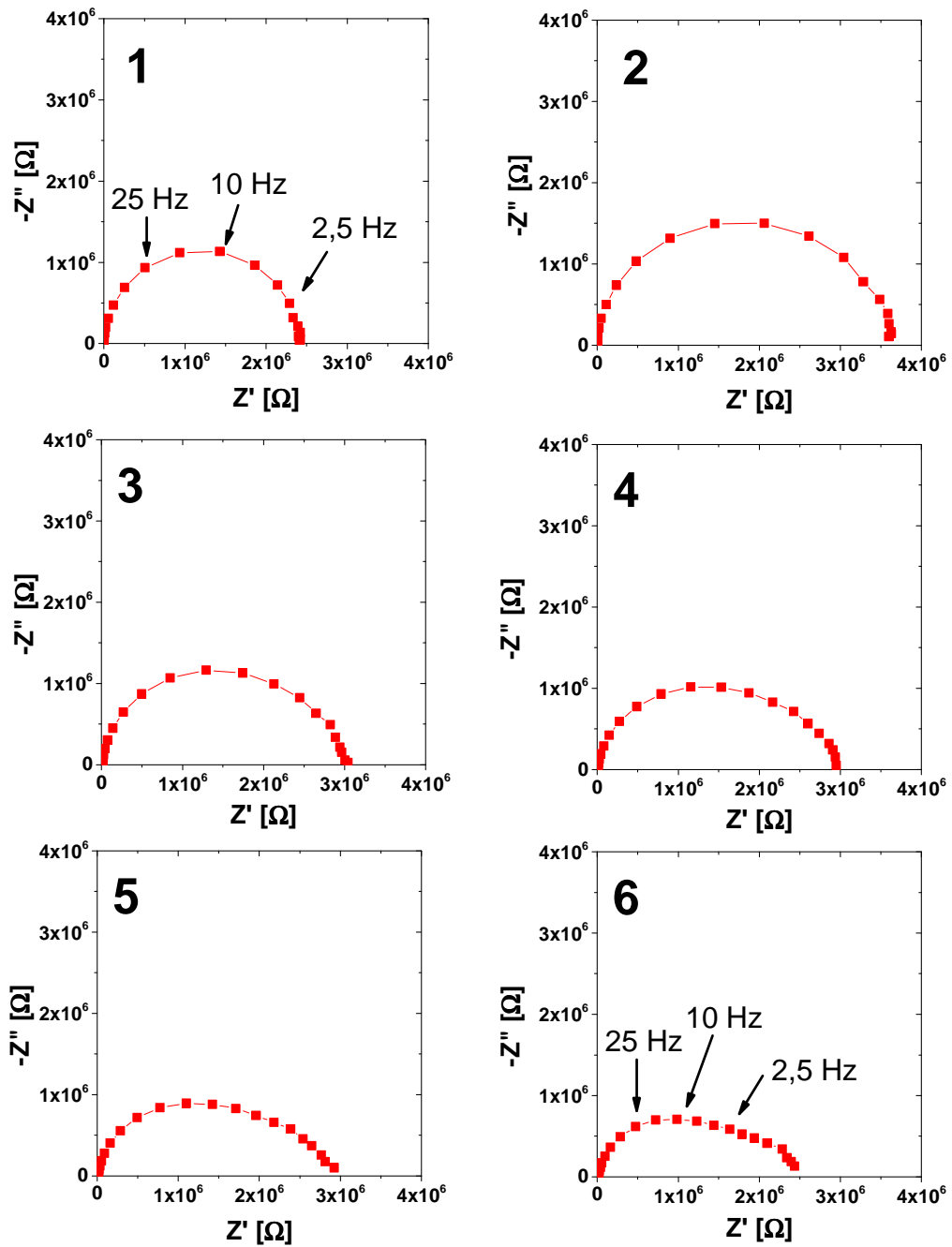


Abb. 4.3: Impedanzspektren zu verschiedenen Zeitpunkten (1-6) der I-t-Kennlinie in Abb. 4.2. Der zu Beginn noch ideale Halbkreis (Nr.1) wird mit der Zeit stark gedrückt und eine Trennung in zwei Halbkreise ist zu beobachten (Nr.4-6). Das Verhältnis der Kapazitäten beträgt etwa 1:10.

Das ideale Verhalten der Impedanzantwort zu  $t = 0$  (Abb. 4.3, Spektrum Nr. 1.) ändert sich mit fortlaufender Degradation. Die Widerstandsabnahme ab Spektrum 3 entspricht der aufgenommenen Stromkurve. Der ideale Halbkreis

wird zuerst gedrückt und zeigt bei längerer Degradation eine Trennung in zwei Halbkreise mit Kapazitäten im Verhältnis 1:10.

Ähnliche Effekte im Impedanzverhalten nach Langzeit-DC-Stress wurden ebenfalls in der Arbeit von H. Ossmer [43] beobachtet. In einer ersten Interpretation wurden die Kapazitätsverhältnisse der Schichtdicke zugeordnet.

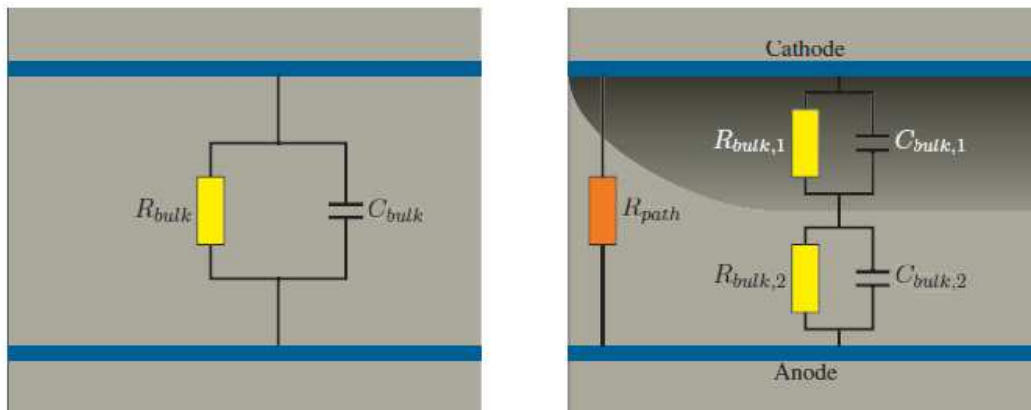


Abb. 4.4: Von H. Oßmer vorgeschlagenes Equivalent Circuit Modell für eine nicht degradierte (links) und eine degradierte (rechts) PZT-Schicht [43]. Der schwarze Bereich zeigt die „kathodische Schicht“, wo sich die  $V_0^*$  durch die Polarisation sammeln und eine dunklere Farbe verursachen.  $R_{path}$  bezeichnet den Widerstand der nicht degradierten Schicht.

Neue Erkenntnisse bezüglich der hohen Ionenleitfähigkeit an Korngrenzen und korrespondierende Raumladungszonen [44, 45] ordnen diese kapazitive Effekte der Raumladungszone, dessen Dicke ungefähr 100 nm-Bereich ist, zu. Da die durchschnittliche Korngröße 1,3  $\mu\text{m}$  beträgt und die Raumladungszone auf beiden Seiten angesiedelt ist, ist ein Faktor von 8 bis 10 in der Kapazität hier ebenfalls sehr wahrscheinlich. Dieses Modell wird weiters von Sauerstofftracermessungen in Cu-PZT unterstützt, indem hohe Korngrenzenleitfähigkeit während DC-Stress gefunden wurde [46].



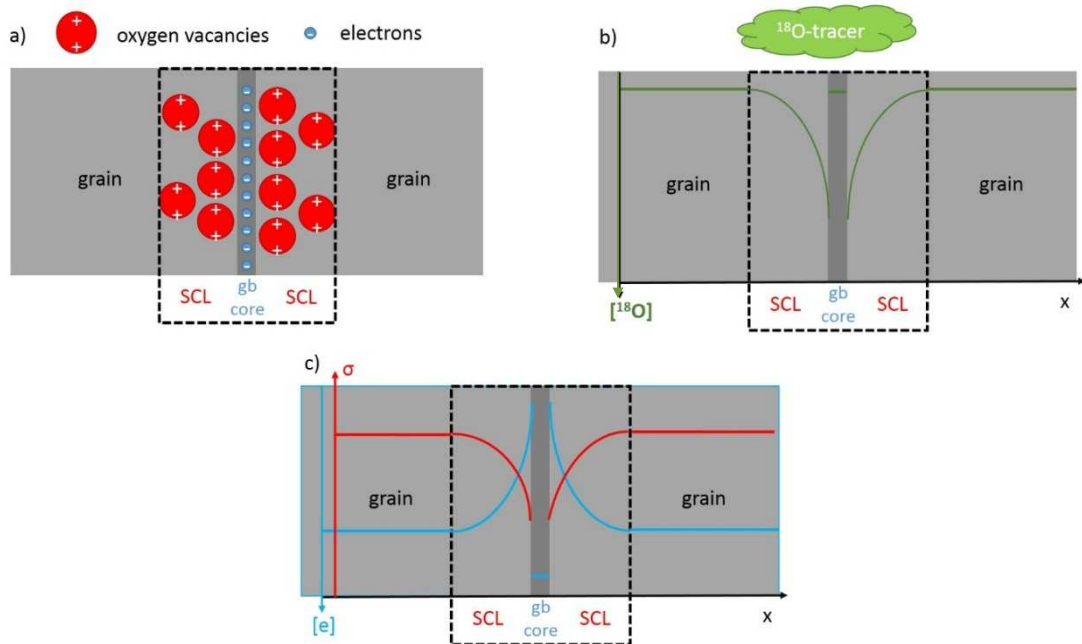


Abb. 4.5: a) SCL Modell mit negativ geladener Korngrenze als Folge der höheren  $V_{\text{O}}$  Konzentration in der Raumladungzone.

b)  $^{18}\text{O}$ -Tracer Messung zur Untersuchung der O-Leitfähigkeit an Korngrenzen.

c) Mögliche Ursache für Splitting der Impedanzspektren: Im Kern der Korngrenze höhere  $e^-$  Konzentration in der Raumladung dagegen  $e^-$ -Verarmung und geringere Leitfähigkeit.

Das Modell in Abb. 4.5 würde sowohl Impedanz als auch Tracer Resultate in diesen Proben erklären.

### Equivalent Circuit Modelle zum Fitting

Die Abb. 4.6/b enthält die zu Impedanzspektrum Abb. 4.3/Nr.1 gehörigen Parameter, die mit der Software Zview bestimmt wurden. Als Equivalent Circuit Modell wurde zu diesem, nicht degradiertem Zustand folgende die Schaltung in Abb. 4.6/a verwendet:

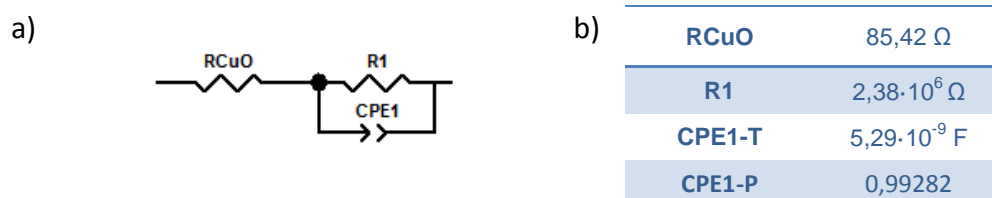
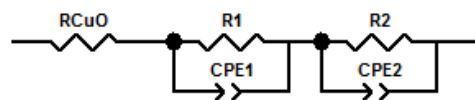


Abb. 4.6: Equivalent Circuit Modell für nicht degradiertes PZT: Vorwiderstand seriell geschaltet mit einem R-CPE-Glied.

Der Kontaktwiderstand,  $R_{CuO}$  entspricht der Verschiebung des Spektrums in X-Richtung.  $R_1$  ist der Realteil der Impedanz (DC-Widerstand). Zum Constant Phase Element gehören zwei Parameter, CPE-T und CPE-P. CPE-P  $\approx 1$  entspricht beinah einem idealen Kondensator.

Nach der Trennung der Halbkreise wurden die Impedanzspektren mit der Schaltung in Abb. 4.7/a modelliert:

a)



b)

$R_{CuO}$	13433 $\Omega$
$R_1$	$1,45 \cdot 10^6 \Omega$
CPE1-T	$1,16 \cdot 10^{-7} F$
CPE1-P	0,738
$R_2$	$1,02 \cdot 10^6 \Omega$
CPE2-T	$9,86 \cdot 10^6 F$
CPE2-P	0,971

Abb. 4.7: Bei getrennten Halbkreisen (Abb. 4.3/Nr.6) zum Fitting verwendetes Equivalent Circuit Modell: seriell geschaltet ein Vorwiderstand mit zwei R-CPE Glieder.

#### 4.1.2 Langzeit Feld-Stress und Impedanzspektren

Während der Polarisation wurde die Spannung in 15-20 Minuten Intervallen unterbrochen, um ein Impedanzspektrum aufzunehmen. Dadurch ist es möglich, den Zustand der Probe während des DC-Stresses zu analysieren. Abb. 4.9 zeigt eine  $I(t)$ -Kurve die dazugehörigen Impedanzspektren sind in Abb. 4.9 zu sehen. Der schwarze, größte Halbkreis entspricht dem nicht degradierten Zustand ( $t=0$ ). Hier wurden 4 h polarisiert, da längerer DC-Stress zum Durchbruch führt. Die Zeitabhängigkeiten von Widerständen und Kapazitäten gemäß Ersatzschaltbildanalyse sind ebenfalls gezeigt.

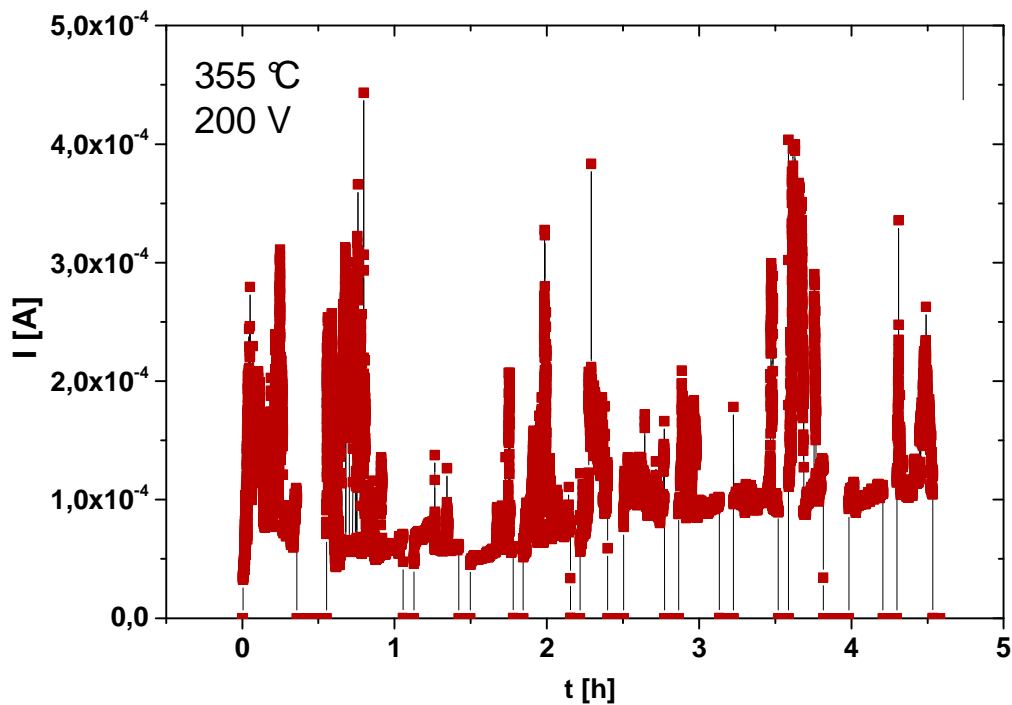


Abb. 4.8: DC-Stromkurve während Polarisation bei 200 V, 355 °C. Die Polarisation wurde regelmäßig unterbrochen um ein Impedanzspektrum aufzunehmen. Die gemessenen Impedanzspektren sind in Abb. 4.9 zu sehen.

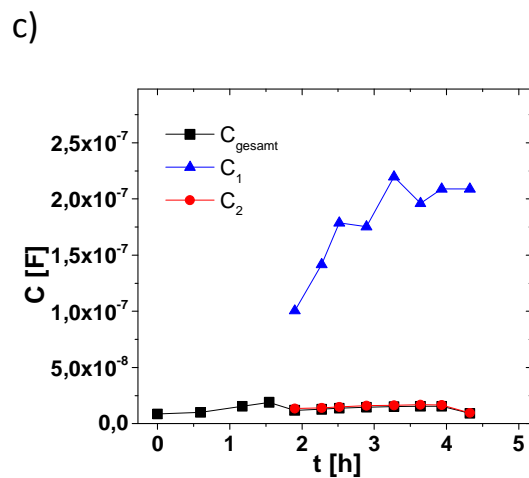
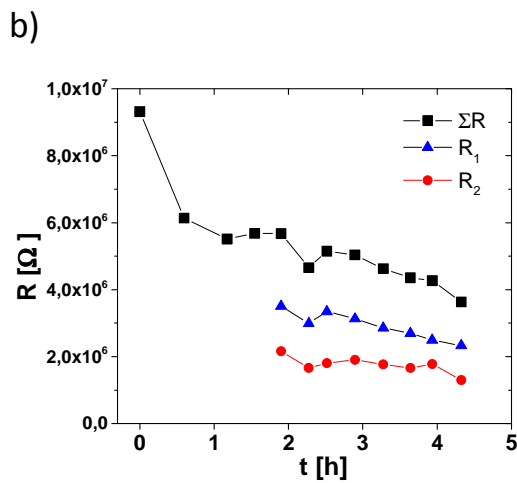
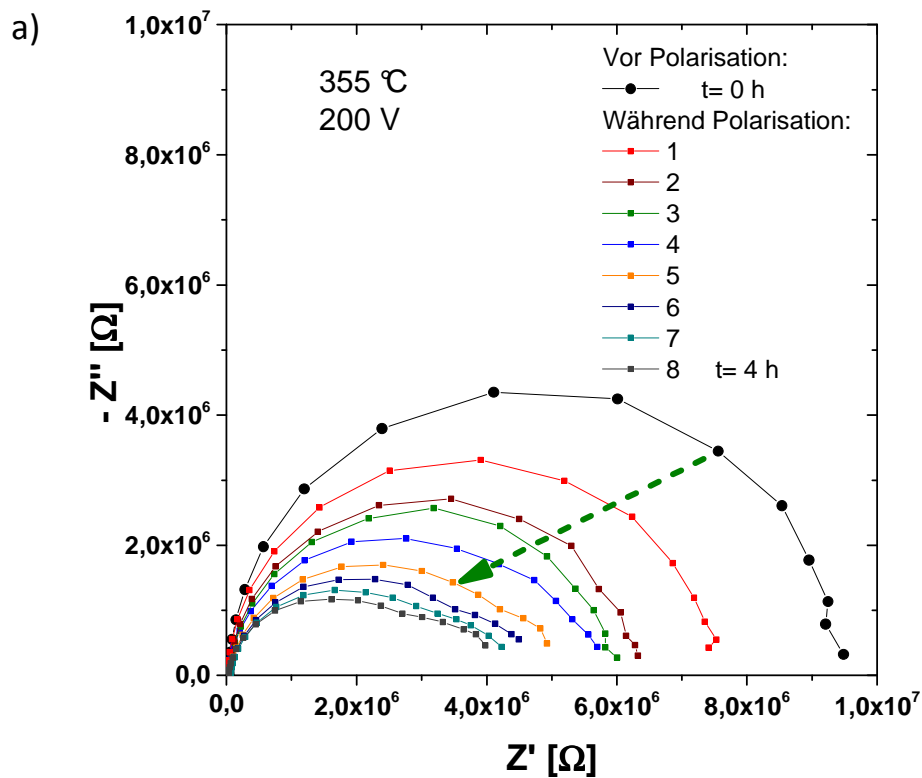


Abb. 4.9: a) Impedanzspektren aufgenommen vor und während der Polarisation. (I-t-Kurve in Abb. 4.8) Eine allmähliche Abnahme des Widerstandes ist zu beobachten, während die Spektren zuerst „gedrückt“ werden, danach splitten sie in zwei überlappende Halbkreise auf.

b) Abnehmende Widerstand während der Polarisation. Ab 2 Stunden sind die Impedanzspektren mit zwei R-CPE zu fitten, daraus stammen R1 und R2.

c) Die zum ersten R-CPE gehörige Kapazität steigt kontinuierlich während der Polarisation, C2 und damit die Gesamtkapazität  $C_{gesamt} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$  ändern sich nicht signifikant.

### 4.1.3 Relaxation

Das Verhalten der zuvor polarisierten Keramik wurde mittels EIS weiter untersucht. Abschalten der DC-Spannung bei gleicher oder erhöhter Temperatur wurde die Impedanz zwischen den kontaktierten Innenelektroden mit einem Intervall von 3-5 Minuten gemessen. Die Probe wurde so lang gemessen, bis keine Änderungen am Impedanzspektrum mehr zu beobachten waren. Die Impedanzspektren zeigen starke Änderungen mit zunehmender Relaxationszeit. Die Trennung der beiden Halbkreise - sichtbar am Ende der Polarisationsphase – verstärkt sich während der ersten Stunden der Relaxation ( $t = 17$  h, bei  $373$  °C, Abb. 4.10/a) Nach dem Erreichen eines Widerstandmaximum laufen die zwei Halbkreise zusammen bis keine Trennung mehr ersichtlich ist ( $t = 70$  h, bei  $373$  °C, Abb. 4.10/b).

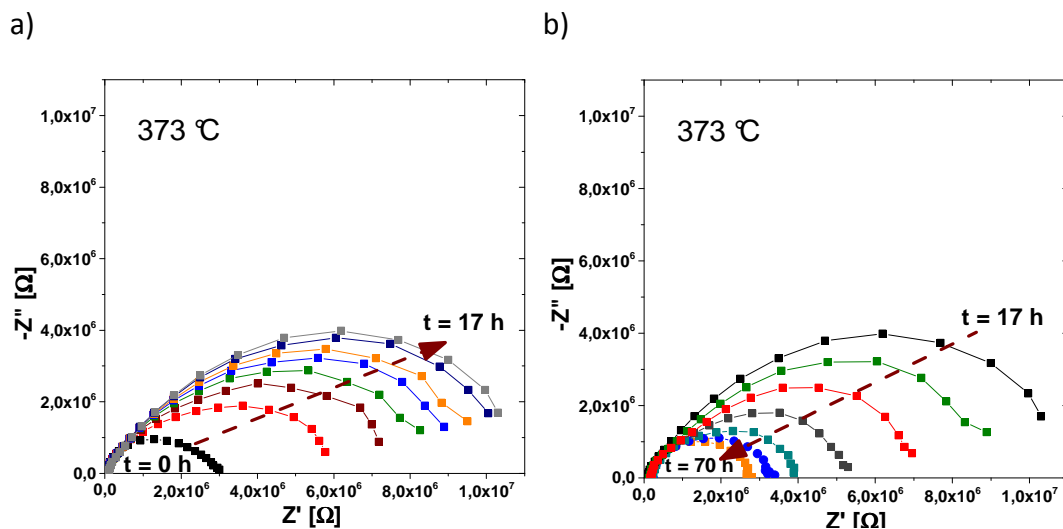


Abb. 4.10: Impedanzspektren gemessen während der Relaxation nach 4 h Polarisation mit 200 V, bei  $373$  °C a) Die Trennung der Halbkreise verstärkt sich während die Impedanz steigt. b) Nach 17 h wird das Maximum der Impedanz erreicht, und die Spektren schrumpfen bis keine Trennung mehr erkennbar ist.

Dieser experimentelle Ansatz wurde für mehrere Temperaturen durchgeführt. Abb. 4.11 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Polarisation und Relaxation. Im Regelfall sind zwei Zeitprozesse in den Relaxationsexperimenten erkennbar. Der gelbe Hintergrund zeigt Werte während der Polarisation während der grüne Hintergrund die zugehörige Relaxationsphase beschreibt.

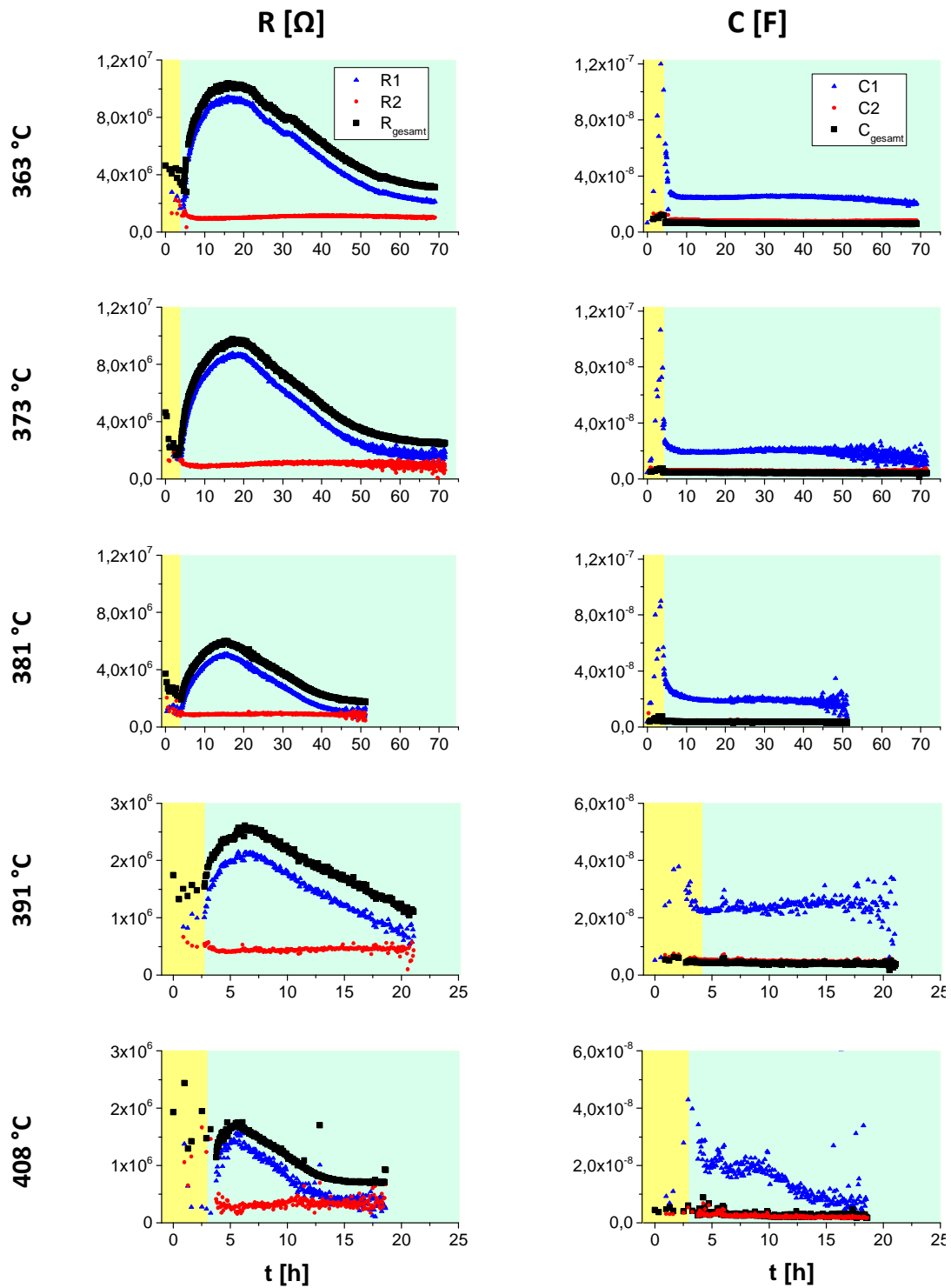


Abb. 4.11: Widerstand- und Kapazitätskurven bei verschiedenen Temperaturen (Bei 391 und 408 °C wurde die Skalierung für die bessere Übersicht verändert). Gelber und grüner Hintergrund kennzeichnen die Polarisations- und Relaxationsphasen. Bei höherer Temperaturen ist eine wesentlich schnellere Relaxation zu beobachten, während auch das Maß der Widerstandssteigerung niedriger wird.

In Abb. 4.11/1.Spalte ist der Widerstandsverlauf gegeben. Die farbigen Kurven sind durch Fitting mit zwei RC-Elementen entstanden, die schwarze Kurve ist die Summe der einzelnen Widerstände (sie sind in Serie geschaltet).

$$R_{gesamt} = \sum R_i \quad (4.1)$$

Die Kapazität (Abb. 4.11/2.Spalte) erreicht am Ende der Polarisation ihren maximalen Wert, danach fällt sie schnell ab und bleibt lang konstant. Aus dem Fitting mit zwei seriell geschalteten R-CPE-Gliedern stammen zwei Kapazitätswerte (rote und blaue Kurven), daraus ist die Gesamtkapazität nach der Formel zu rechnen:

$$C_{gesamt} = \left( \sum \frac{1}{C_i} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Die größere Kapazität ( $C_1$ ) gehört zum Widerstand  $R_1$  (die bilden ein RC-Glied im Equivalent Circuit Model), der für das in Abb. 4.15 sichtbare Widerstandsmaxima verantwortlich ist. Kurzfristig ergibt sich ein Kapazitätsverhältnis von bis zu 10, das dann aber rasch auf ca. 3 abnimmt.

Angenommen, dass das an den Impedanzspektren beobachtete Splitting auf zwei Halbkreise aus zwei örtlich trennbaren Schichten stammt, die unterschiedliche Leitfähigkeitsmechanismen besitzen, ist aus den Kapazitätswerten die Schichtdicke zu schätzen:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (4.3)$$

$\varepsilon_0, \varepsilon_r$  und die Elektrodenfläche  $A$  sind bei beiden Schichten gleich, die Differenz an die Kapazität muss also mit einer Differenz an die Schichtdicke  $d$  kompensiert werden. Die  $C_1$  Kapazität gehört zum dünneren Schicht, die auch

den großen Anstieg des Widerstandes (siehe Abb. 4.11)  $R_1$  Werte) verursacht. Aus den Kapazitätswerten erhaltene Verhältnisse der Schichtdicken sind in Tab. 4.2 in der dritten Spalte aufgelistet.

Tab. 4.2: Schätzung für die unterschiedlich leitenden Schichtdicken (dritte Spalte) in degradierten PZT-Schichten während der Relaxation.

Probe	Temperatur [°C]	$\frac{C_1}{C_2} = \frac{d_1}{d_2}$
18	355	2,6
18	364	3,2
18	373	3,5
18	373	3,7
15	381	4,3

Aus den Widerstands- und Kapazitätswerten ist das Verhältnis der spezifischen Widerstände zu schätzen. Beim Widerstandsmaximum ist der spezifische Widerstand ( $\rho$ ) von  $R_1$  etwa 30mal größer als von  $R_2$  (etwa 10 fache Unterschied an Widerstand und 3 fache an Kapazität bzw. Schichtdicke siehe auch Tab. 4.2). Dagegen sind ohne Polarisation oder am Ende der Relaxation  $R_1$  und  $R_2$  und die zu denen gehörigen spezifische Widerstandswerte ähnlich groß. Wenn trotz kaum mehr vorhandener Aufspaltung dennoch mit 2 R-CPE-Elementen analysiert wird. Die extrem große Änderung des Widerstandes lässt denken, dass die Feldbelastung eine Verschiebung der effektiven Dotierung verursacht, diese Vermutung wird aber später ausführlich diskutiert.



Um die Relaxationsphasen bei verschiedenen Temperaturen vergleichen zu können, bzw. Aktivierungsenergien bestimmen zu können, wurden die Widerstandswerte mit exponentiellen Funktionen gefittet. Die Anstieg- und die abklingende Phase können mit zwei unterschiedlichen Funktionen gefittet werden. Abb. 4.12 zeigt die Prozedur exemplarisch an einer Temperatur. Die so errechneten Zeitkonstanten ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ) können verwendet werden, um Aktivierungsenergien für die korrespondierenden Prozesse zu errechnen (siehe Abb. 4.12). Abb. 4.14 zeigt eine Anpassung für logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit.

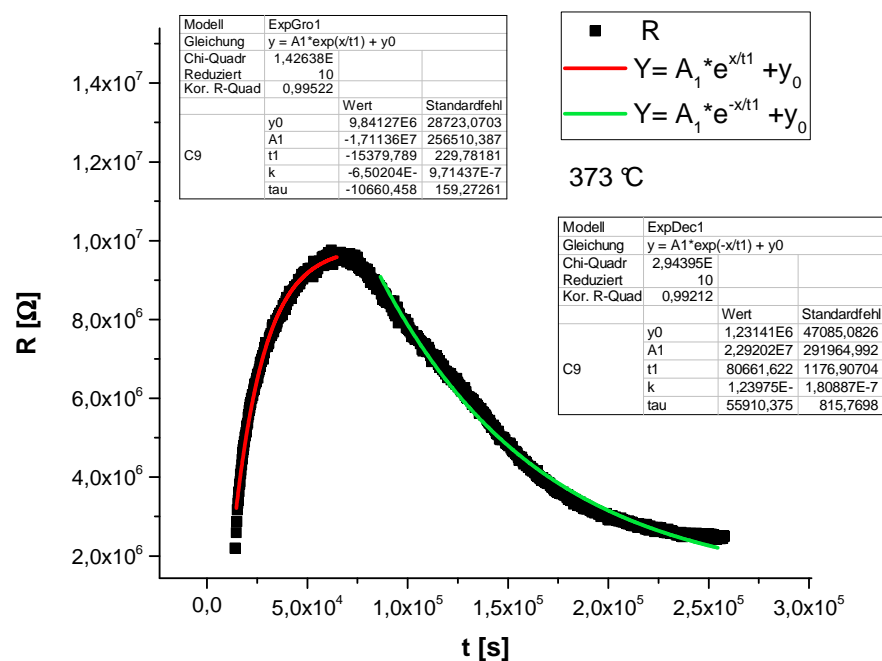


Abb. 4.12: Widerstandswerte nach dem Ausschalten des Feldes. Die Messung wurde bei 373 °C mit der Mikroprobe I8 durchgeführt, nach 4 Stunden Polarisation mit 200 V. Die Anstieg- und die Abklingphase wurden getrennt mit exponentiellen Funktionen gefittet (rote bzw. grüne Kurven). Die so erhaltenen Zeitkonstanten (Tau-Werte, siehe Tabellen, in der letzten Zeile) werden für die Bestimmung von Aktivierungsenergien verwendet.

Die über exponentielle Ansätze erhaltenen Zeitkonstanten sind in Abb. 4.13 logarithmisch aufgetragen, die X-Achse ist der Kehrwert der Temperatur multipliziert mit 1000. Das so erhaltene Arrhenius-Diagramm liefert Aktivierungsenergien zu den entsprechenden Prozessen.

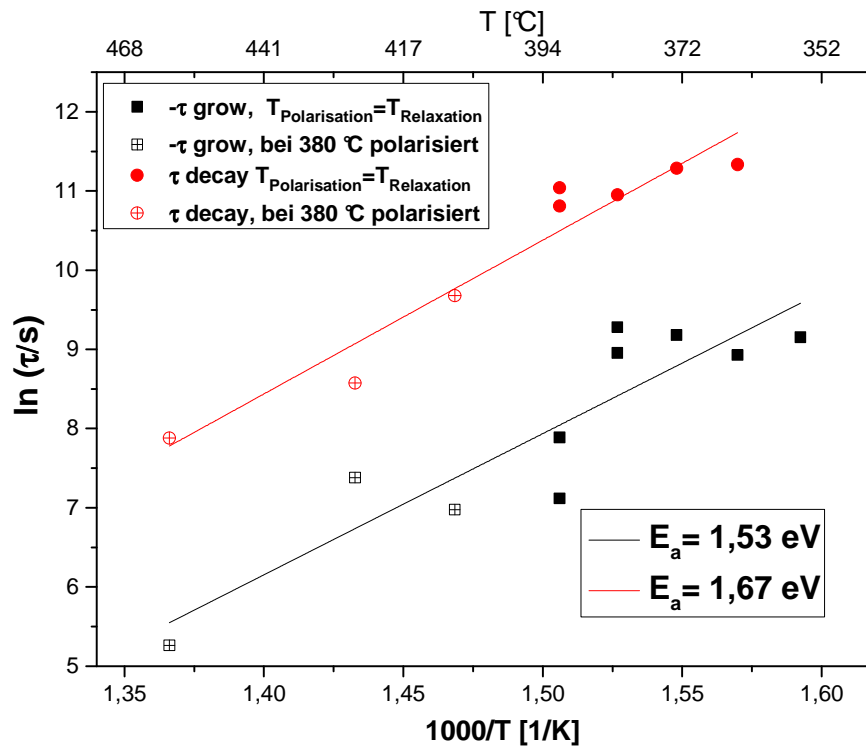


Abb. 4.13: Zeitkonstanten für die zwei Relaxationsprozesse (schwarz: Anstiegsphase, rot: Abklingphase). Der zur Abklingphase gehörige Prozess ist ein wenig stärker temperaturaktiviert.

Es wird davon ausgegangen, dass unter Feld ein Gradient in der Kationenzusammensetzung entsteht, der dann unter Diffusion relaxiert. Allerdings sind bei der Relaxation möglicherweise Volumens- und Raumladungseffekte beteiligt und die endliche Probendicke spielt keine Rolle. Eine analytische Lösung für diese Prozesse ist deshalb nicht bekannt und eine erste Analyse von chemischen Diffusionskoeffizienten  $D^{\delta}$  erfolgt einfach über

$$L = \sqrt{D^{\delta} \cdot \tau}$$

mit Hilfe der aus logarithmischen Auftragungen aus der Steigung erhaltenen Zeitkonstanten.

Da nur der zweite Halbkreis relaxiert, wird als  $L$  die Hälfte der geschätzten Raumladungsdicke genommen. Das Kapazitätsverhältnis der zwei Halbkreisen fällt kurz nach der Polarisation auf etwa 4 und bleibt lang konstant (siehe Tab. 4.2). Mit der durchschnittlichen Korngröße  $1,3 \mu\text{m}$  ergibt sich für die Raumladungszone  $\frac{1,3 \mu\text{m}}{4} = 325 \text{ nm}$ .  $L$  ist damit etwa  $160 \text{ nm}$ . Die resultierenden Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 4.15 gezeigt.

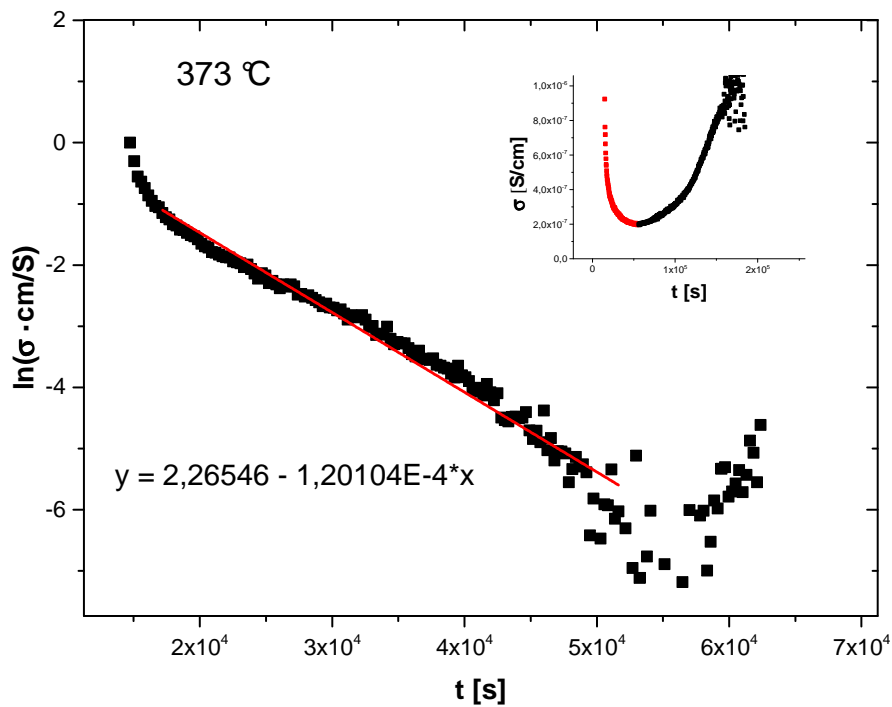


Abb. 4.14: Logarithmisches Auftragen der Leitfähigkeit in Funktion der Zeit (aus dem rot markierten Bereich, siehe kleine Abb.). Die Steigung entspricht dem Kehrwert der Zeitkonstante.

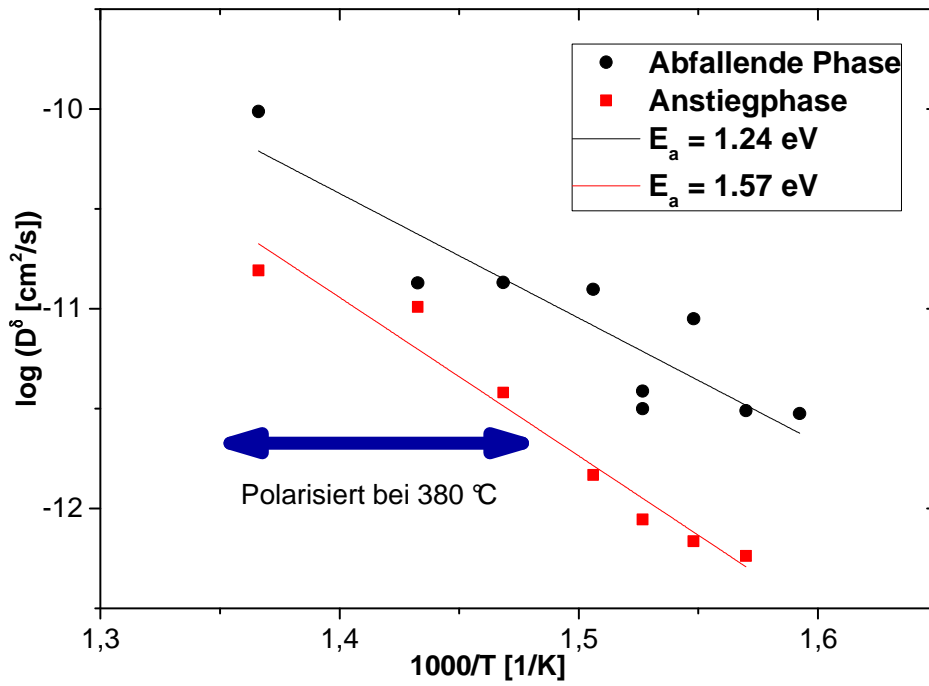


Abb. 4.15: Diffusionskoeffizienten logarithmisch aufgetragen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 355 °C und 460 °C. Der blaue Pfeil bezeichnet die Punkte, bei denen die Polarisierung bei niedrigerer Temperaturen gelaufen ist als die Relaxation.

#### 4.1.4 Versuch zur Lokalisierung der hochresistiven Schicht

In diesem Experiment wurde untersucht, ob zwischen den Innenelektroden als Folge der Polarisierung zwei unterschiedlich leitende Schichten entstehen oder Raumladungen in der gesamten Schicht hierfür verantwortlich sind, wie oben bereits angenommen.

Dadurch, dass sich bezüglich errechneter Kapazitätsunterschiede Schichtdickenverhältnisse (etwa 1:3 nach 1 Stunde Relaxation) zeigen, sollten sich in der Impedanz (die anodisch oder kathodisch polarisierte) mit der unteren (Abb. 4.17) Elektrodenanordnung Unterschiede in der Teilschichtleitfähigkeit zeigen, falls vorhanden. Dies ermöglicht also eine separate Untersuchung von PZT nahe der Anode und Kathode während der Relaxation.

Zuerst wurde eine Mikroprobe mit 200 V, bei 382 °C, für 4 Stunden degradiert, danach wurde das Kupferoxid von den Elektroden abgeschliffen und die Probe wurde hochpoliert. Mittels Lithographie wurden 20 µm breite Pt-Streifenelektroden mittig auf die degradierte Schicht platziert. In Abb. 4.16 ist die erhaltene Elektrodenanordnung auf einer Mikroskopaufnahme zu sehen.

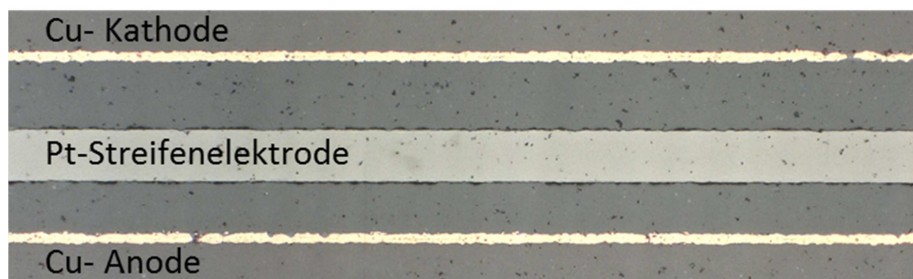
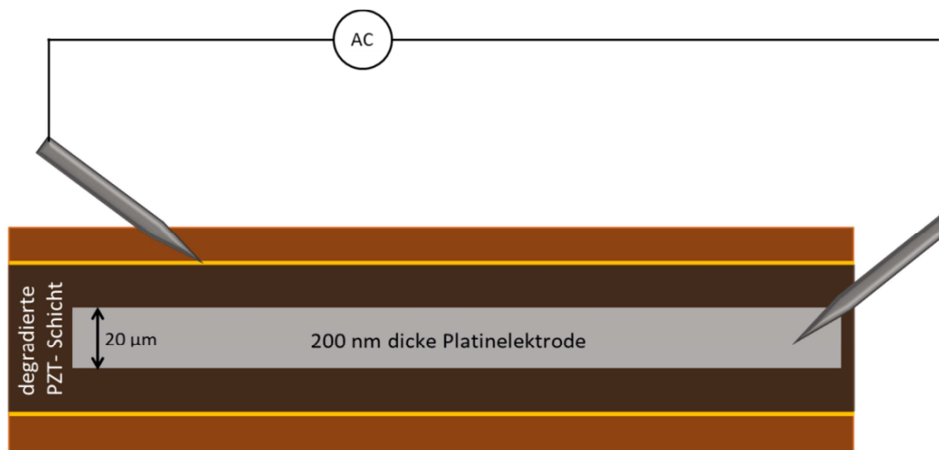
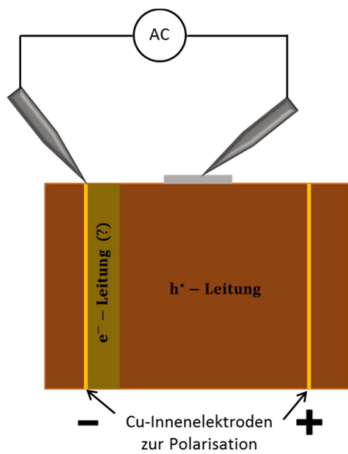


Abb. 4.16: Teil von Probe V1 in Hellfeld, 500x Vergrößerung. Bevor die Pt-Elektrode mit Lithographie und Sputtern aufgebracht wurde, wurde die PZT-Schicht 4 h Stunde lang mit 200 V, bei 382 °C degradiert. Vor Lithographie wurde die Probe poliert um das CuO von den Elektroden zu entfernen.

a)



b)



c)

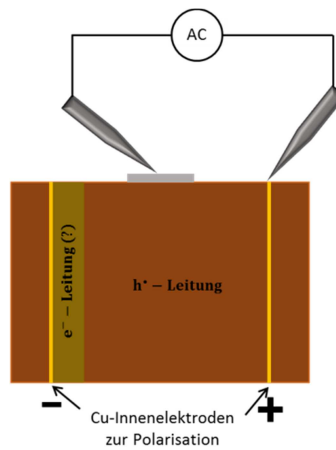


Abb. 4.17: a) Mikroprobe in Draufsicht mit 20 µm breiter Pt-Streifenelektrode auf der degradierten PZT-Schicht. Die Impedanz wurde zwischen der Platinelektrode und einer Kupferinnenelektrode gemessen (in einer Messung entweder die kathodisch (b) oder die anodisch (c) geschaltete Kupferelektrode). In b) und c) sind vermutete  $e^-$  und  $h^+$  leitende Bereiche gezeigt, die eventuell für die 2 Widerstände und deren Zeitabhängigkeit verantwortlich sind.

## Messung der kathodischen Schicht

Zuerst wurde eine Langzeitmessung von der Pt-Elektrode gegen die Kathode durchgeführt, wobei die Temperatur konstant (381 °C) war und die Elektroden regelmässig wegen der intensiven Kupferoxidation sanft abgeschliffen wurden. Die Impedanzspektren wurden mit zwei R-CPE-Glieder gefittet, die so erhaltenen Widerstandswerte sind in Abb. 4.18 aufgetragen. Wie bei der Relaxation von „normalen“ Mikroproben ist auch hier ein Widerstandsmaximum zu beobachten, es wurde aber wesentlich langsamer erreicht, statt 10 nach etwa 25 Stunden. Der Grund kann der Temperaturgradient in der Probe sein (offener Messstand, siehe Kap. 3.3.1), wodurch das PZT unter der Pt-Elektrode kälter ist und die Relaxation deswegen langsamer läuft.

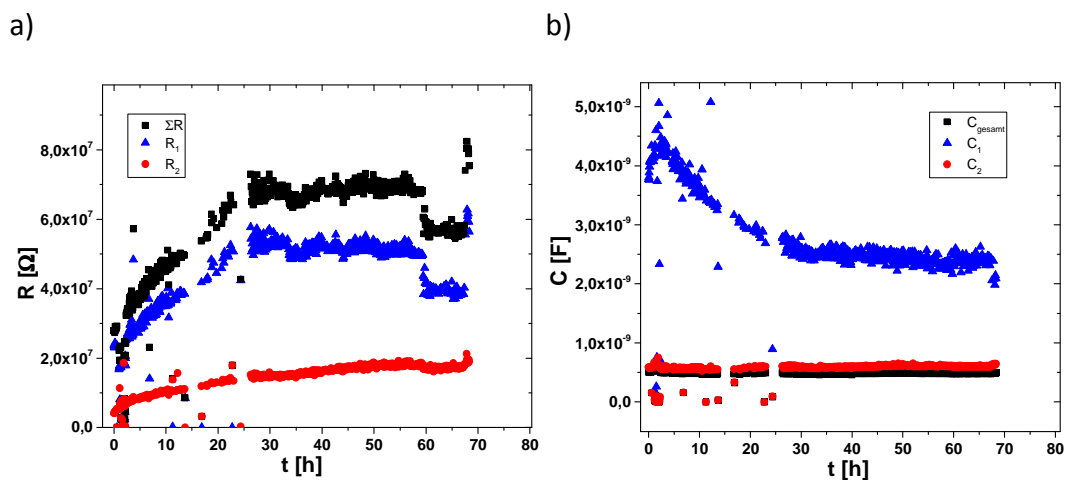


Abb. 4.18: a) Widerstand und b) Kapazitätswerte bei 382 °C während des Langzeit-Relaxationsexperimentes. Gemessen wurde die Kathode gegen die Pt-Streifenelektrode. Der Widerstand erreicht das Maximum langsamer als zwischen Innenelektroden gemessen (Kap. 4.1.3) und die abklingende Phase ist schwierig zu beobachten.

## Messung der anodischen Schicht

Die bei der kathodischen Messung beschriebene Elektrodenstruktur wurde identisch auch hier verwendet. Die gemessenen Werte sind in Abb. 4.19 und Abb. 4.20 aufgezeichnet.

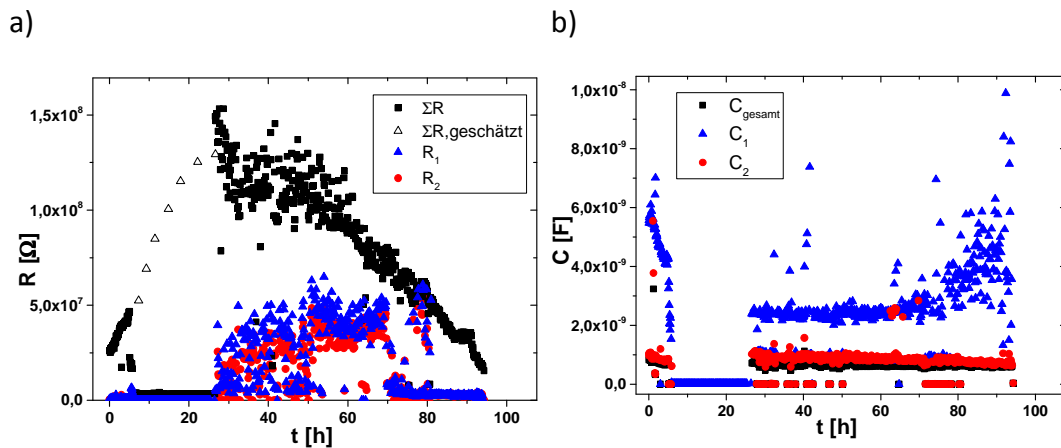


Abb. 4.19: a) Widerstand und b) Kapazitätswerte bei 382 °C während des Langzeit-Relaxationsexperimentes. Gemessen wurde die Anode gegen die Pt-Streifenelektrode. Wegen Kurzschluss fiel ein Teil der Anstiegsphase aus.

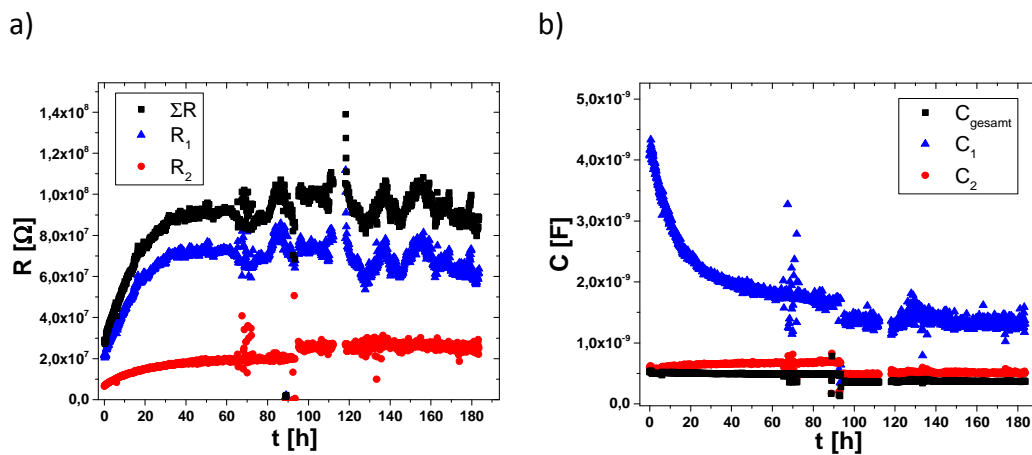


Abb. 4.20: a) Widerstand und b) Kapazitätswerte bei 382 °C während des wiederholten Langzeit-Relaxationsexperimentes. Gemessen wurde die Anode gegen die Pt-Streifenelektrode. Das Widerstandsmaximum wurde in 30 h erreicht, ähnlich zu Abb. 4.19. Die abklingende Phase war wahrscheinlich wegen der CuO-Bildung nicht zu beobachten.



Beide Konfigurationen zeigen ein ähnliches Verhalten, mit ähnlichen Zeitkonstanten. Man sieht in der Impedanz dementsprechend keine hoch leitende Schicht, weder an Kathode noch an Anode. Aufgrund beider Messungen ist das Modell von lateral verteilten Schichten innerhalb der Probe unwahrscheinlich, da auch gegen die Anode eine eindeutige Steigung der Relaxation zu beobachten war. Weiters wird daher die alternative Interpretation angenommen, dass die Trennung der Halbkreise aufgrund des Auftretens eines erhöhten Raumladungswiderstandes entsteht.

## 4.2 Polarisation an Deckplatten

Da Stackproben mit Cu-Elektroden in den gezeigten Versuchen starke Änderungen während DC-Stress und darauffolgender Relaxation zeigten, wird in den folgenden Experimenten versucht, Leitfähigkeitsuntersuchung an jeweils einer folgenden Elektrodenpolarisation lateral aufzulösen, um detaillierte Informationen über die effektiv wirkende Dotierung zu erhalten. Hierzu werden die Endstücke der Aktuatoren (siehe Deckplatten in Kap. 3.2.1) verwendet.

### 4.2.1 Kathodische Polarisation

Die Mikroelektrode ( $\varnothing=200\ \mu\text{m}$ ) wurde als Kathode, die Sammelelektrode als Anode geschaltet und bei  $523\ \text{°C}$   $200\ \text{V}_{\text{DC}}$  (24 h) angelegt. Der gemessene DC-Strom ist in Abb. 4.21 gegeben. Die bei Mikroproben und Mikro-Makro Proben beobachtete Stöchiometrie-Polarisation konnte nicht beobachtet werden. Ein erster steiler Anstieg im Strom ist von einem lokalem Maximum und folgenden starken Schwankungen begleitet. Diese Schwankungen sind vermutlich wegen Cu-Partikeln (eine geringe Menge Cu ist gelöst in PZT) – gebildet durch Cu-Migration und Ausscheidungen an der Kathode – zurückzuführen. Nachfolgende lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen diese Ausscheidungen deutlich (Abb. 4.23). Der Kupfergehalt sammelt sich an der Mikroelektrode und bildet an den Korngrenzen Ausscheidungen. Diese Ausscheidungen bilden jedoch keinen durchgängigen Kupferpfad zwischen den Pt-Elektroden, deswegen ist kein elektrischer Durchbruch zu beobachten.

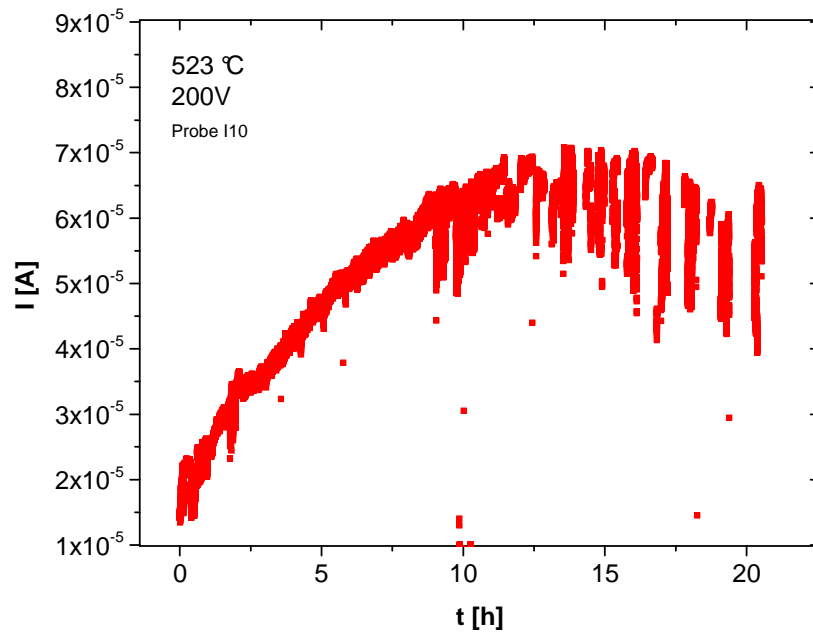
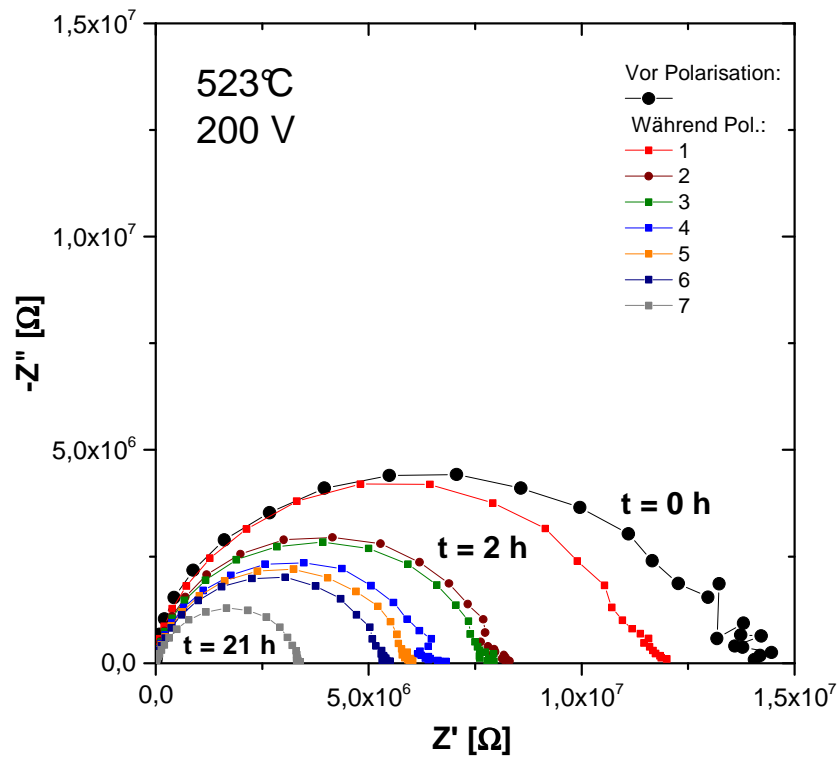


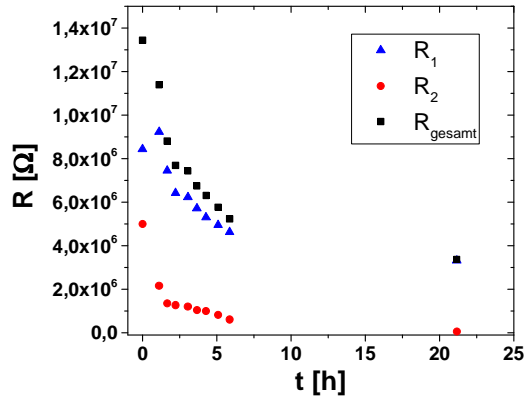
Abb. 4.21: DC-Stromwerte während der kathodischen Polarisation einer Deckplatte bei 523 °C 200 V Spannung. Nach der relativ steilen Steigung erreichte die Kurve bei 15 h ein Maximum. Im Gegensatz zu Mikroproben und Mikro-Makro Proben führt die Degradation zu keinem elektrischen Durchbruch.

Die Polarisation wird – wie im Versuch davor – mit Impedanzspektroskopie verfolgt. Hier ist jedoch kein Splitting in 2 Halbkreise zu beobachten. Dadurch, dass Mikroelektroden ungefähr das Doppelte ihres Durchmessers untersuchen (75 % des Spannungsabfalles findet in diesem Abstand statt [32]), ist die Impedanz hauptsächlich von dem unter der Mikroelektrode liegenden Material bestimmt, in diesem Fall also von der kathodisch beeinflussten Schicht. EIS zeigt zu Beginn keinen idealen Halbkreis, und während der Polarisation schrumpft dieser, der Widerstand dementsprechend (14 M $\Omega$  auf etwa 3 M $\Omega$ ). Ein möglicher Grund des starken Abfalls ist die intensive Bildung der Kupferausscheidungen, die verbunden zur Elektrode die effektive Elektrodenfläche vergrößern. Eine Änderung des Leitungsmechanismus im PZT ist jedoch ebenso sehr wahrscheinlich. Eine Verringerung der  $V_{Pb}''$ -Konzentration im untersuchten Bereich könnte zu einer Erhöhung der  $e^-$ -Konzentration und damit einer erhöhten Leitfähigkeit führen.

a)



b)



c)

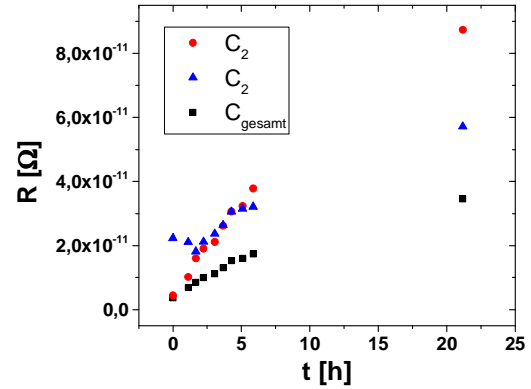


Abb. 4.22: a) Impedanzspektren während der kathodischen Polarisation an der Pt-Kreiselektrode ( $\varnothing=200 \mu\text{m}$ ). Auch im nicht degradierten Zustand wurde ein leicht gedrückter Halbkreis gemessen, was die Folge die an der Pt-Elektrode aus blockierten Ionen aufbauende Doppelsicht sein kann. Die starke Verringerung an Widerstand könnte von Kupferausscheidungen und Änderungen der Leitfähigkeit von Löcherleitung zu Elektronenleitung verursacht werden.

b) Widerstand- und c) Kapazitätswerte nach Fitting mit 2 R-CPE-Glieder der obiger Impedanzspektren

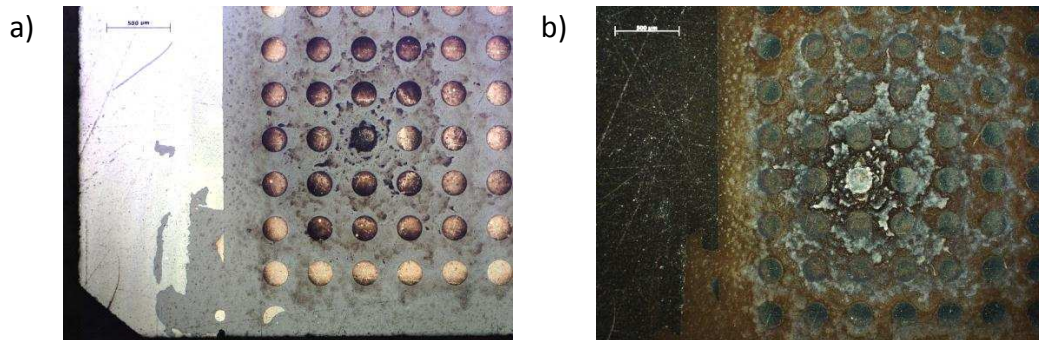
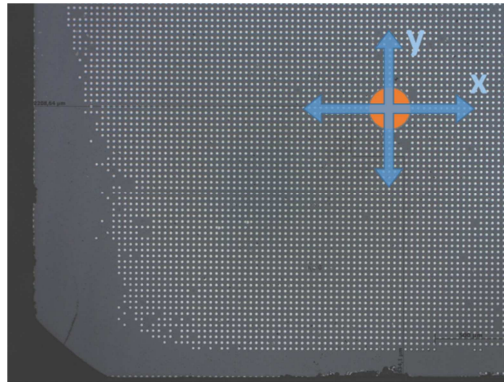


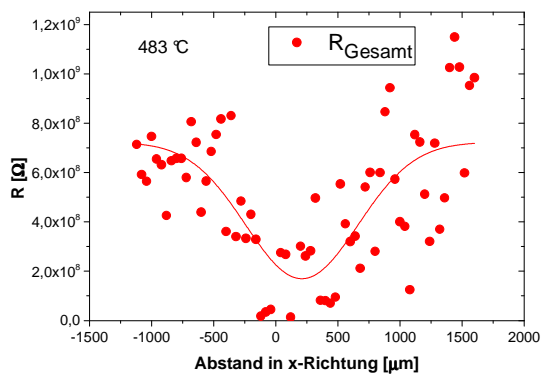
Abb. 4.23: Deckplatte nach 24 h kathodischer Polarisation bei 200 V, 523 °C. a) Hellfeld, b) Dunkelfeldaufnahme mit 50x Vergrößerung. Das ausscheidende Kupfer oxidierte und bildete verschiedene Formen auf der Oberfläche, die Kupferoxidkristalle wuchsen an der kontaktierten Pt-Elektrode.

Nach dem Entfernen der 200 µm Pt-Elektroden, wurden neue Mikroelektroden mit 20 µm Durchmesser mittels Lithographie aufgebracht (Abb. 4.24/a). Danach wurde die Leitfähigkeit in mehreren Richtungen ausgehend von der zuvor kontaktierten Mikroelektrode lateral vermessen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 480 °C durchgeführt, um thermisches Equilibrieren der Probe zu verzögern.

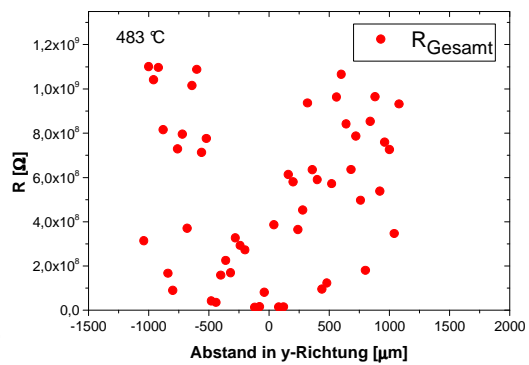
a)



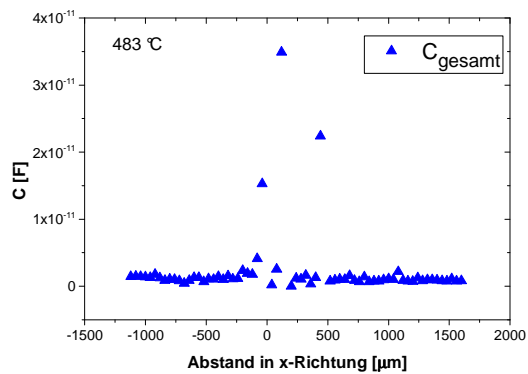
b)



c)



d)



e)

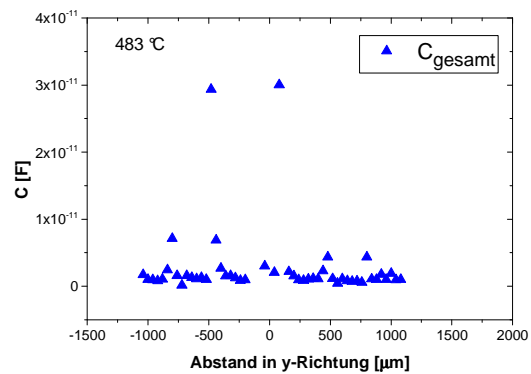


Abb. 4.24: a) PZT-Deckplatte nach Polarisation, mit neu aufgebracht 20  $\mu\text{m}$  Pt-Kreiselektroden. In korrespondierende Messrichtung x-y (blauer Pfeil) wurden Impedanzspektren aufgenommen. Der orange Kreis zeigt die polarisierte 200  $\mu\text{m}$  Pt-Elektrode.

b) c) Lokale Widerstandswerte in den zwei Richtungen gemessen: b) in x-Richtung, c) in y-Richtung. Der Abstand ist von der Mitte der ursprünglich polarisierten Elektrode gemessen. Bei b) war eine Anpassung mit einer Gauss-Funktion möglich. Der Widerstand erreichte ein Minimum ungefähr auf der Position unterhalb der polarisierten 200  $\mu\text{m}$  Elektrode.

d) e) Gesamtkapazitäten in den zwei Richtungen gemessen: d) in x-Richtung, e) in y-Richtung

In Abb. 4.23 b) ist trotz der relativ starken Streuung ein Minimum der Widerstände in x-Richtung bei der ehemaligen 200  $\mu\text{m}$  Mikroelektrode zu sehen, bei c) ist die Streuung noch stärker, aber im Durchschnitt ist der Widerstand eher geringer unter der ehemaligen 200  $\mu\text{m}$  Elektrode.

Die in Abb. 4.24 sichtbare große Streuung wird möglicherweise durch Kupfer an den Korngrenzen verursacht. Das würde zu wesentlich kleineren Widerständen führen siehe Sketch in Abb. 4.25. Dieses Modell wäre in Übereinstimmung mit Messungen von K. Mayer, wo metallische Leitungspfade an den Korngrenzen gefunden wurden [31].

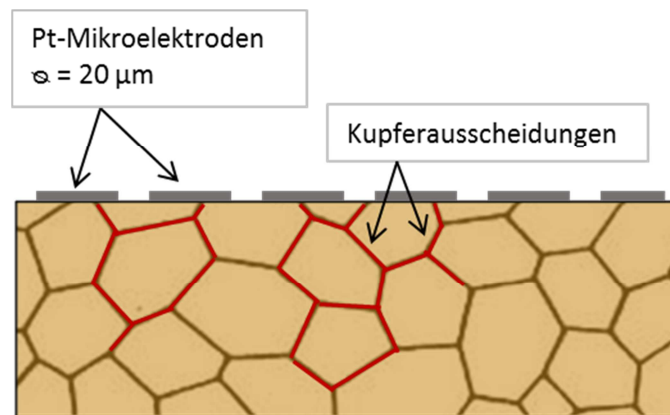


Abb. 4.25: Kupferausscheidungen entlang der Korngrenzen (mit roter Linie markiert) als mögliche Ursache für die beobachtete starke Streuung in Abb. 4.24. An den Mikroelektroden, die auf einem Kupferpfad liegen, ist ein wesentlich niedrigerer Widerstand erwartet.

#### 4.2.2 Anodische Polarisation

Das idente Experiment wurde ebenfalls unter anodischen Bedingungen durchgeführt (200 V, 523 °C). Die DC-Stromkurve (Abb. 4.26) steigt nach einem kurzen, starken Anstieg langsamer, in Vergleich zur kathodischen Polarisation. Kontaktausfälle führen zu Fluktuationen nach ungefähr 15 h Polarisation.

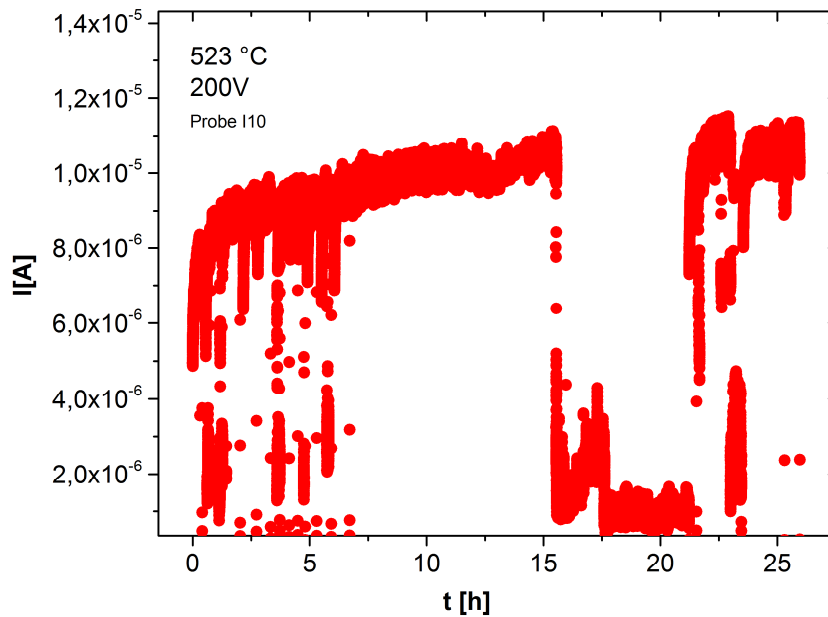
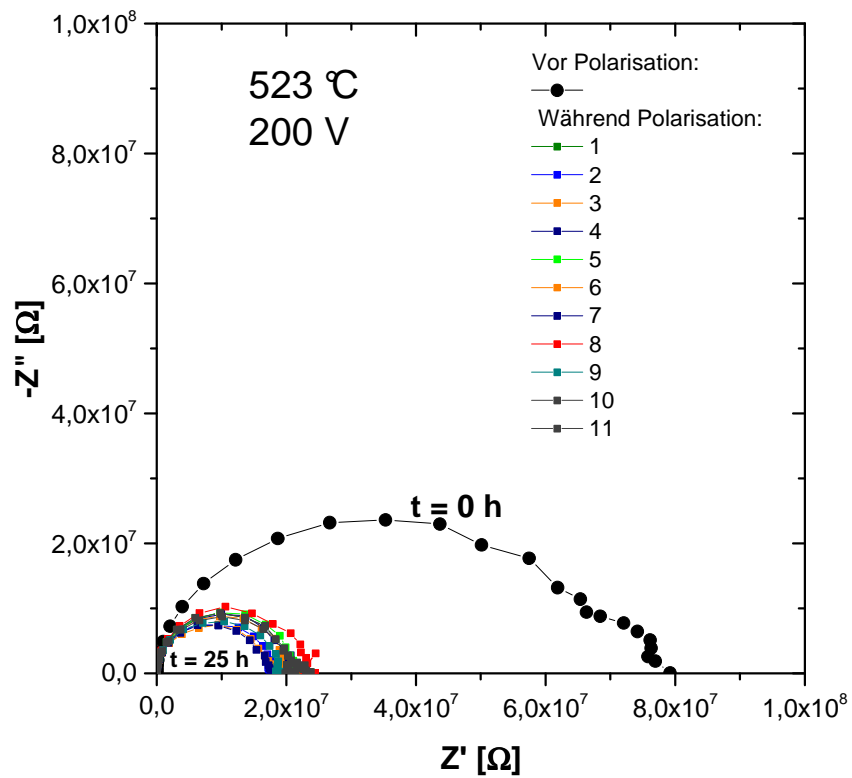


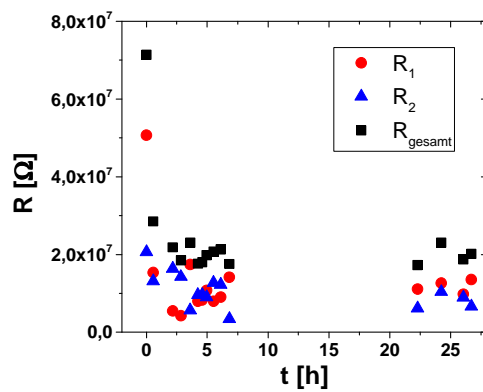
Abb. 4.26: DC-Stromverlauf während der anodischen Polarisation einer Deckplatte bei 523 °C, 200 V Spannung. Nach dem schnellen Anstieg am Anfang steigt der Strom langsam. Zwischen 15 und 21 Stunden ist ein Kontaktausfall sichtbar.



a)



b)



c)

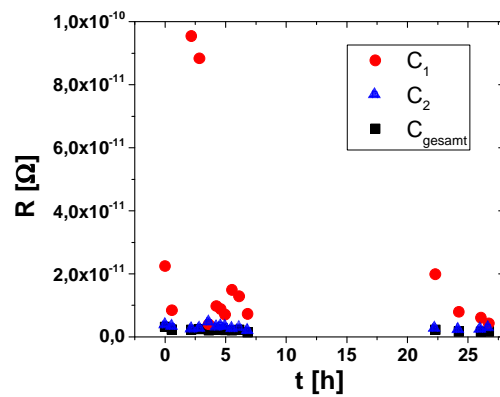
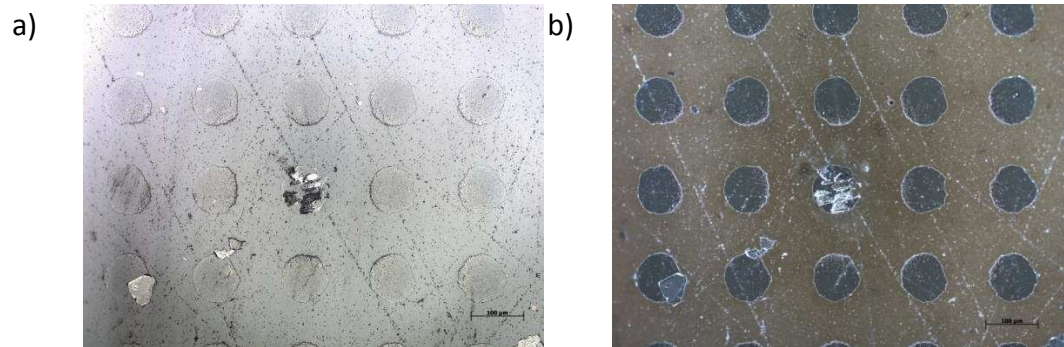


Abb. 4.27: a) Impedanzspektren während der anodischen Polarisation. b) Widerstand- und c) Kapazitätswerte nach Fitting mit 2 R-CPE-Glieder der obiger Impedanzspektren.

Nach einer Stunde Polarisation ändert sich der Widerstand kaum mehr, die Kapazität  $C_1$  springt am Anfang der Polarisation hoch, danach bleiben alle Kapazitätswerte ungefähr konstant.



**Abb. 4.28:** a) Hellfeld- b) Dunkelfeld- Lichtmikroskopaufnahmen der PZT Probe mit 100  $\mu\text{m}$  Pt-Kreiselektroden nach anodischer Polarisierung, Vergrößerung 200x. Keine starke sichtbare Änderung ist auf der Oberfläche zu sehen.

Die mit 20  $\mu\text{m}$  Mikroelektroden gemessenen lokalen Widerstandswerte sind in Abb. 4.29/a-b zu sehen. Die Feldbelastung verursachte eine starke Verringerung am Widerstand, vor allem direkt unter der Polarisationselektrode. Die Asymmetrie der V-Form könnte von zeitabhängigen Veränderungen während der Messung stammen. Die Kapazitäten (Abb. 4.29/c-d) zeigen keine eindeutige Tendenz, in x-Richtung sind die Werte in der Mitte etwas geringer.

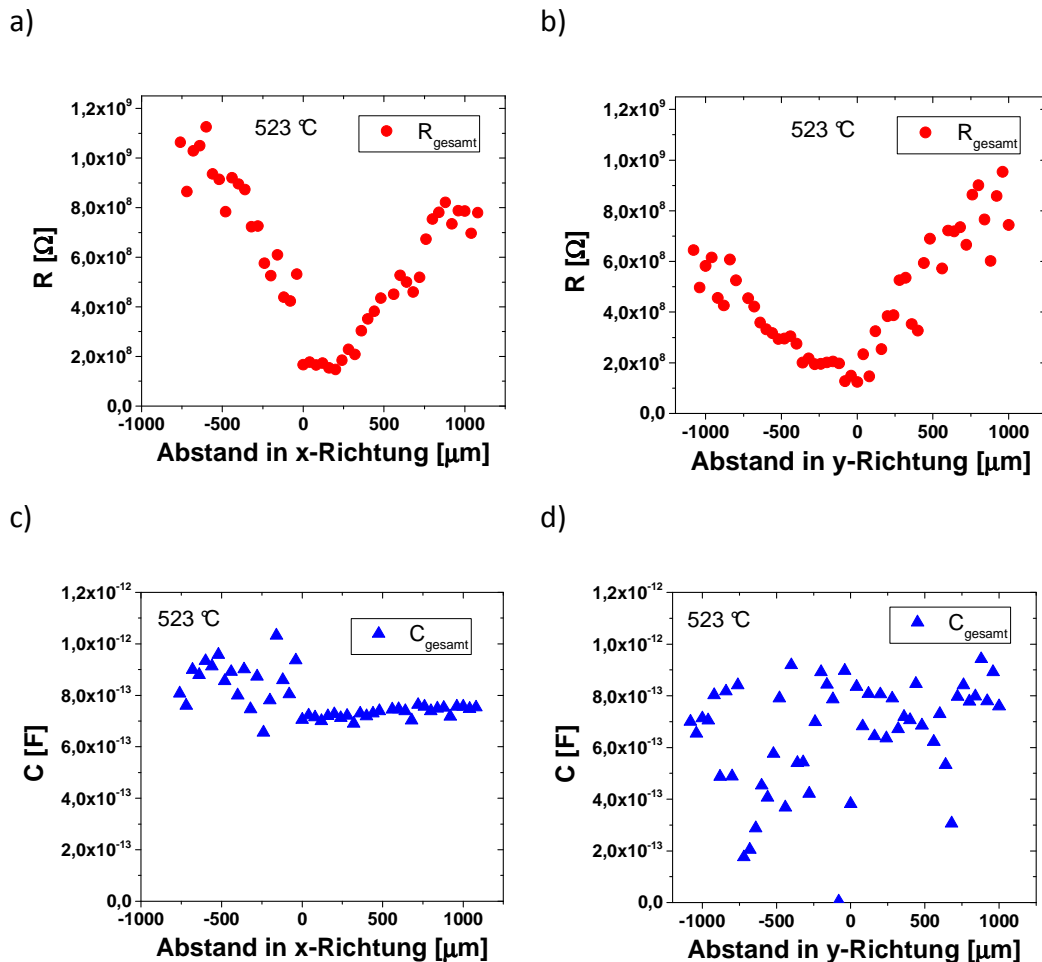
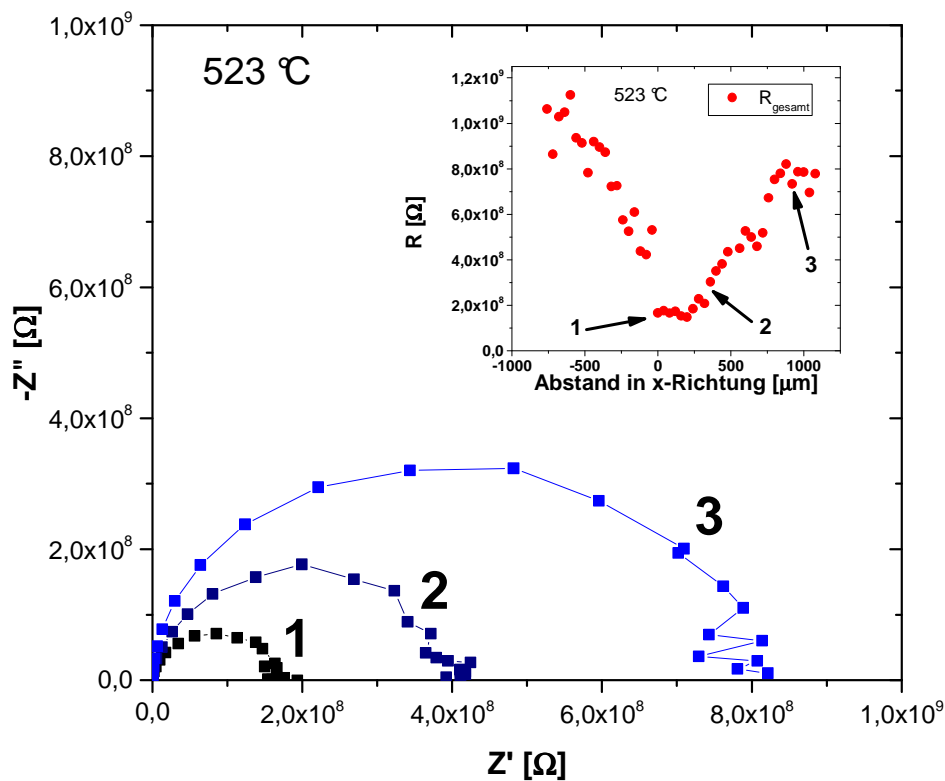


Abb. 4.29: a) b) Lokale Widerstandswerte in die zwei Richtungen gemessen (Elektrodenstruktur und Messmethode sind identisch mit Abb. 4.24/a). Der Abstand ist von der Mitte der ursprünglich polarisierten Elektrode gemessen. Das Feld wirkte bis zu einem Abstand von 1000  $\mu\text{m}$ . Der Fall des Widerstandes ist unter der Elektrode am stärksten wo die Feldbelastung das größte war.

c) d) sind die zu a) und b) gehörigen Gesamtkapazitätswerte.

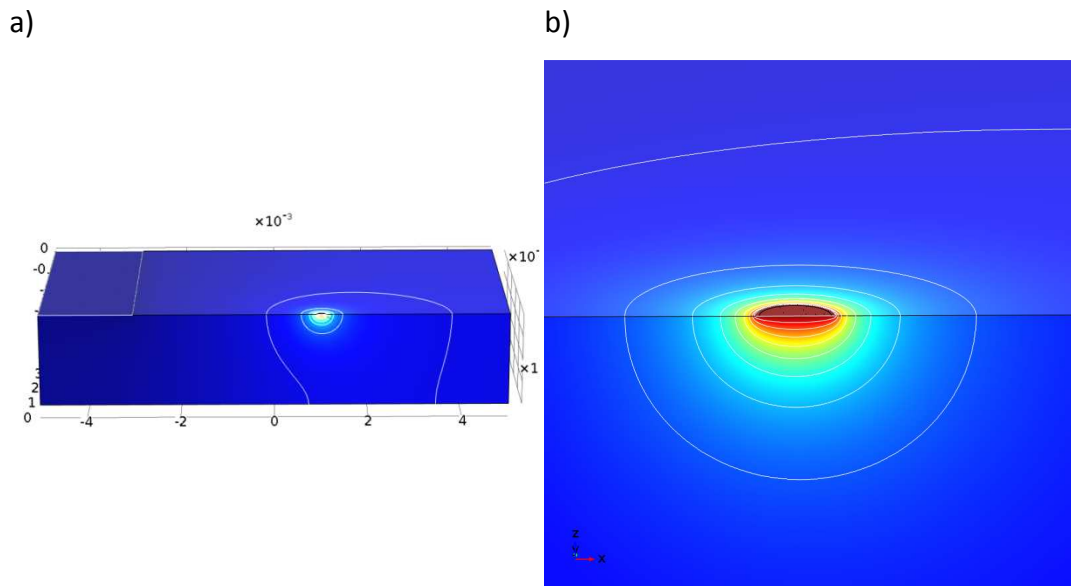
Als Beispiel sind in Abb. 4.30 drei Impedanzspektren von stark unterschiedlich polarisierten Bereichen gegeben. Der Halbkreis Nr.1 wurde auf dem Platz der  $\varnothing=200\ \mu\text{m}$  Polarisations Elektrode gemessen, die Spektren Nr.2 und 3 davon immer weiter Entfernt. Jedes Spektrum besteht aus einem gedrückten Halbkreis, mit unterschiedlichen Widerständen (Abb. 4.30, kleine Abb.) aber sehr ähnlichen Kapazitäten (Abb. 4.29 c).



**Abb. 4.30: Impedanzspektren von unterschiedlich stark polarisierten Stellen (die Spektren gehören zu den identisch nummerierten Widerstandswerten in der kleinen Abbildung). In jedem Fall ist das Spektrum ein stark gedrückter Halbkreis.**

Verglichen mit Messungen unter „Kathodischer Polarisation“ (Kap. 4.2.1), zeigen die anodischen Messungen systematische Veränderungen unter der polarisierten Elektrode bis ungefähr 1 mm von der zentralen Stelle entfernt. Leitfähigkeitsänderungen sind im Bereich von über einer Größenordnung sichtbar, mit hohen Leitfähigkeitswerten an der polarisierten Elektrode. Qualitativ folgt der Leitfähigkeitsverlauf den Erwartungen für akzeptor-dotierte Materialien: Die Anreicherung von Bleileerstellen erhöht auch die

Löcherkonzentration und damit die Leitfähigkeit. Der laterale Abfall zu den Seiten ist das Resultat der Spannungsverteilung am PZT unter der Mikroelektrode.



**Abb. 4.31: Simulation der Potentialverteilung mittels Comsol. Eine Linie entspricht 10 % Spannungsabfall (Dank A. Nennung für die Simulation).**

**a) Übersichtfoto von Deckplattenmodell: links auf der Oberfläche die Sammelelektrode (2 mm breit), mittig die 200  $\mu\text{m}$  Kreiselektrode.**

**b) Spannungsverteilung in der direkten Nähe der Mikroelektrode.**

Die simulierte Potentialverteilung in Deckplatte ist in Abb. 4.31 zu sehen. Da 200 V<sub>DC</sub> angelegt wurde, wirkte sogar bei 10 % Spannungsabfall 20 V (äußerste Linie, Abb. 4.31/a), welche die effektive Dotierung wohl beeinflussen konnte. Dementsprechend könnte eine konstante Leitfähigkeit erst mehr als 2 mm vom Mittelpunkt der Mikroelektrode erwartet werden.

Die nicht symmetrische Verteilung der Potentiallinien ist neben der Zeitabhängigkeit der Messung eine mögliche Erklärung für die Asymmetrie der Leitfähigkeitskurven in Abb. 4.29).

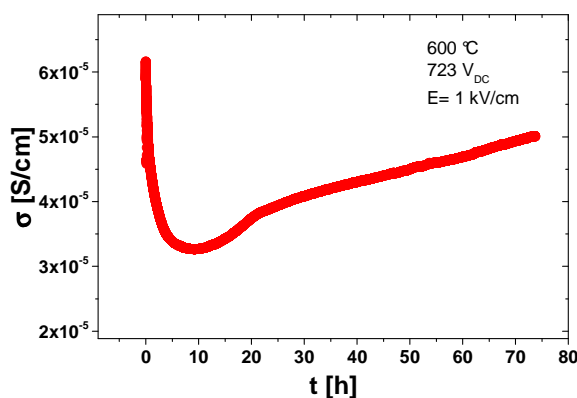
Mit der Annahme, dass die Leitfähigkeit an den äußeren Enden  $>1$  mm der Gleichgewichtsleitfähigkeit bei gemessener Temperatur entspricht ist der Unterschied in den Leitfähigkeiten beträchtlich. Verglichen mit [14] sollten schon wesentlich geringere anodische Spannung in einem Plateau der Löcherleitfähigkeit führen.

Daher ist es hier abermals sehr wahrscheinlich, dass sich der  $V_{PB}''$  Haushalt aufgrund der großen Felder im nahen Bereich unter der polarisierten Mikroelektrode zu einem anderen effektiven Dotierungszustand verschiebt, wie schon bei der Messung an Stackstücken mit Cu-Innenelektroden vermutet. Für quantitative Aussagen müssten hier mehr systematische Messungen durchgeführt werden.

#### 4.2.3 Makro-Polarisation

In diesem Experiment wurde eine Deckplatte makroskopisch polarisiert (Experimentalteil, Kap. 0), die weitere Untersuchung mit Mikroelektroden wurde ähnlich zu anodisch und kathodisch polarisierten Deckplatten durchgeführt.

a)



b)

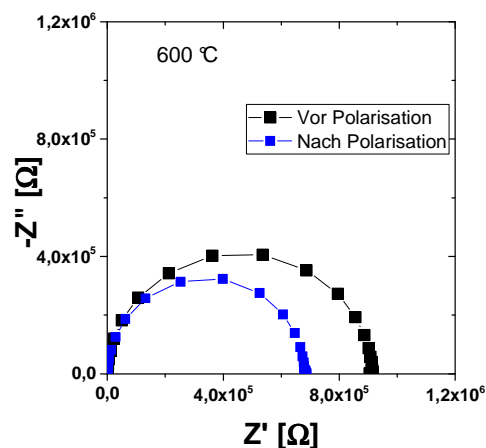


Abb. 4.32: a) Leitfähigkeitskurve von Deckplatte bei 600 °C und 723 V. Wegen des relativ niedrigen Feldes war eine lange Polarisation notwendig.

b) Impedanzspektren vor und nach der Polarisation.

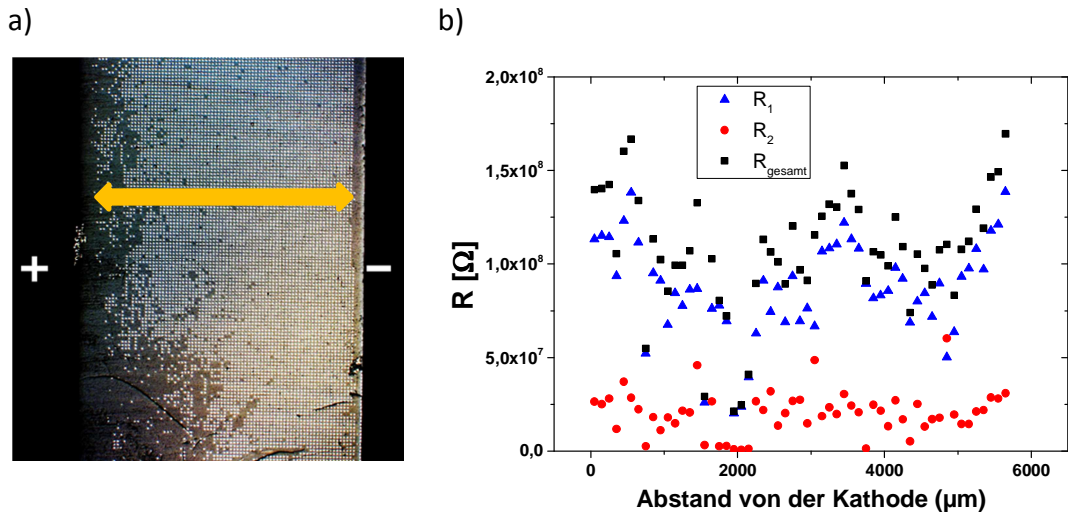


Abb. 4.33: a) Deckplatte nach Makro-Polarisation mit Pt-Mikroelektroden ( $\varnothing=50 \mu\text{m}$ ), die Messrichtung zeigt der gelbe Pfeil.

b) Lokale Widerstandswerte von der Kathode weg gemessen.

Gegenüber der Polarisation mit Mikroelektroden verursachte die Makro-Polarisation keine starke Änderung des Widerstandes entlang der Probe. Diese Messung bestätigt die Vermutung, dass das Splitting der Impedanzspektren wegen der Polarisation die Folge von hochresistiven Korngrenzen ist.

Es ist allerdings auch vorstellbar, dass die Probe nicht ausreichend polarisiert wurde, da bei der makroskopischen Impedanzmessung (Abb. 4.32) keine Änderung durch Auftreten blockierender Raumladungen (siehe Modell in Abb. 4.5) zu sehen ist.

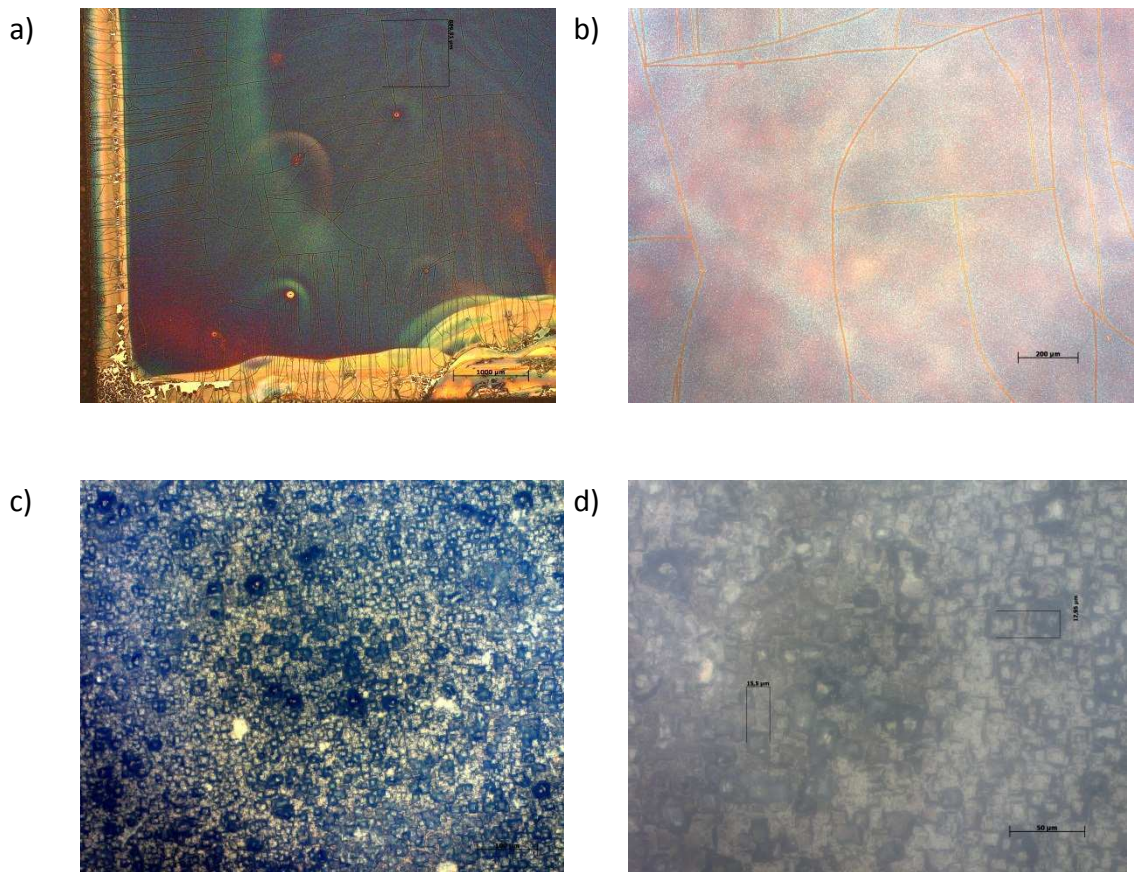
## 4.3 PZT-Dünnschichten

Dünnschichten aus PZT wurden mittels Sol-Gel Technik hergestellt, um Kationenbewegung ( $V''_{Pb}$ ) unter hoher Temperatur und unter hohem Feld zu untersuchen. Für erste Analysen wurden PZT Dünnschichten auf undotierte STO Einkristalle aufgebracht, mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und anschließend polarisiert. Die feldinduzierte Änderungen der Blei- und Strontiumkonzentrationen wurden mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) analysiert.

### 4.3.1 Charakterisierung der PZT-Dünnschichten - Lichtmikroskopie

Die kalzinierten Dünnschichten (siehe Experimentalteil 3.5.3) wurden unter dem Lichtmikroskop untersucht. Aufnahmen mittels Hellfeld und Dunkelfeldmikroskopie zeigten eine polykristalline Oberfläche mit großen rissfreien Gebieten. Die sichtbaren Kristallite weisen eine Größe von 5-20  $\mu\text{m}$  auf. Die Mikroskopaufnahmen einer Probe mit 6 kalzinierten PZT Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  Substrat sind in Abb. 4.34 gegeben.





**Abb. 4.34: Lichtmikroskopaufnahmen von PZT-Dünnschicht auf STO Einkristall (100).**

a) Übersichtsaufnahme mit 25x Vergrößerung, in Hellfeld. Am Rand ist die Schicht dicker und daher rissiger geworden. Die Schicht ist in der Wirklichkeit farblos.

b) Aufnahme mit 100x Vergrößerung, in Hellfeld. Ein homogener, rissfreier Bereich ist durchschnittlich 200x600 μm groß.

c) d) Mikrokristallines PZT in 500x Vergrößerung, in Hellfeld. Die größten Kristalle haben einen Durchmesser von 20 μm.

Eine Probe wurde in Epoxy fixiert und mit der Trennmaschine halbiert. Dies ermöglichte unter dem Lichtmikroskop die Schätzung der Schichtdicke, welche sich mit 1-1,5 μm ergab. Diese Dicke entstand nach dem Auftragen von 6 Schichten aus der PZT-Präkursorlösung.

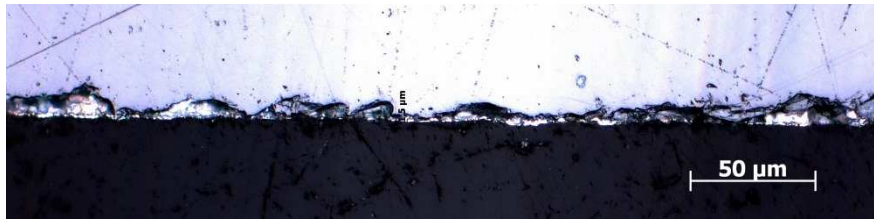


Abb. 4.35: Cross-section Lichtmikroskopaufnahme zur Schätzung der Schichtdicke. Der dunkle Bereich ist das  $\text{SrTiO}_3$  Substrat, der Helle ist das Epoxy. Dazwischen liegt die etwa 1-1,5 µm dicke PZT-Schicht.

### 4.3.2 Röntgendiffraktometrie

Nach der Kalzinierung wurden die Proben mittels Röntgenbeugungstechniken untersucht, um sicherzustellen, dass aus dem PZT-Sol tatsächlich PZT entstanden ist, bzw. zur Bestimmung der PZT-Kristallstruktur.

Die Röntgendiffraktogramme von den Dünnschichten wurden mit der sogenannten grazing incidence Technik (XRD-GDI) aufgenommen, welche im Vergleich zum klassischen Pulverdiffraktometrie eine oberflächensensitivere Messung ermöglicht. Die Substrate (alle waren (100) orientiert) wurden auch ohne Dünnschicht gemessen - diese hatten im untersuchten Winkelbereich keine Reflexion.

Zur Untersuchung des Sol wurde kalziniertes Pulver bei verschiedenen T-Programmen untersucht.

Abb. 4.36 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer PZT-Probe nach optimaler Temperaturbehandlung, hergestellt mit Synthese II. (Verfahren siehe in Kap. 3.5.2). Die Reflexionen wurden mittels Datenbank der TU Wien-Röntgenzentrum verglichen. Die Diffraktogramme zeigten PZT (kubisch/tetragonal), ohne wesentliche Verunreinigung. Der kleine Peak bei  $29^\circ$  ist auch bei anderen Proben aufgetreten, es kann von  $\text{ZrO}_2$  bzw. von  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  stammen [47].

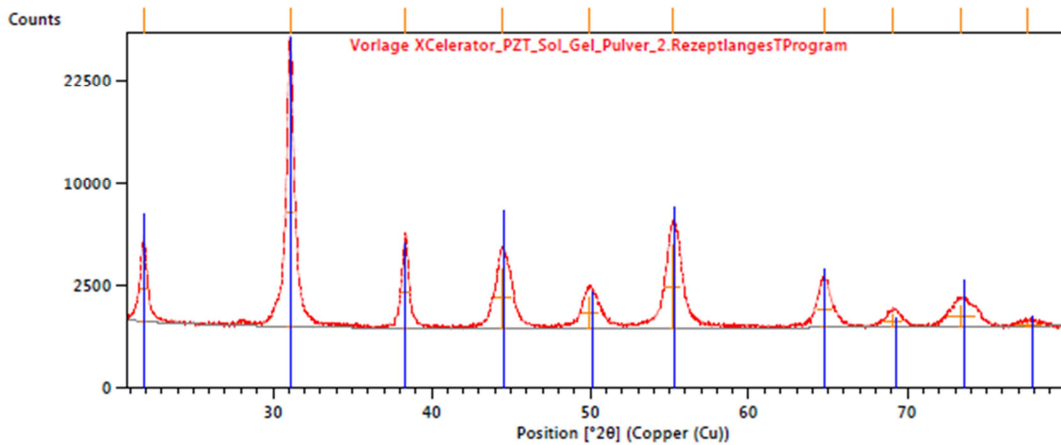


Abb. 4.36: Pulverdiffraktogramm von PZT nach der Synthese II. Das einzige nachweisbare Material ist kubisches/tetragonales PZT.

Ein Diffraktogramm von einer PZT-Dünnschicht auf STO (gefertigt nach Synthese II.) mit XRD-GID aufgenommen ist in Abb. 4.37 zu sehen. Da hier nur 6 Schichten auf SrTiO<sub>3</sub> aufgebracht wurden, sind die Intensitäten der Reflexionen gegenüber der Pulverprobe wesentlich niedriger. Die Hauptkomponente – tetragonales PZT - war trotzdem deutlich nachweisbar. Daneben wurden noch monoklines TiO<sub>2</sub> und kubisches ZrO<sub>2</sub> identifiziert, diese sind vermutlich Nebenprodukte aus dem Kalzinierungsschritt.

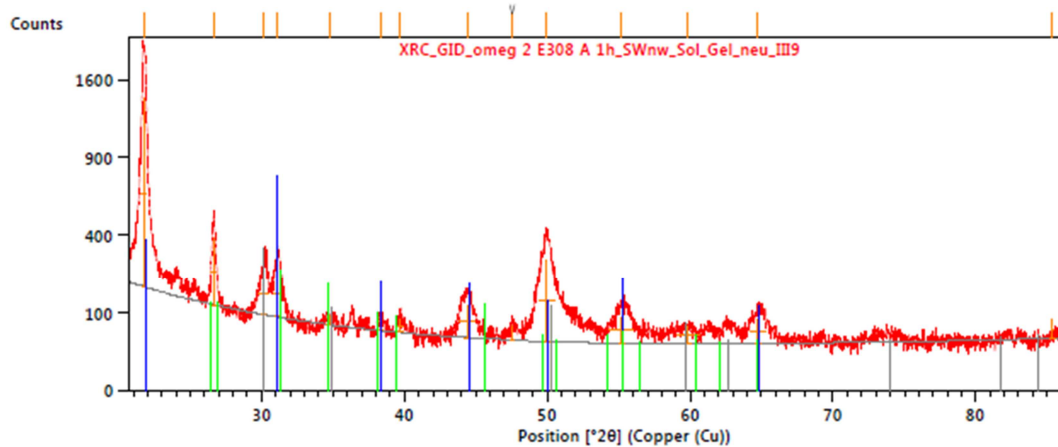
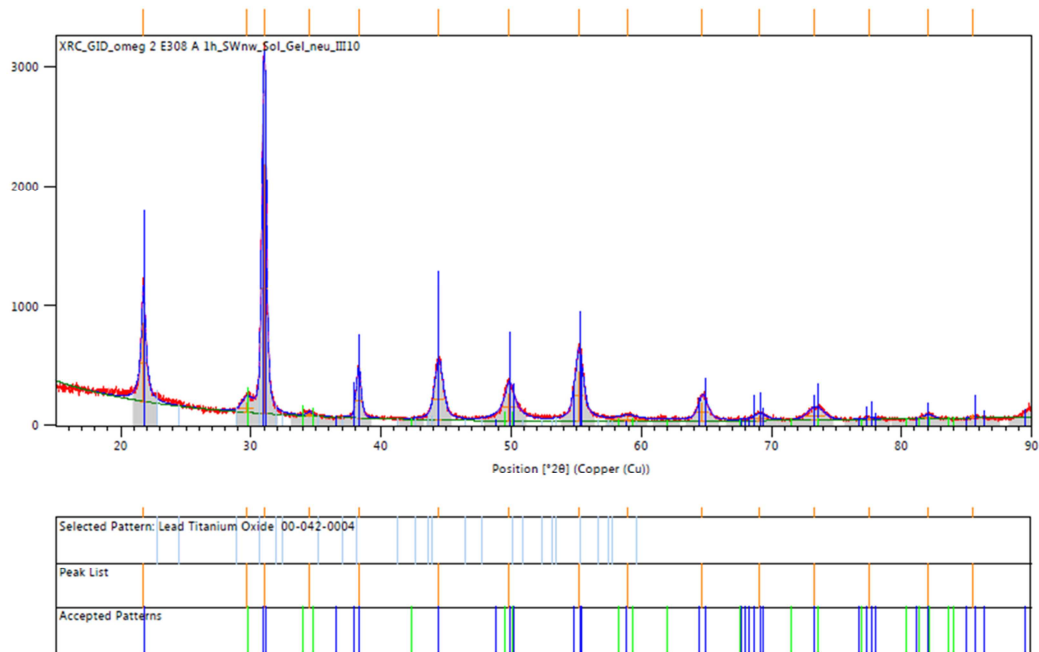


Abb. 4.37: XRD-GID Diffraktogramm von PZT-Dünnschicht auf SrTiO<sub>3</sub>. Die kleine Schichtdicke kommt mit weniger intensiven Reflexionen zusammen. Das PZT ist mit Titan- und Zirkonoxid verunreinigt.

Abb. 4.38 zeigt das XRD-GID Diffraktogramm von einer etwas dickeren PZT-Dünnschicht (hergestellt nach Synthese II.), hier wurden 10 Schichten auf das SrTiO<sub>3</sub> Substrat aufgetragen. Dementsprechend wurden intensivere Reflexe erhalten, - identifiziert wurden tetragonales und rhomboedrisches PZT. In kleiner Menge war auch kubisches ZrO<sub>2</sub> nachzuweisbar.



**Abb. 4.38:** XRD-GID Diffraktogramm von PZT-Dünnschicht auf SrTiO<sub>3</sub>. Eine Mischphase von tetragonales und rhomboedrisches PZT konnte identifiziert werden. Auch Reflexionen von kubisches ZrO<sub>2</sub> sind erkennbar.

Aufgrund der Lichtmikroskopaufnahmen und der Röntgendiffraktogramme kann davon ausgegangen werden, dass das Herstellungsverfahren erfolgreich optimiert wurde, und eine homogene, wenig rissige, polykristalline PZT-Dünnschicht hergestellt werden konnte.

### 4.3.3 Polarisation der Dünnschicht auf STO

Es wurden verschiedene Polarisationsversuche mit Mikroelektroden (auf homogenen PZT-Bereich ohne Risse) und Makroelektroden (50  $\mu\text{m}$  und 5 mm Durchmesser) durchgeführt. Die Polarisationskurve von 50  $\mu\text{m}$  Mikroelektroden ist in Abb. 4.39 a) gegeben. Bei 520  $^{\circ}\text{C}$  und 20 V Degradationsspannung sind in den ersten Stunden starke Fluktuationen zu beobachten, und nach 10 Stunden stellt sich ein konstanter Strom ein. Nähere Untersuchungen für diese starken Fluktuationen zu Beginn der Polarisation sind ausständig. Abb. 4.39 zeigt eine Mikroskopaufnahme der 50  $\mu\text{m}$  Mikroelektrode nach der Polarisation. Das PZT gleich neben der Elektrode und die Elektrode selbst sind verfärbt. Reduktionsprodukte aufgrund der hohen kathodischen Spannung sind sehr wahrscheinlich, nähere Verifizierung wurde jedoch nicht durchgeführt.

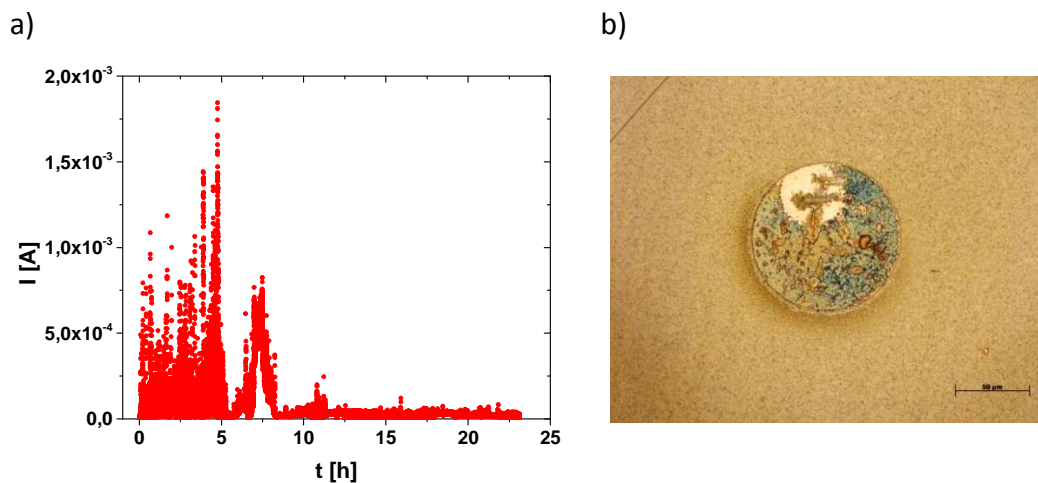


Abb. 4.39: a) Polarisationskurve der Dünnschicht, bei 520  $^{\circ}\text{C}$ , 20  $V_{\text{DC}}$ . Das STO bei dieser Temperatur und die dünne PZT-Schicht sind relativ gut leitend, deswegen wurden relativ große Stromwerte gemessen (Stromlimit war auf 5 mA eingestellt).

b) Mikroskopaufnahme der Pt-Mikroelektrode ( $\varnothing = 50 \mu\text{m}$ ) nach Polarisation bei 530  $^{\circ}\text{C}$ , 20 V, mit 500x Vergrößerung, Hellfeld. Verfärbung der Elektrode und Ausscheidungen direkt daneben sind zu beobachten.

#### 4.3.4 ToF-SIMS (Sekundärionenmassenspektroskopie) Analyse

Die polarisierte Probe mit makroskopischer Kreiselektrode (5 mm) wurde nach der Polarisation mit ToF-SIMS untersucht. Verwendet wurden mit  $\text{Bi}^+$ -Ionen. Abb. 4.40 zeigt die Tiefenprofile im feldbelasteten Teil und neben der Elektrode ohne Feld (thermal).

Es wurden  $\text{Sr}^+$  und  $\text{Pb}^+$  Konzentrationen gemessen um den Austausch der A-Platz Kationen unter Feld zu untersuchen. Die blauen Kurven zeigen den Bereich unter der Pt-Elektrode.

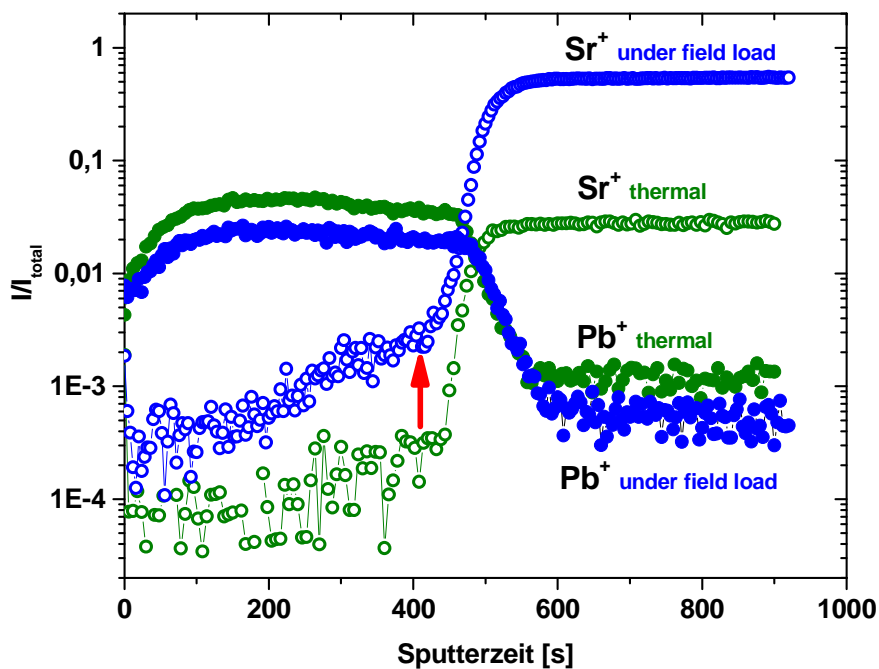


Abb. 4.40: ToF-SIMS Messung von der polarisierten PZT-Dünnschicht. Die Y-Achse zeigt die relative Signalstärke, die X-Achse die Sputterzeit, welche mit der Tiefe der abgetragenen Schicht korreliert. Die grünen Punkte sind Referenzpunkten von einem nicht polarisierten Bereich, die Blauen wurden unter der Elektrode gemessen. Die Polarisation begünstigte den Einbau der Sr-Ionen in die PZT-Schicht.

Die Bleikonzentration änderte sich nach der Feldbelastung nicht wesentlich, die Referenzmessung lieferte sowohl im PZT als auch im SrTiO<sub>3</sub> etwas höhere Werte. Die Strontiumkonzentration am Interface erhöhte sich dagegen durch die DC-Spannung deutlich, was über die erhöhte Steigung der Sr<sup>+</sup>-Kurve (unter Feld) erkennbar ist. Aufgrund der stark unterschiedlichen Intensitäten im Sr<sup>+</sup>, unter Feld und thermisch, kann jedoch keine quantitative Aussage über Diffusionsvorgänge getroffen werden.





# 5. Zusammenfassung

Um den feldinduzierten Kationentransport zu untersuchen, wurden PZT-Stackproben bei 350-550 °C mit hoher DC-Spannung polarisiert, während Impedanzmessungen durchgeführt wurden. Mittels Mikroelektroden konnten lokale Leitfähigkeitsänderungen als Folge der Polarisation untersucht werden. Weiters wurden PZT-Dünnschichten hergestellt und nach DC-Polarisation mittels ToF-SIMS analysiert. Aufgrund der Messungen können folgende Aussagen getroffen werden:

- Während der Polarisation von Stackproben ist eine Widerstandsabnahme zu beobachten, wobei das Impedanzspektrum von zu Beginn einem idealen Halbkreis teilweise in zwei Halbkreise aufsplittet. Das Kapazitätsverhältnis der zwei Halbkreise in diesem Zustand erreicht die 1:10.
- Die Aufspaltung des Impedanzspektrums ist mit dem Aufbau von Raumladungszonen an Korngrenzen in Zusammenhang zu bringen.
- Nach Feldbelastung (Relaxation) ist eine starke Widerstandssteigerung zu beobachten, nach welcher der Widerstand wieder – auf längerer Zeitskala – abklingt. Beide Prozesse zeigen sich temperaturaktiviert, die entsprechenden Aktivierungsenergien sind 1,53 eV und 1,67 eV.
- Aufgrund ortsaufgelöster Relaxationsexperimente ist auszuschließen, dass durch Polarisation im PZT zwei getrennte Schichten mit unterschiedlichen Leitungsmechanismen entstehen, für die Widerstandssteigerung während der Relaxation sind eher Raumladungseffekte verantwortlich.

- Ortsaufgelöste Messungen mittels Mikroelektroden zeigen, dass sowohl anodisch als auch kathodisch polarisiertes PZT einen niedrigeren Widerstand hat, was mit Änderung der Bleileerstellenkonzentration in Verbindung gebracht werden kann.
- Mittels Sol-Gel Verfahren wurde eine PZT-Präkursorlösung synthetisiert, welche auf STO Substrat aufgetragen und danach kalziniert 1-2  $\mu\text{m}$  dicke und nahezu rissfreie PZT-Schicht ergab. XRD-GDI Analyse der Dünnschichten zeigte eine Mischphase von PZT mit wenig  $\text{ZrO}_2$  Verunreinigung.
- Die ToF-SIMS Analyse der polarisierten Dünnschichten wies Sr-Einbau vom STO Substrat ins PZT nach.

# 6. Nachwort

An dieser Stelle möchte ich all jene erwähnen, die mich bei der Fertigstellung meiner Diplomarbeit und auch im Zuge meines gesamten Masterstudiums in Wien unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Jürgen, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in der Gruppe Elektrochemie zu arbeiten. Weiters danke ich ihm die motivierende Atmosphäre, z.B. wie er meine Ergebnisse stets mit vollem Enthusiasmus begutachtet. Erwähnenswert sind außerdem seine Vorlesungen (elektrochemische Energieumwandlung, Hochleistungskeramik), die mir die Inspiration gegeben haben, meine Kenntnisse in Richtung Elektrochemie und Elektrotechnik zu vertiefen.

Ein großer Dank geht außerdem an Christoph, meinen Betreuer, der sich jedes Mal gerne die Zeit genommen hat, bei den Messungen zu helfen, etwas zu erklären, oder die Diplomarbeit zum wiederholten Male anzusehen. Vielen Dank für die zahlreichen Ratschläge bezüglich des Studiums und auch für die Hilfe bei der Eingliederung in die Gruppe.

Zudem möchte ich noch Plüsch, Andi N., und Steffi hervorheben, an die ich mich immer wenden konnte, und Werner, der mir die vielen XRD Messungen schnell und präzise durchgeführt hat.

Auf jeden Fall möchte ich auch meine Bürokollegen (Lukas, Hamed, David, Bernhard) erwähnen, die immer eine lustige Atmosphäre geschafft haben und die immer ein offenes Ohr für sprachliche und fachliche Fragen hatten.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, vor allem meiner Mutter bedanken, die mich neben meinem Studium auch sonst voll und ganz unterstützt hat. Neben ihr haben mir meine Großeltern mein Auslandsstudium finanziell ermöglicht. Mein Dank gilt weiterhin meinem Bruder, meiner Patin, der Familie Embey-Isztin und Németh-Csóka, die mir bei den unterschiedlichsten Belangen, deren Auflistung hier nicht genug Platz hätte, geholfen haben. Danke Euch allen!



# 7. Quellenverzeichnis

1. Heywang, W., K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: evolution and future of a technology*. Vol. 114. 2008: Springer Science & Business Media.
2. Haertling, G.H., *Ferroelectric ceramics: history and technology*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(4): p. 797-818.
3. Scharf, A., *Effiziente Schichtarbeiter*. Components, 2006.
4. Rodewald, S., J. Fleig, and J. Maier, *Resistance Degradation of Iron-Doped Strontium Titanate Investigated by Spatially Resolved Conductivity Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(8): p. 1969-1976.
5. Waser, R., T. Baiatu, and K.H. Härdtl, *dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(6): p. 1645-1653.
6. Waser, R., T. Baiatu, and K.H. Härdtl, *dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: II, Single Crystals*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(6): p. 1654-1662.
7. Baiatu, T., R. Waser, and K.H. Härdtl, *dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(6): p. 1663-1673.
8. Völkl, E., *Conductivity variations in donor-doped PZT under high-field stress*. 2011.
9. Andrejs, L., *Resistance Degradation and Charge Transport in Donor-Doped PZT with Ag/Pd Electrodes*. 2012, Doctoral thesis Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2012. 113–114.
10. Andrejs, L. and J. Fleig, *Resistance degradation in donor-doped PZT ceramic stacks with Ag/Pd electrodes: I. Phenomenology of processes*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(4): p. 779-794.
11. Slouka, C., *Degradation, Defect Chemistry and Charge Transport in PLZT and PZT* Dissertation 2015.

12. Frömling, T., A. Schintlmeister, H. Hutter, and J. Fleig, *Oxide Ion Transport in Donor-Doped  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  : The Role of Grain Boundaries*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(4): p. 1173-1181.
13. Andrejs, L., H. Oßmer, G. Friedbacher, and J. Fleig, *Resistance degradation in donor-doped PZT ceramic stacks with Ag/Pd electrodes: II. Distribution of conduction paths*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(6): p. 1165-1176.
14. Slouka, C., L. Andrejs, and J. Fleig, *Defect chemistry and transport properties of Nd-doped  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$*  Journal of Electroceramics, 2014. **33**(3-4): p. 221-229.
15. Völkl, E., P. Hillebrand, and J. Fleig, *Resistance variation in donor-doped PZT stacks with Cu inner electrodes under high field stress*. Journal of electroceramics, 2011. **27**(2): p. 66-77.
16. Donnelly, N.J. and C.A. Randall, *Pb loss in Pb (Zr, Ti) O3 ceramics observed by in situ ionic conductivity measurements*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(10): p. 104107.
17. <http://ceramics.org/knowledge-center/learn-about-ceramics>, W.o.t.A.C.S. [cited 27.09.2015].
18. ruby.chemie.uni-freiburg.de. 2015; Available from: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk\\_chemie\\_3\\_2.xhtml](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_3_2.xhtml).
19. Moulson, A.J. and J.M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*. 2003: John Wiley & Sons.
20. Noheda, B., Cox, D. E., Shirane, G., Gonzalo, J. A., Cross, L. E., Park, S. E, *A monoclinic ferroelectric phase in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  solid solution*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(14): p. 2059-2061.
21. Rouquette, J., J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, C. Bousquet, L. Konczewicz, F. Gorelli, and S. Hull, *Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate*. Physical Review B, 2004. **70**(1): p. 014108.
22. Bouzid, A., E. Bourim, M. Gabbay, and G. Fantozzi, *PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(13): p. 3213-3221.
23. Ranjan, R., S. Mishra, and D. Pandey, *Room temperature structure of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(6): p. 3266-3274.

24. Qiu, W. and H.H. Hng, *Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **75**(1): p. 151-156.
25. Buchanan, R.C., *Ceramic materials for electronics*. Vol. 25. 2004: CRC press.
26. Boukamp, B.A., M.T. Pham, D.H. Blank, and H.J. Bouwmeester, *Ionic and electronic conductivity in lead–zirconate–titanate (PZT)*. Solid State Ionics, 2004. **170**(3): p. 239-254.
27. Moulson, A.J., Herbert, J.M., *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2003: Wiley.
28. Holman, R.L. and R.M. Fulrath, *Intrinsic nonstoichiometry in the lead zirconate-lead titanate system determined by Knudsen effusion*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(12): p. 5227-5236.
29. Warren, W.L., D. Dimos, and R.M. Waser, *Degradation mechanisms in ferroelectric and high-permittivity perovskites*. MRS bulletin, 1996. **21**(07): p. 40-45.
30. Dimos, D., W. Warren, M. Sinclair, B. Tuttle, and R. Schwartz, *Photoinduced hysteresis changes and optical storage in (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films and ceramics*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(7): p. 4305-4315.
31. Mayer, K., *C-AFM investigations of degraded donor doped lead zirconate titanate samples with copper electrodes*. Diplomarbeit, TU Wien, 2014.
32. Fleig, J., *Electrical and Electrochemical Investigations of Inhomogeneities in Solid State Ionics*. Habilitationsschrift, 2002.
33. Andrade, C., D.S.P. Abdalla, M.D. Oliveira, T. Faulin, and V. Hering, *Biosensors for detection of Low-Density Lipoprotein and its modified forms*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
34. Huber, T., A. Opitz, M. Kubicek, H. Hutter, and J. Fleig, *Temperature gradients in microelectrode measurements: Relevance and solutions for studies of SOFC electrode materials*. Solid State Ionics, 2014. **268**: p. 82-93.
35. I. Y. (Steve) Shen, G.Z.C., Chia-Che Wu, Cheng-Chun Lee, *PZT Thin-Film Meso- and Micro Devices*. Ferroelectrics, 2006(342): p. 15-34.
36. Meng, X., J. Cheng, B. Li, S. Guo, H. Ye, and J. Chu, *Low-temperature preparation of highly (111) oriented PZT thin films by a modified sol–gel technique*. Journal of Crystal Growth, 2000. **208**(1): p. 541-545.

37. Wolf, R. and S. Trolier-McKinstry, *Temperature dependence of the piezoelectric response in lead zirconate titanate films*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(3): p. 1397-1406.
38. Xu, B., N.G. Pai, and L.E. Cross, *Lanthanum doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films from acetic acid-based sol-gel method*. Materials Letters, 1998. **34**(3): p. 157-160.
39. <http://www.crystec.de/>, CrysTec GmbH, Single Crystal Data Sheet 2015.
40. Cook Jr, W., D. Berlincourt, and F. Scholz, *Thermal expansion and pyroelectricity in lead titanate zirconate and barium titanate*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(5): p. 1392-1398.
41. Slouka, C., *Partial Conductivities and Chemical Diffusion in Donor-Doped lead Zirconate Titanate (PZT) - Master Thesis*, in CTA. 2012, Vienna University of Technology: Vienna.
42. Frömling, T., H. Hutter, and J. Fleig, *Oxide Ion Transport in Donor-Doped  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  : Near-Surface Diffusion Properties*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(5): p. 1692-1700.
43. Ossmer, H., *Resistance Degradation of Lead Zirconate Titanate Investigated by Conductive AFM and Optical Methods*. Diplomarbeit, TU Wien, 2012.
44. Ossmer, H., Slouka, C., Andrejs, L., Blaha, P., Friedbacher, G., Fleig, J., *Electrocoloration of donor-doped lead zirconate titanate under DC field stress*. Solid State Ionics, 2015. **281**: p. 49-59.
45. Christoph Slouka, T.K., E. Navickas, H. Hutter, K. Reichmann, J. Fleig, *Defect Chemistry of Nominally Donor and Acceptor Doped Lead Zirconate Titanate (PZT) Investigated by Oxygen Tracer Exchange and Impedance Spectroscopy*. in preparation, 2015.
46. Holzlechner, G., D. Kastner, C. Slouka, H. Hutter, and J. Fleig, *Oxygen vacancy redistribution in  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT) under the influence of an electric field*. Solid State Ionics, 2014. **262**: p. 625-629.
47. Deb, N., S. Baruah, N.S. Sarma, and N. Dass, *Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics of barium (II) bis (oxalato) barium (II) dihydrate and lead (II) bis (oxalato) lead (II) monohydrate*. Thermochemica Acta, 1999. **329**(2): p. 129-139.



# 8. Anhang

## 8.1 Häufig verwendete Abkürzungen

PZT	Blei-Zirkonat-Titanat, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
Cu-PZT	PZT mit Kupferinnenelektroden
STO	Strontium-Titanat
$Z'[\Omega]$	Impedanz, Realteil
$Z''[\Omega]$	Impedanz, Imaginärteil
$R[\Omega]$	Widerstand [Ohm]
$C[F]$	Kapazität [Farad]
$\epsilon_0[F/m]$	Permeabilität des Vakuums
$\epsilon_r[-]$	Relative Permeabilität
$d[m]$	Dicke, Länge
$A[m^2]$	Fläche
$D^\delta[cm^2/s]$	Chemischer Diffusionskoeffizient

## 8.2 Probengeometrien

Tab. 8.1: Abmessungen der in dieser Thesis verwendeten Proben

Probennummer	Probentyp	Länge [mm]	Höhe [mm]	Dicke [mm]		
<b>I</b>	1	Mikro	7,22	0,89	2,01	
	2	Mikro	7,24	0,91	1,61	
	3	Mikro	7,24	0,92	3,34	
	5	Mikro	7,22	0,74	2,51	
	8	Mikro	7,23	0,58	3,78	
	9	Deckplatte	7,24	1,13	7,22	
	10	Deckplatte	7,26	0,75	7,28	
	11	Deckplatte	7,26	0,75	7,28	
	12	Deckplatte	7,23	1,44	7,27	
	<b>II</b>	1	Deckplatte	7,23	0,73	7,29
		2	Mikro	7,25	0,84	3,22
		3	Mikro	7,23	0,70	2,03
4		Deckplatte	7,24	1,00	7,25	
5		Deckplatte	7,25	1,09	7,27	
6		Mikro	7,22	0,61	2,70	
8		Mikro-Makro	6,62	1,71	2,00	
9		Mikro-Makro	6,89	1,70	1,66	
10		Mikro-Makro	6,82	1,71	2,00	
11		Mikro-Makro	6,84	1,63	2,50	
12		Mikro-Makro	6,45	1,70	2,50	
<b>IV</b>		1	Mikro-Makro	6,82	1,81	2,50
	2	Mikro-Makro	6,82	1,95	1,67	
	3	Mikro-Makro	6,82	1,94	2,56	
	4	Mikro-Makro	6,82	1,94	1,67	
	5	Mikro-Makro	6,82	1,93	1,67	
	6	Mikro-Makro	6,82	1,23	2,52	
	7	Mikro	4,50	0,81	3,77	

## 8.3 Weitere Messungen

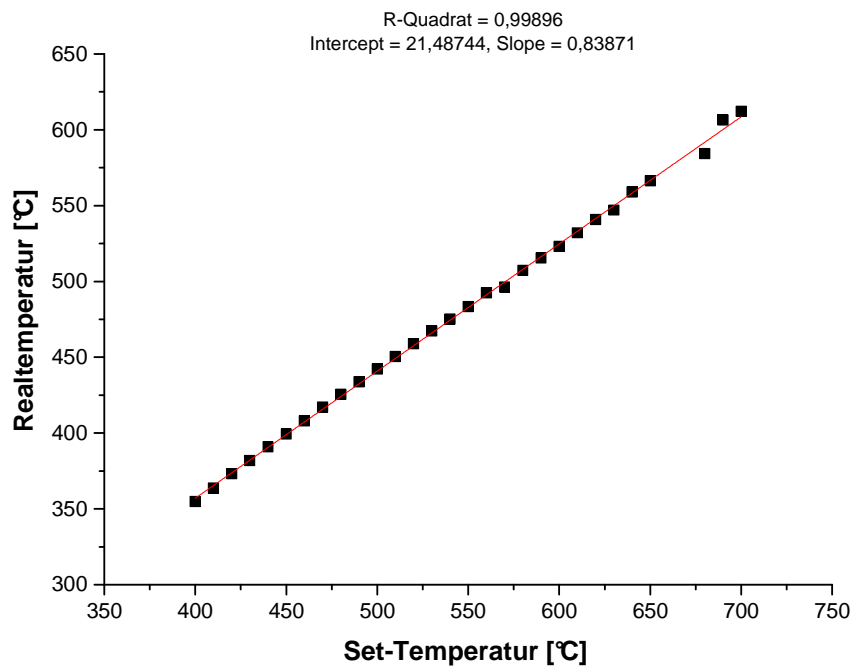


Abb. 8.1: Zusammenhang zwischen der realen und der eingestellten Temperatur am Mikromesstand. Die Differenz ist bei 700 °C 88 °C. Die Bestimmung der Differenz basierte auf dem Vergleich des spezifischen Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen.