



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

# DIPLOMARBEIT

## **Widerstandsdegradation von Blei-Zirkonat-Titanat Multischichtaktuatoren mit Kupferinnenelektroden**

Ausgeführt am Institut für  
Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie  
der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von Univ. Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig  
und Dipl.-Ing. Lukas Andrejs

durch

Can Ayrancioglu  
e0325447@student.tuwien.ac.at  
Währingerstrasse 188-190/7/18  
1180 Wien

11. November 2011



## 1 Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinem Betreuer Professor Dr. Jürgen Fleig bedanken, der im Zuge seiner Vorlesungen bei mir das Interesse an der Elektrochemie geweckt hat und mir die Möglichkeit bot, mich im wissenschaftlichen Bereich selbstständig weiterzuentwickeln. Seine Höflichkeit und sein immenses Maß an Geduld waren für mich immer stets vorbildlich.

Weiters gilt mein Dank dem betreuenden Assistenten DI Lukas Andrejs, der für mich stets ein guter Freund und Ratgeber war. Ich habe ihn oft als Meister Luke Skywalker angesehen und sein fundiertes Wissen, das er stets an den Tag legte, zeigte mir, dass die Macht mit ihm sehr stark war ;-)

Zugegeben, ich habe etwas länger mit der Arbeit gebraucht, als ich ursprünglich geplant hatte, aber das machte meiner Freude keinen Abbruch - im Gegenteil; ich genoss die vielen lustigen Stunden mit der Gruppe. Die Leute waren für mich mehr eine Familie als bloß „Kolleginnen und Kollegen“. Ich werde mich noch lange an unsere Kuchen-Mampf-Orgien mit meinen Zimmergenossen erinnern. Der ganzen Arbeitsgruppe: Lukas, Hinnerk, Christoph und Christoph (AC/DC), Andreas, Gerald, Tobi, Sandra, Steffi, Martin, Matthias, Markus, Alex, Edvinas, Roland, Gishlain und sonst allen anderen meinen größten Dank :D

Erwähnen muss man klarerweise auch das beste Sekretariat dieses Universums, mit Carina, Karin, Daniela und unseren Superhelden Udo und Kurt (Judge Kurt - denn er ist das Gesetz!)

Danke auch an Caroline Riegler und Stefan Huber, die mich beim Formatieren dieses Werkes tatkräftig unterstützt haben.

Danke an Stefan Merz, mit dem ich all die Jahre das Studium konsequent durchgestanden habe.

Zuletzt möchte ich mich selbstverständlich bei meiner Familie sehr bedanken, die mir dieses intensive Studium ermöglicht hat.

*Was wir wissen, ist ein Tropfen. Was wir nicht wissen, ein Ozean.*

Isaac Newton

## 2 Abstract

Blei-Zirkonat-Titanat,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), kurz „PZT“, ist seit vielen Jahren eine der wichtigsten Funktionskeramiken in der Forschung und im Alltag. Anwendungen reichen von piezoelektrischen Schichten in Mobiltelefonen, Ultraschallgeräten und Drucksensoren bis hin zu Aktuatoren in Direkteinspritzsystemen von Verbrennungsmotoren. Trotz der vielen Anwendungsgebiete besitzt dieses Material gewisse Probleme bei der Langzeitstabilität. Mechanische und elektrische Alterungserscheinungen können zum Ausfall von Geräten führen und solche Degradationsvorgänge werden häufig mit Punktdefekten im Kristallgitter in Verbindung gebracht. In vielen Fällen sind jedoch die exakten Mechanismen nicht ausreichend verstanden.

In dieser Arbeit wurden Degradationsexperimente an individuellen Schichten von donator-dotierten PZT-Multischichtaktuatoren mit Kupferinnenelektroden durchgeführt. Zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  und bei unterschiedlich hohen Spannungen wurde das Material degradiert und dessen Degradationsverhalten studiert. Abhängig von angelegter Spannung und Temperatur kam es dabei zu einem Kurzschluss, oft verbunden mit „Kraterbildungen“. Die degradierten Schichten verloren dabei ihren hohen Widerstand und der stark leitfähige Zustand konnte „eingefroren“ werden. Oberflächennahe bzw. im Volumen sich befindliche Leitungspfade könnten diese Kurzschlüsse erklären. Um dies zu prüfen, wurden diverse Messungen an geteilten bzw. abgeschliffenen Probenschichten vorgenommen, um einen etwaigen Leitungspfad zu isolieren. Es stellte sich heraus, dass nur wenige, sehr lokale Leitungspfade vorhanden sind. Ferner wurden Schichten nach Degradationsversuchen relaxiert und anschließend wieder degradiert - dabei wurde beobachtet, dass es nur zu einer scheinbaren Relaxation des Materials kommt.

## **Resistance degradation of lead-zirconate-titanate (PZT) multi layer actuators with copper inner electrodes**

Lead zirconate titanate,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), also known as „PZT“, has been one of the most important functional ceramic materials in science and every day's life for many years. Its field of applications reaches from piezoelectrical thin films in mobile phones, ultra sonic devices and pressure sensors to actuators in direct injection systems of combustion engines. Despite its great application range the material suffers from fatigue and aging. Mechanical and electrical degradation of a device is often associated with point defects in the ceramics. However, in many cases the detailed mechanisms are still under discussion or unknown.

In this work, various degradation experiments were performed on individual layers of donor doped PZT multi-layer-actuators with copper inner electrodes. The material was stressed by high voltages at temperatures between  $500^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$  and its degradation behaviour was studied. In dependence of voltage and temperature, short circuits in combination with „cracks“ could be observed. The degraded layers lost their high resistance and the resulting conductive state could be „frozen-in“. Conduction paths on the surface as well as in the bulk might cause this short circuit. In order to clarify the location of the short circuit, various measurements were performed on divided and grinded sample layers to isolate a possible conduction path. It turned out, that only a few, very local conduction paths exist. Moreover layers were relaxed after degradation experiments and after relaxation they were again degraded. These experiments revealed that the relaxation of the resistance was only an apparent one.

### 3 Inhaltsverzeichnis

1	Danksagung.....	3
2	Abstract.....	4
3	Inhaltsverzeichnis.....	6
4	Einführung.....	8
5	Theoretischer Hintergrund.....	10
5.1	Elektrokeramiken.....	10
5.1.1	Defektchemie.....	10
5.1.2	Punktdefekte.....	11
5.1.3	Intrinsische und extrinsische Defekte.....	11
5.1.4	Nichtstöchiometrie.....	13
5.1.5	Brouwer-Diagramme.....	14
5.1.6	Elektrische und ionische Leitfähigkeit.....	17
5.1.7	Korngrenzen.....	18
5.2	PZT.....	18
5.2.1	Perowskit-Struktur.....	19
5.2.2	Piezoelektrizität.....	21
5.2.3	Polung.....	22
5.2.4	Dotierung.....	23
5.2.5	PbO-Abdampfung.....	24
5.2.6	Alterungsprozess.....	24
5.2.7	Widerstandsdegradation.....	24
5.3	Impedanzspektroskopie.....	25
6	Experimentelles.....	26
6.1	Proben.....	26
6.2	Messgeräte.....	28
6.3	Messprozedur.....	30
6.3.1	AC- und DC-Messungen.....	30
6.3.2	Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ .....	31
6.3.3	Temperatur.....	31
7	Ergebnisse und Diskussion.....	32
7.1	Typischer Degradationsverlauf.....	32
7.2	Typische Impedanzspektren.....	33
7.3	Schleifexperimente.....	36
7.4	Teilungsexperimente nach der Degradation.....	52
7.5	Teilungsexperimente vor der Degradation.....	62
7.6	Relaxationen degradiertter Schichten.....	71

7.7	Schwärzung.....	73
7.8	Kraterbildungen .....	75
8	Probleme und Problembeseitigung.....	80
8.1	Probleme .....	80
8.2	Problembeseitigung.....	81
8.3	Der Einfluss der Stromlimitierung des DC-Messgeräts auf die Kraterbildung...	82
9	Zusammenfassung.....	83
10	Quellenverzeichnis .....	84

## 4 Einführung

Festkörperoxide mit Perowskitstruktur sind häufig eingesetzte Elektrokeramiken und finden sich in einer Vielzahl von Applikationen wie Kondensatoren, Lautsprechern, Temperatur- und Gassensoren, piezoelektrische Aktuatoren, usw. Drei in diesem Zusammenhang wichtige Materialien sind  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), letzteres als PZT abgekürzt.

Beim Anlegen einer externen Spannung an das ferroelektrische PZT richten sich wie bei allen ferroelektrischen Materialien die ungerichteten, polaren Domänen im Kristall parallel zum Feld aus. Nach dieser Polung zeigte PZT piezoelektrisches Verhalten; d.h. es ändert seine Polarisierung durch mechanische Belastung (direkter Piezoeffekt) und seine Dimensionen durch das Anlegen eines elektrischen Feldes (inverser Piezoeffekt). Grundlage hierfür ist die tetragonale oder rhomboedrische Verzerrung der kubischen Perowskitstruktur des Kristalls (siehe Kap. 5.2.1). Der Vorteil von PZT liegt in der guten Betriebseigenschaft, leichten Verarbeitung und der großen Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten durch Änderung der Zusammensetzung und Dotierung [1].

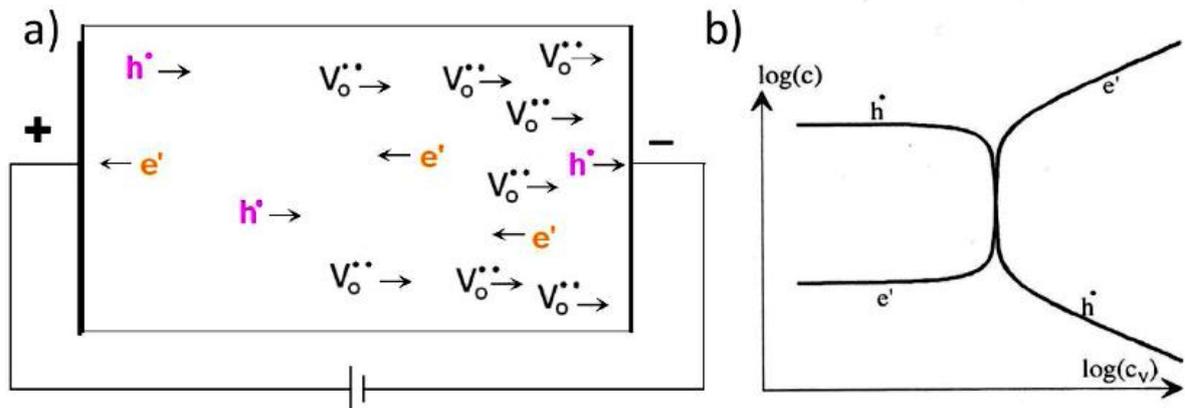
Obwohl PZT im Alltag häufig vorkommt, ist dessen Defektchemie nach wie vor nur teilweise aufgeklärt. Dies mag überraschen, denn die Eigenschaften einer jeden Keramik hängen stark von der Zusammensetzung und Defektkonzentration ab. Dabei spielt auch der Verarbeitungsprozess eine große Rolle für die Defektkonzentration; wichtig zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang eine etwaige Abdampfung von PbO während des Sinterungsprozesses [2], was zu einer erheblichen Nichtstöchiometrie führen kann. Man nimmt an, dass Elektronen, Elektronenlöcher und Sauerstoffleerstellen als Ladungsträger fungieren [2-6]. Es stellt sich jedoch nach wie vor die Frage, unter welchen Druck- und Temperaturgegebenheiten bzw. bei welcher Konzentration von Fremdatomen elektronische oder ionische Leitfähigkeit dominiert. Neuere Forschungsergebnisse lassen darauf schließen, dass Korngrenzen als Leitungspfade für Sauerstoffleerstellen dienen könnten [7].

Die Hauptprobleme bei der Anwendung von PZT sind Ermüdungserscheinungen, Alterung und Widerstandsdegradationen, die zu einer Beeinträchtigung oder sogar zum kompletten Ausfall eines Geräts führen können. Der Verschleiss des Materials wird oft der Migration von Defekten (Sauerstoffleerstellen) in die Domänengrenzen oder der Anordnung der Defektdipole entlang der elektrischen Feldrichtung zugeordnet. Diese Effekte führen zu einer Minderung der piezoelektrischen Koeffizienten [8, 9], was bei Materialien mit erwünschten piezoelektrischen Eigenschaften vermieden werden sollte.

Ein weiteres wichtiges Phänomen, das zur Fehlfunktion der Keramik führt, ist die sogenannte Widerstandsdegradation. Diverse Forschungsarbeiten haben sich dieser Problematik angenommen und dabei herausgefunden, dass es sich hierbei um Bildungen von Metallendriten entlang von Korngrenzen bzw. Mikrofrakturen handeln könnte [10-12]. Dabei wurden hohe Silberkonzentrationen entlang der Korngrenzen beobachtet [11] und  $\text{Ag}^+$  (und andere)-Ionen lagerten sich an der Kathode ab. Mit dem Degradationsverhalten von PZT beschäftigen sich auch eine Reihe andere Arbeiten. [13, 37, 54, 55]. Viele experimentelle Beobachtungen sind aber weiterhin nicht geklärt.

Im Gegensatz zu PZT findet man für  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  zufriedenstellende Theorien zur Ursache der Widerstandsdegradation. Das gängige Modell erklärt einen Widerstandsabfall unter hoher Feldbelastung in einem akzeptor-dotierten  $\text{SrTiO}_3$  Ein- und Polykristall mit einer stöchiometrischen Polarisierung (Wagner-Hebb-Polarisierung) [14-16]. Hierbei wird angenommen, dass die Elektroden für ionische Ladungsträger äußerst blockierend sind, hingegen für Elektronen fast kein Hindernis darstellen. Legt man ein Feld an, wandern alle beweglichen

Ladungen (Elektronen, Löcher und Sauerstoffleerstellen) zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Wie schon erwähnt, passieren die Elektronen (und ihre entsprechenden Löcher) in der Regel die Elektroden, während sich die Sauerstoffleerstellen an der Kathode (-) anreichern bzw. sich an der Anode (+) abreichern (Abb. 4.1 a). Die freien Elektronen gleichen sich an die Sauerstoffleerstellenprofile an, um eine Ladungsneutralität zu bewirken und bilden dadurch einen Gradienten aus (Abb. 4.1 b).



**Abb. 4.1:** a) Bewegung des Ladungsträgerflusses. b) Konzentrationsabhängigkeit der Elektronen  $e'$  und Löcher  $h^\bullet$  von der Sauerstoffleerstellenkonzentration  $c_v$  der Bindung. Quelle: [27]

Dabei lassen sich 3 unterschiedliche Regime ausmachen: Ein p-leitender Teil nahe der Anode, ein zentraler Bereich mit vorherrschender Sauerstoffionenleitung und ein n-leitender Bereich an der Kathode. Eine Zunahme der Leitfähigkeit stellt sich besonders bei höheren Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  ein und nach Abschalten des Feldes drückt sich eine langsame Equilibrierung durch Sauerstoffleerstellendiffusion aus. Eine experimentelle Bestätigung dieses Modells findet man in [17].

So sehr dieses Modell auch plausibel erscheint, lässt es sich nur auf akzeptor-dotierte  $\text{SrTiO}_3$  oder  $\text{BaTiO}_3$  Keramiken anwenden. Polykristallines  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  mit  $\text{La}^{3+}$  (Donator) zeigen selbst nach vielen Stunden bei  $350^\circ\text{C}$  keine Widerstandsdegradation [18]. Grund dafür dürfte das Fehlen von Sauerstoffleerstellen in positiv dotierten Keramiken sein.

PZT sollte im Prinzip eine ähnliche Defektchemie wie  $\text{SrTiO}_3$  aufweisen. Eine etwaige  $\text{PbO}$ -Abdampfung könnte jedoch eine Reihe zusätzlicher Effekte bewirken [37].

## **Ziel dieser Arbeit**

In dieser Diplomarbeit ging es darum, das Leitfähigkeitsverhalten bzw. die Widerstandsdegradation von donator-dotiertem PZT unter hohen Feldbelastungen zu untersuchen. Dabei wurden DC (Gleichstrom) Messungen durchgeführt, mit vorherigen bzw. nachfolgenden Analysen mittels Impedanzspektroskopie. Die Experimente wurden an Einzelschichten von Multischichtaktuatoren mit Cu-Innenelektroden innerhalb der Probe gemacht. Um den Prozess der Leitfähigkeitsänderung zu beschleunigen, wurden hierbei hohe Temperaturen (zwischen 500° C und 550° C) eingesetzt. Ferner wurde der Kurzschluss nach jedem Durchschlag (hohe Leitfähigkeit im Material) unter Spannung und abgeschalteter Temperatur des Heiztisches eingefroren; Ziel war dann die Lokalisation und Charakterisierung der entstandenen Leitungspfade.

## **5 Theoretischer Hintergrund**

### **5.1 Elektrokeramiken**

Elektrokeramiken sind anorganische, nicht-metallische Materialien mit einem kristallinen Aufbau (geordnete Struktur) [19] und haben auf den ersten Blick nichts mit Gasen und Flüssigkeiten zu tun. In bestimmten Zusammenhängen können reale Festkörper jedoch ein Verhalten zeigen, dass mit Konzepten beschreibbar ist, wie sie auch für Gase und Flüssigkeiten verwendet werden [20]. Die Defekte im Kristall spielen hierbei eine Hauptrolle und beeinflussen z.B. stark die elektrischen Eigenschaften.

#### **5.1.1 Defektchemie**

In einem idealen Kristall befinden sich die Atome (bzw. Ionen) in periodischer Reihenfolge auf fixen Positionen innerhalb eines unendlichen, dreidimensionalen Kristallgitters. Die kleinste sich wiederholende Einheit in diesem Material ist die sogenannte Einheitszelle oder Elementarzelle. Sie beinhaltet alle Teilchen der Keramik im gleichen Verhältnis und relativem Abstand zur nächsten Zelle. Im Alltag existieren keine idealen Kristalle, weil jedes Objekt eine Oberfläche (räumliche Begrenzung des Volumens) und Defekte innerhalb der Gitterstruktur hat, was zur Abweichung von der Idealität führt. Die Defekte hängen von einigen Parametern ab, wie der Temperatur, der Atmosphäre, dem Druck, der Kristallzusammensetzung und dem Herstellungsprozess [21-23].

Dem 2.Hauptsatz der Thermodynamik zufolge existiert in einem thermisch balancierten System eine Unordnung bzw. Entropie der Teilchen. Nur bei 0 K kann es theoretisch ein ideales Kristallgitter geben. Oberhalb des Nullpunkts müssen sich aus entropischen Gründen Defekte bilden [21].

Defekte unterteilen sich wie folgt in 4 Gruppen [24]:

- 0-dimensionale Defekte: Punktdefekte (atomare und elektronische Fehlstellen)
- 1- dimensionale Defekte: Liniendefekte (Versetzungen)
- 2- dimensionale Defekte: Planare Defekte (Oberflächenfehler, Korngrenzen)
- 3- dimensionale Defekte: Räumliche Defekte (Poren, Einlagerungen)

Die 1-, 2-, und 3-dimensionalen Defekte sind Artefakte des Herstellungsprozesses, während Punktdefekte thermodynamisch stabil sein können und ausschlaggebend für den Ladungstransfer in ionischen Festkörpern sind. Eine nähere Betrachtung erläutert ihre Wichtigkeit.

### 5.1.2 Punktdefekte

Punktdefekte sind Fehler an einem einzelnen Gitterpunkt. Diese können Ionenfehlstellen, ein Ion zwischen den idealen Gitterpunkten (Zwischengitterstellen bzw. „interstitial“) oder ein Fremdion, das ein anderes ersetzt, sein. In ionischen Festkörpern sind Punktdefekte entsprechend der regulären Ladungsverteilung geladen. Geladene Defekte sind in der Lage, ausgleichende Ladungen zu kreieren, sodass Defektpaare entstehen können, um eben eine elektrische Neutralität im Material zu gewährleisten.

KRÖGER und VINK führten eine Schreibweise in der Defektchemie ein, um mit den verschiedenen Charakteristika von Defekten (Teilchen, Ladungen, etc.) leichter umgehen zu können. Die sogenannte Kröger-Vink-Notation schaut wie folgt aus [25]:

$$S_{\text{Position}}^{\text{Relative Ladung}}$$

S bezeichnet die Spezies; diese kann sein [26]:

Atome z.B. Si, Ni, O, Cl

Freie Gitterstellen (V)

Elektronen (e)

Löcher (h)

Der tiefgestellte Index bezeichnet die Gitterposition, welches die Spezies besetzt; beispielsweise Ni anstelle von Cu. Im Falle einer Zwischengitterstelle wird hier „i“ (interstitial) eingesetzt.

Die Aufschrift gibt die relative Ladung relativ zur Ladung des dort in der Regel sitzenden Ions an. Beispielsweise hat Nickel in ionischen Kristallen oft die gleiche Anzahl von Valenzelektronen wie Kupfer, sodass die relative Ladung im obigen Beispiel Null ist. Das Symbol „x“ wird benutzt, um zu zeigen, dass kein Ladungsunterschied zwischen ersetzttem und ersetzendem Ion existiert. Punkte „•“ symbolisieren positive Ladungen und „'“ negative Ladungen (auch Schrägstrich „/“ und Minus „-“ sind zulässig).

Einige nennenswerte Beispiele wären Ag-Zwischengitterstellen  $\text{Ag}_i^\bullet$  im AgCl, Sauerstoffleerstellen  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ , freie Elektronen  $e'$  im Leitungsband (LB), Elektronenlöcher  $h^\bullet$  im Valenzband (VB) und Null zur Bezeichnung defektfreier Konfigurationen.

### 5.1.3 Intrinsische und extrinsische Defekte

Bei den keramischen Festkörpern gibt es 2 Arten von Punktdefekten: Intrinsische und extrinsische Defekte. Intrinsische Defekte sind inhärente Phänomene eines jeden rein ionischen Kristalls, während im Gegensatz dazu extrinsische Defekte absichtlich mittels Dotierung eingebracht werden [23].

Die 2 bedeutendsten intrinsischen Defektkombinationen sind die *Frenkel-Fehlordnung* (Zwischengitterstellen und Fehlstellen desselben Ions - in der Regel Kationen - dominieren) und

die *Schottky-Fehlordnung* (Anion- und Kationfehlstellen sind die dominierenden Defekte) [20, 27].

Anhand von AgCl und NaCl können die chemischen Reaktionen wie folgt angeschrieben werden:



Entsprechend dieser Gleichungen ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K aus dem Massenwirkungsgesetz wie folgt:

$$K_f = [V'_{\text{Ag}}][\text{Ag}_i^\bullet] \quad (3)$$

$$K_s = [V'_{\text{Na}}][V_{\text{Cl}}^\bullet] \quad (4)$$

Die Klammern bezeichnen die Konzentration und die Indizes stehen für *Frenkel* bzw. *Schottky*.

Die Bildung intrinsischer Defektpaare geht immer auf endothermem Wege, was die Enthalpie und die Gibbs-Energie erhöht. Im Gegensatz dazu erhöht jeder Defekt die Konfigurationsentropie innerhalb des Systems (viele Anordnungsmöglichkeiten für den Defekt) und die Gibbs-Energie G ändert sich um:

$$\Delta G = n\Delta g - T\Delta S \quad (5)$$

n gibt die Anzahl der Defektpaare an,  $\Delta g$  ist die freie Bildungsenthalpie für ein Defektpaar, T die absolute Temperatur und  $\Delta S$  die Änderung der Konfigurationsentropie.  $\Delta S$  wird durch die Boltzmann-Gleichung ausgedrückt:

$$\Delta S = k \ln \Omega \quad (6)$$

k ist hier die Boltzmann-Konstante und  $\Omega$  die Anordnungsmöglichkeit der Defekte. Die Entropieänderung kann bis zu einer gewissen Konzentration die Bildungsenthalpie für Defekte übersteigen, was zu einem Minimum der Gibbs-Energie in der Gleichgewichtskonzentration führt. Die Anzahl der Defektpaare ist gegeben durch:

$$n = N e^{-\frac{\Delta g}{2kT}} \quad (7)$$

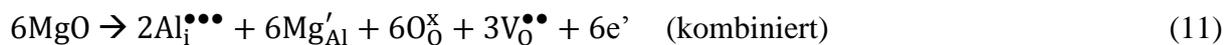
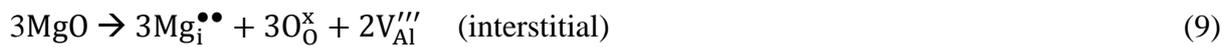
N ist die totale Anzahl an Gitterplätzen. Für eine genauere Ableitung der Gleichung empfiehlt sich [23].

Die Formel veranschaulicht, dass die Anzahl der Defekte exponentiell von der Temperatur und von der Bildungsenthalpie für Defekte abhängt. Es dominiert jener Defekt mit dem kleinsten  $\Delta g$  im Kristall [21, 27].

Extrinsische Defekte können von Unreinheiten bzw. Fremdstoffen aus der Umgebung des Materials herrühren. Jedoch werden in den meisten Fällen die Keramiken absichtlich mit Fremdteilchen dotiert, um ihre Eigenschaften zu ändern bzw. eine Optimierung vorzunehmen.

Die eingebrachten Ionen haben in der Regel eine andere Ladung als die ersetzten Ionen. Dies zwingt das Material zur Ladungsneutralität.

Die dotierten Teilchen müssen mit einer gegenteiligen Ladung neutralisiert werden; dabei ist wichtig, welcher Kompensationsmechanismus die niedrigste Bildungsenthalpie hat und somit dominiert. Von verschiedenen Möglichkeiten sind folgend 4 Einbaumechanismen von MgO in das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Beispiel angegeben [23]:



In der Defektchemie ist es nicht essentiell den exakten Einbaumechanismus zu formulieren; viel wichtiger sind die effektiven Ladungen und Konzentrationen des dotierten Teilchens [54]. Teilchen die in der Lage sind Elektronen zu spenden, nennt man „Donatoren“ und diejenigen die Elektronen aufnehmen oder Löcher bilden, „Akzeptoren“.

Intrinsische Defektkonzentrationen nehmen im Gegensatz zu extrinsischen Defekten mit steigender Temperatur zu, d.h. die intrinsischen Effekte dominieren eher bei hohen Temperaturen. In manchen Materialien kann die Bildungsenergie der intrinsischen Defekte jedoch so hoch und die resultierende Konzentration so niedrig sein, dass bei allen Temperaturen extrinsische Defekte überwiegen [23].

Die Defektkonzentration  $c_{\text{def}}$  berechnet sich dann aus [27]:

$$c_{\text{def}} = c_{\text{dop}} \left| \frac{z_{\text{dop}}}{z_{\text{def}}} \right| \quad (12)$$

wo  $z_{\text{dop}}$  und  $z_{\text{def}}$  die Ladungszahlen der dotierten und kompensierenden Defekte sind und  $c_{\text{dop}}$  die extrinsische Defektkonzentration.

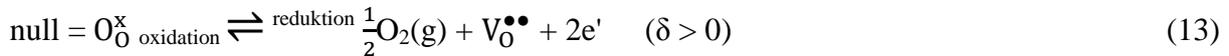
#### 5.1.4 Nichtstöchiometrie

Für den technischen Einsatz von Festkörperperoxiden, zu denen das zu untersuchende Material gehört, ist es wichtig festzustellen, in welcher Atmosphäre der ganze Arbeitsprozess (genauer gesagt, die Equilibrierung der Keramik mit dem umgebenden Gas) abläuft. Oxidation und Reduktion führen in Abhängigkeit vom atmosphärischen Sauerstoff zu thermodynamisch stabilen nichtstöchiometrischen Verbindungen mit Kationen- (z.B. Fe<sub>1- $\delta$</sub> O) oder Sauerstoffmangel (z.B. TiO<sub>2- $\delta$</sub> ) [37]. Der  $\delta$ -Wert gibt die Nichtstöchiometrie an und hängt i.d.R. vom Partialdruck der Teilchen in der umgebenden Atmosphäre ab.

Es ist nicht leicht vorauszusagen, auf welche Art und Weise sich die Nichtstöchiometrie in der gesuchten Verbindung ausbildet. Eingebaute Elemente können Leerstellen oder Zwischengitterstellen sein, die zur Ladungsneutralität Elektronen oder Löcher erzeugen und bei dotierten Kristallen ist es noch komplizierter, da es zur Konkurrenz zwischen elektronischen und ionischen Defektreaktionen kommt.

Zur Veranschaulichung sei hier ein Beispiel gegeben:

Für ein zweiwertiges Metalloxid mit Sauerstoffleerstellen  $MO_{1-\delta}$  ( $\delta > 0$ ) kann bei Oxidation bzw. Reduktion der Einbau bzw. Ausbau von Sauerstoff (Konsum bzw. Bildung von Sauerstoffleerstellen) durch folgende Gleichung beschrieben werden [23]:



Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken bildet sich ein Sauerstoffüberschuss ( $\delta < 0$ ) womit sich die Gleichung zu



ändert.

Aus diesen beiden Gleichungen sieht man, dass Elektronen bei Sauerstoffmangel dominieren und Löcher bei Sauerstoffüberschuss die wesentliche Rolle spielen. Um die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes aufrechtzuerhalten, muss die Konzentration der Elektronen  $[e']$  bei hohem Partialdruck  $p(O_2)$  ( $\delta < 0$ ) abnehmen, während Löcher  $[h^\bullet]$  bei niedrigem  $p(O_2)$  ( $\delta > 0$ ) zurück gehen [54]. Die entsprechenden Gleichungen für das Massenwirkungsgesetz ergeben sich wie folgt zu

$$\vec{K}_{\delta > 0} = [e']^2 [V_0^{\bullet\bullet}] \sqrt{p(O_2)} \quad (15)$$

oder

$$\vec{K}_{\delta < 0} = [h^\bullet]^2 [V_M''] \frac{1}{\sqrt{p(O_2)}} \quad (16)$$

mit  $p(O_2)$  als Partialgasdruck des Sauerstoffs im umgebenden Gas.

Ionische Festkörper mit Kationen mit einer fixen Valenz wie  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  sind äußerst stöchiometrisch, während z.B. Übergangsmetalle mit unterschiedlich stabilem Valenzzustand eher nichtstöchiometrische Verbindungen bilden, wie  $TiO_{2-\delta}$ ,  $SrTiO_{3-\delta}$ ,  $BaTiO_{3-\delta}$ ,  $Ni_{1-\delta}O$ , etc. [23].

Neben der Kompensation der Nichtstöchiometrie mit Sauerstoffleerstellen und Elektronen gibt es auch noch andere Mechanismen wie z.B. jener mittels Kationenzwischengitterstellen

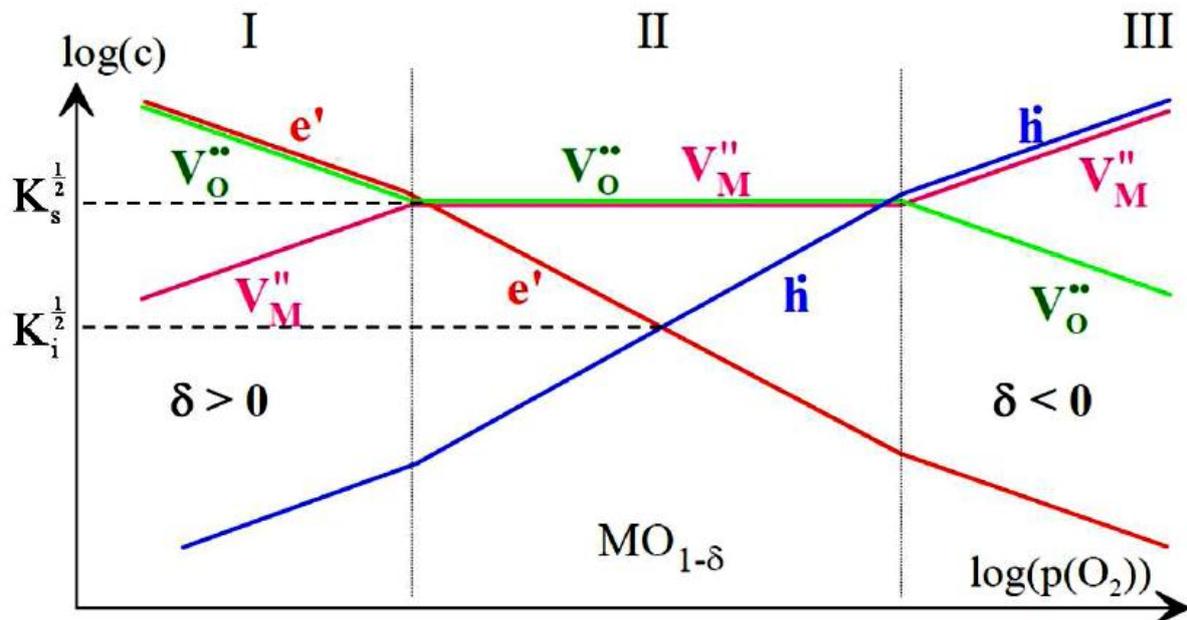


oder via Kationenleerstellen

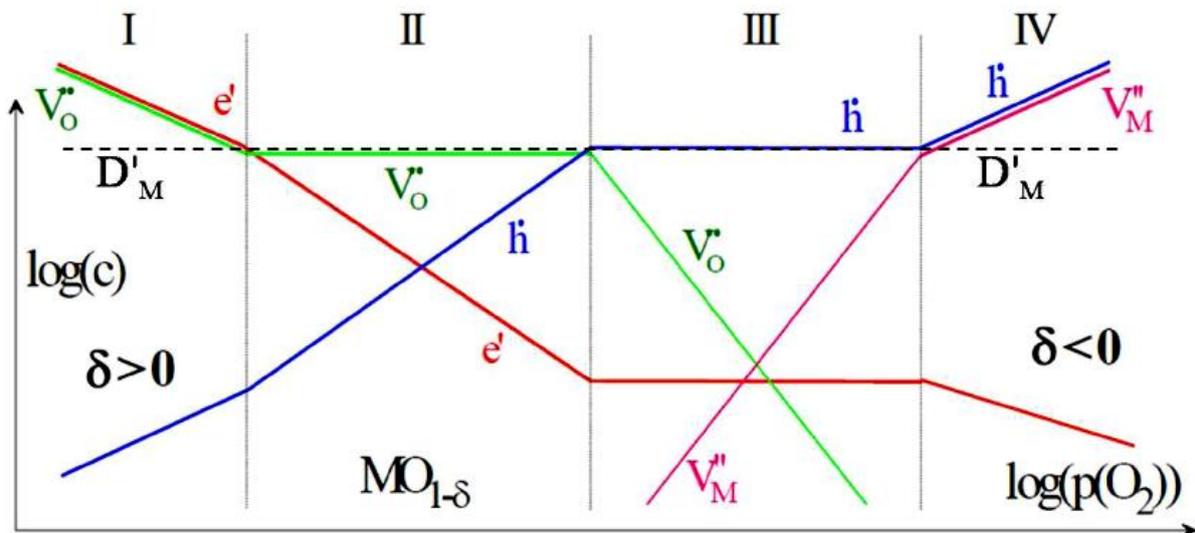


### 5.1.5 Brouwer-Diagramme

Für die Beschreibung der unterschiedlichen Defektkonzentrationen (abhängig vom Sauerstoffpartialdruck) in einem Kristall spielt das Brouwer- bzw. Kröger-Vink-Diagramm eine bedeutende Rolle. Im Grunde wird hierbei der logarithmische Wert der Defektkonzentration über den logarithmischen Sauerstoffpartialdruck aufgetragen (Abb. 5.1 und 5.2).



**Abb. 5.1:** Schematisches Brouwer-Diagramm eines reinen Metalloxid  $MO_{1-\delta}$  mit einer Schottky-Fehlordnung. In Regime I und III dominiert Nichtstöchiometrie. Regime II ist nahezu stöchiometrisch, daher dominieren intrinsische Defekte. Quelle: [27]

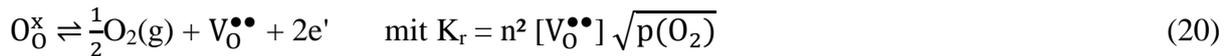


**Abb. 5.2:** Schematisches Brouwer-Diagramm eines negativ (Akzeptor) dotierten Metalloxids  $MO_{1-\delta}$ . Regime I und IV werden durch Nichtstöchiometrie dominiert, Regime II und III sind von extrinsischem Charakter. Quelle: [27]

Zur besseren Veranschaulichung dieser graphischen Darstellungsmöglichkeit sei hier das Beispiel eines zweiwertigen Metalloxid mit Sauerstoffleerstellen  $MO_{1-\delta}$  und Schottky-Fehlordnung [37] dargestellt. Ein reiner, undotierter Kristall wird hier angenommen, dessen relevante Defektbildungsreaktion aus intrinsisch ionischen, intrinsisch elektronischen und Oxidations/Reduktionsreaktionen mit deren Gleichgewichtskonstante besteht:



$n$  und  $p$  bezeichnen die Konzentration freier Elektronen bzw. Elektronenlöcher.



Zusammen mit der Bedingung für Elektronenneutralität

$$2[V_M^{\prime\prime}] + n = 2[V_0^{\bullet\bullet}] + p \quad (21)$$

erhalten wir ein lösbares Gleichungssystem mit 4 Gleichungen und 4 Variablen, vorausgesetzt die Gleichgewichtskonstanten sind bekannt. Wenn man bedenkt, dass Oxidationen und Reduktionen vom Sauerstoffpartialdruck anhängen und dass meist nur 2 Defekte die ganze Ladungsneutralität in gewissen Partialdruckregimes dominieren, kann man das Diagramm in sogenannte Brouwer-Regime teilen und dort jeweils ein Potenzgesetz formulieren. Das beschreibt dann die Abhängigkeit der Defektkonzentration über den Sauerstoffpartialdruck innerhalb eines Regimes [27]. In diesem Falle ergeben sich 3 Regime (Abb. 5.1).

Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck (I) dominiert die Reduktion ( $2[V_0^{\bullet\bullet}] = n$ ), bei moderaten Drücken (II) spielt die intrinsische Schottky-Reaktion ( $[V_0^{\bullet\bullet}] = [V_M^{\prime\prime}]$ ) die wesentliche Rolle und bei hohen Partialdrücken (III) kann man von der vorherrschenden Oxidation ( $p = 2[V_M^{\prime\prime}]$ ) ausgehen.

Als Beispiel sei hier das Potenzgesetz für das Reduktionsregime (I) von Gleichung (20) abgeleitet:

$$n = 2[V_0^{\bullet\bullet}] = (2K_r)^{1/3} p(O_2)^{-1/6} \quad (22)$$

Die Relation  $n \sim p(O_2)^{-1/6}$  wird immer wieder experimentell bestätigt. Im doppelt-logarithmischen Brouwer-Diagramm stellt diese Annäherung eine Steigung von  $-1/6$  im entsprechenden Regime dar. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration liegt parallel zu  $n$ , aber durch einen Faktor von  $\log 2$  verschoben. Auf gleiche Art und Weise lassen sich die Beziehungen zwischen den Defektkonzentrationen und den Sauerstoffleerstellen für die anderen Regime ableiten.

Die intrinsischen Defektgleichgewichte (Gleichung (4) und (19)) gelten in allen Regimes und daher laufen die Konzentrationen der entsprechenden Defekte symmetrisch entlang der Horizontalachse, beschrieben durch die Wurzel der beiden Gleichgewichtskonstanten  $K_s^{1/2}$  und  $K_i^{1/2}$  [23].

Ein dotierter Kristall beeinflusst die Defektgleichgewichte erheblich. Aus diesem Grund muss die Konzentration der dotierten Teilchen angegeben werden, um sie in das Diagramm mit ein zu beziehen. Abb. 5.2 zeigt ein Brouwer-Diagramm für ein negativ dotiertes Oxid. Es besteht aus 4 Brouwer-Regimes: I und IV werden durch Reduktion bzw. Oxidation dominiert, während in II Dotierungskompensation durch Sauerstoffleerstellen auftritt und in III Elektronenlöcher die Oberhand haben. In diesem Zusammenhang ändert die dotierte Spezies  $D'_M$  ihre Konzentration nicht.

Erwähnt sei bei diesem Thema, dass Brouwer-Diagramme Annäherungen sind und beim Übergang zwischen den Regimes die Kurven gekrümmt und nicht eckig sind wie im Bild angezeigt [27].

Das Brouwer-Diagramm repräsentiert das Ziel der Forschungsaktivität im Bereich der Defektchemie von Verbindungen. Praktisch ist es jedoch schwierig, die individuelle Defektkonzentration, die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und die Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen. Für viele technisch relevante Keramiken (inkl. dem PZT) sind sie nach wie vor nicht vorhanden.

### 5.1.6 Elektrische und ionische Leitfähigkeit

In einem ionischen Festkörper korrespondieren elektrische Ströme mit Massen- und Ladungstransport. Im thermodynamischen Gleichgewicht haben jedoch diese beiden Transportvorgänge keine Relevanz, weil dazu die nötige Triebkraft fehlt.

Das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}$ , das für alle Teilchen gilt und auch im Gleichgewicht konstant ist, ist durch

$$\tilde{\mu} = \mu + ze\varphi \quad (23)$$

gegeben. In dieser Formel beschreibt  $\mu$  das chemische Potential,  $z$  die Ladungszahl des Teilchens,  $e$  die Elementarladung und  $\varphi$  das elektrische Potential.

Falls das System sich nicht im Gleichgewicht befindet, dann bildet sich für  $\tilde{\mu}$  ein Gradient aus und das Ganze führt zu einem Teilchenstrom  $J$ , der sich durch die *fundamentale Transportgleichung* ausdrückt zu:

$$J = -\frac{\sigma}{z^2 e^2} \nabla \tilde{\mu} \quad (24)$$

wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit ist (sie ist eine Materialkonstante und beschreibt in welchem Ausmaß die Triebkraft zu einer Teilchenbewegung führt). Die Leitfähigkeit besitzt eine Proportionalität zur Mobilität  $u$  und der Konzentration  $c$  der beweglichen Ladungsträger gemäß folgender Relation [27]:

$$\sigma = |z|euc \quad (25)$$

Durch Dotierung des Materials steigert man seine Leitfähigkeit aufgrund der größeren Defektkonzentration. Die Beweglichkeit der Einzeldefekte nimmt wiederum mit zunehmender Defektkonzentration ab. Folglich erreicht man durch das weitere Dotieren ab einem gewissen Grad keine Verbesserung der Leitfähigkeit mehr.

Angenommen der Gradient  $\nabla \mu = 0$ , dann läßt sich Gleichung (24) als Ohm'sche Gesetz schreiben:

$$j = -\sigma \nabla \varphi \quad (26)$$

mit  $j = zeJ$  als die Stromdichte. Ohne elektrische Potentialdifferenz ergibt sich das erste Fick'sche Gesetz gemäß

$$J = -D \nabla c \quad (27)$$

$D = \frac{kT}{|z|e} u$  ist dabei der Diffusionskoeffizient.

Beide Defektarten, ionische (Leerstellen, Zwischengitterstellen) und elektronische (Elektronen, Löcher) Defekte, in einem Festkörper lassen sich durch die oben gezeigten Gleichungen beschreiben und die totale Leitfähigkeit ist die Summe aller Leitfähigkeitsbeiträge [23]:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum \sigma_i \quad (28)$$

Die Mobilität von elektronischen und ionischen Ladungsträgern ist unterschiedlich. Während die elektronischen Defekte häufig hoch beweglich sind, vollbringen Ionen eher „Hüpfbewegungen“ von einer Position zur anderen. Dadurch können die elektronischen Spezies den Großteil der Leitfähigkeit ausmachen, trotz ihrer geringen Anzahl.

Für das erwähnte Hüpfen der Ionen muss eine bestimmte Energiemenge aufgebracht werden, die auch als Aktivierungsenergie  $E_a$  bekannt ist. Die Leitfähigkeit ionischer Teilchen ist laut der Formel

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (29)$$

temperaturabhängig. Der Exponentialterm ist der sogenannte „Erfolgswahrscheinlichkeit“ (wie erfolgreich der Sprung war),  $k$  die Boltzmannkonstante und  $\sigma_0$  die Leitfähigkeit, falls alle Sprünge erfolgreich wären.

Elektronische und ionische Leitfähigkeit treten in der Keramik oft gleichzeitig auf und es ist absolut nicht trivial zu unterscheiden, unter welchen Bedingungen die eine oder andere auftritt. Im Falle vom PZT nimmt man eine gemischte Leitfähigkeit an, ist jedoch nicht vollständig geklärt [37].

### 5.1.7 Korngrenzen

Keramische Materialien, wie etwa PZT, haben im Grunde meist eine polykristalline Struktur. Korngrenzen, wie der Name schon sagt, bilden eine dünne (typisch 0.5 - 2 nm) Grenze bzw. Bruchlinie zwischen den Körnern im Material [54].

Innerhalb der Korngrenze können im Vergleich zum Korn große kristallographische und chemische Unterschiede auftreten. Eine Änderung des chemischen Potentials zwischen den beiden Regionen ist zu erwarten und die entsprechenden Bewegungen der Ladungsträger führen zu einer Raumladungszone: die eine Defektspezies akkumuliert an der Korngrenze, während die entgegengesetzt geladene Spezies sich in ihrer Nähe niederlässt. Das resultierende elektrische Feld versucht den Gradienten des chemischen Potentials auszugleichen, sodass das elektrochemische Potential wieder konstant wird (siehe Gleichung (23)). Diese Zone bildet somit ein Hindernis für durchquerende Ladungsträger und daher sind äußerst resistive Korngrenzen in ionischen Materialien nicht selten [28-30].

Trotz all dem hohen Widerstand durch die Korngrenzen, fand man auch das Gegenteil; nämlich schnelle Leitfähigkeit entlang der selbigen, durch die Akkumulation von Ladungsträgern [31].

## 5.2 PZT

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  bzw. PZT gehört zu den sogenannten piezoelektrischen Keramiken und wird seit vielen Jahren in der Industrie und im Alltag benutzt, wobei  $\text{PbTiO}_3$  ferroelektrisch und  $\text{PbZrO}_3$  antiferroelektrisch ist. Die Anwendungen reichen von Sonarsystemen bis hin zu Sensoren und Aktuatoren [38, 56].

Das Material wurde in den früheren 1950er von Shirane et al. [32] und Jaffe et al. [33] entwickelt und beschrieben. Die Herstellung beruht auf der Mischung von keramischen Pulvern im richtigen Verhältnis zueinander, um sie anschließend bei hohen Temperaturen zu sintern. Heutzutage hat PZT fast gänzlich  $\text{BaTiO}_3$  als ferroelektrisches Piezoelektrikum abgelöst, weil es in vielen Punkten bei Weitem dieser früher benutzten Keramik überlegen ist. Zum einen erlaubt die höhere Curie-Temperatur  $T_c$  (bis  $350^\circ\text{C}$  und mehr für PZT;  $120^\circ\text{C}$  für  $\text{BaTiO}_3$ )

höhere Arbeitstemperaturen der Instrumente, zum anderen die verbesserten piezoelektrischen Eigenschaften, die durch Zusammensetzungsänderungen und zusätzliche Dotierungen erreicht werden [1].

### 5.2.1 Perowskit-Struktur

Viele ferroelektrische als auch antiferroelektrische Keramiken kristallisieren in der Perowskitstruktur  $ABO_3$  (Abb. 5.3) [34, 21]. Die Perowskitstruktur im Grundzustand oberhalb der Curie-Temperatur ist kubisch (Abb. 5.4 a), mit den kleinen B-Kationen (schwarz) im Zentrum, die größeren A-Ionen (blau) in den Ecken (besetzen lediglich 1/8 der Zelle) und die Sauerstoffionen (rot) im Zentrum der jeweiligen Deckflächen des Kubus (gehören zu 1/2 zu dieser Zelle). Die Struktur ist über ihre Ecken verknüpft, d.h. ein  $(Ti,Zr)O_6$  Oktaeder mit  $Pb^{2+}$  Kationen in den Leerstellen zwischen ihnen (vergleichbar mit  $Sr^{2+}$  in  $SrTiO_3$ ) [21, 35, 36]. In diesem Zustand ist der Kristall zentrosymmetrisch und paraelektrisch ohne jegliche piezoelektrischen Eigenschaften.

Kühlt man nun das Material unter die Curie-Temperatur  $T_c$ , ergibt sich im Kristallgitter eine Verzerrung und die Atome bzw. Ionen ordnen sich relativ zueinander neu an. Hierbei gibt es im PZT 2 Deformationsanordnungen:

1) in Ti-reichen Mischungen dehnt sich die eine Achse (c-Achse genannt) der Einheitszelle um 2-6% und bildet somit eine tetragonale Struktur (Abb. 5.4 b). Das  $Ti^{4+}$  Ion verlässt seine zentrale Lage und bewegt sich entlang dieser gedehnten Achse in eine der beiden Richtungen. Das hat zur Folge, dass dadurch ein permanenter Dipol gebildet wird, mit der c-Richtung als Polarachse. Für die 3 Achsen der Einheitszelle ergeben sich somit in Summe 6 Polarisationsmöglichkeiten.

2) in den Zr-reichen Zusammensetzungen ändert sich die Achsenlänge zwar nicht, aber die rechten Winkel im kubischen System neigen sich um etwa  $0.25^\circ$ . In dieser rhomboedrischen Konfiguration bildet sich das Dipolmoment entlang der Körperdiagonale (Polarachse) und 8 Polarisationsrichtungen zeichnen sich ab [37].

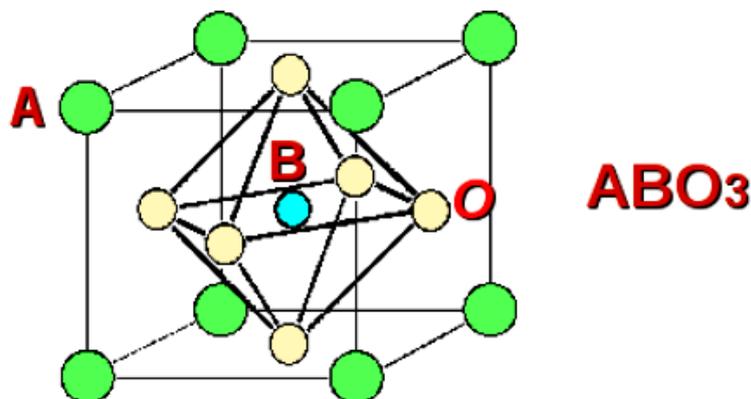
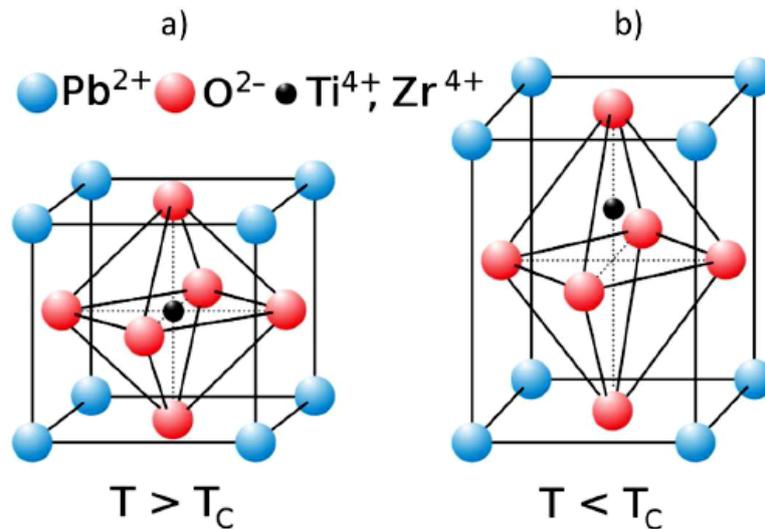


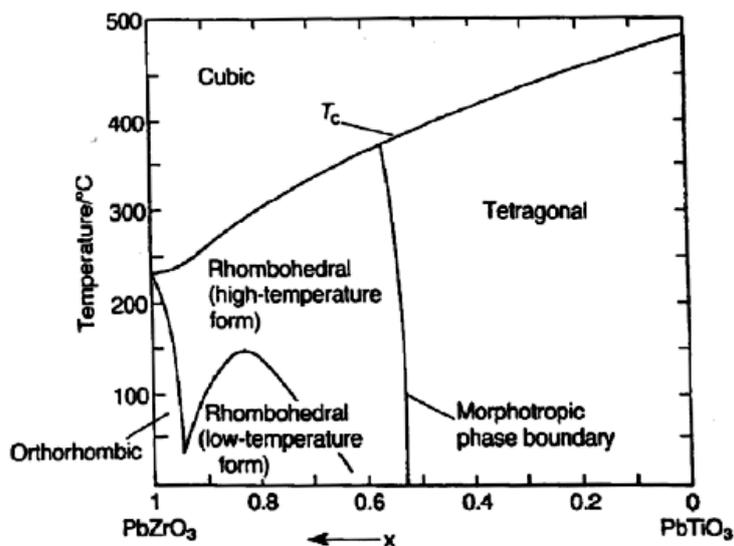
Abb. 5.3: Allgemeine Perowskitstruktur  $ABO_3$ . Quelle: [57]



**Abb. 5.4:** Perowskitstruktur des PZT: a) in kubischer Form und b) in ferroelektrischer, tetragonaler Form mit dem  $\text{Ti}^{4+}$  Ion vom Zentrum verschoben. Quelle: [58]

Das Phasendiagramm von PZT (Abb. 5.5) verdeutlicht den morphotropen Phasenübergang zwischen der rhomboedrischen, ferroelektrischen und der tetragonalen, ferroelektrischen Phase.  $\text{PbZrO}_3$  besitzt dabei nahe der Raumtemperatur einen Anteil von 53mol% und  $\text{PbTiO}_3$  von 47mol%. In der Nähe der morphotropen Phasengrenze existieren beide ferroelektrischen Zustände simultan nebeneinander und die piezoelektrischen Eigenschaften sind aufgrund der einfacheren Polarisation und Umordnung der Domänen verstärkt [35, 38].

Man erkennt, dass die Curie-Temperatur sich mit zunehmendem Anteil an  $\text{PbTiO}_3$  zwischen  $230^\circ\text{C}$  und  $490^\circ\text{C}$  bewegt und von der Zusammensetzung des PZT abhängt. Die sehr Zr-reiche orthorhombische Phase ist antiferroelektrisch. Kommerzielles PZT hat in der Regel eine Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze.



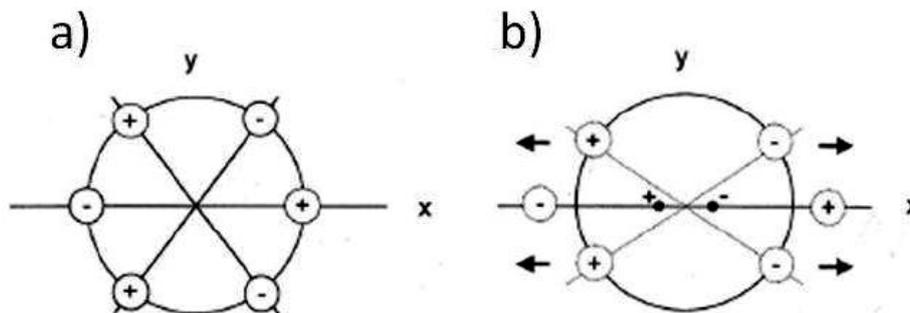
**Abb. 5.5:** Phasendiagramm des PZT. Quelle: [34]

## 5.2.2 Piezoelektrizität

Piezoelektrische Materialien ändern ihre elektrische Polarisierung, wenn sie elastisch verformt werden (direkter Piezoeffekt). Legt man an das Objekt eine Spannung an, so ändert diese seine Dimension (inverser Piezoeffekt). Der Effekt hängt von der Kristallstruktur ab. Bei den Einkristallen gibt es 32 Kristallklassen, wovon 11 ein Symmetriezentrum besitzen und nicht polar sind. Eine mechanische Beanspruchung führt zu einer symmetrischen Verschiebung, d.h. keine Änderung im Dipolmoment. Bei den restlichen 21 Kristallklassen fehlt das Symmetriezentrum und 20 davon zeigen den piezoelektrischen Effekt [39].

Von den 20 piezoelektrischen Kristallklassen, zeigen die Hälfte spontane Polarisierung, auch wenn diese nicht mechanisch bzw. elektrisch belastet werden. Sie gehören zu den „polaren Kristallen“ und besitzen deshalb eine dauerhafte polare Achse, die imaginär die Zentren der beiden gegenseitigen Ladungsträger miteinander verbindet [38]. Falls die spontane Polarisierung durch ein externes elektrisches Feld umkehrt werden kann, spricht man von Ferroelektrika. Die Hystereschleife (Abb. 5.7 b) veranschaulicht dies.

In Korrespondenz zu den o.g. Klassen existieren für eine Einheitszelle 32 Symmetrieeoperationen, die aus Inversion, Rotation um eine Achse, Spiegelung an einer Ebene und letztlich die Kombination aus diesen, bestehen [38]. Wichtig für das Auftreten der Piezoelektrizität ist hierbei das Fehlen eines Symmetriezentrums, welches bei elastischer Verformung ein Dipolmoment ermöglicht. Die Ionen wandern hierbei relativ zueinander und die Zentren positiver und negativer Ladungen sind nicht mehr deckungsgleich (Abb. 5.6). Grundsätzlich besitzt die kubische Perowskit-Modifikation (zu der auch das PZT gehört) eine zentrosymmetrische Punktgruppe und ist somit nicht piezoelektrisch. Jedoch geht das Material unterhalb einer kritischen Temperatur (Curie-Temperatur  $T_c$ ) in eine nicht-zentrosymmetrische Perowskit-Struktur (rhomboedrisch/tetragonal) über und spontane Polarisierung wird möglich [40, 41].



**Abb. 5.6:** Schema eines a) unbelasteten und b) eines belasteten Quarz in x-Richtung. Zu erkennen ist die Separation der positiven und negativen Ladungszentren. Quelle: [38]

Der direkte und inverse Piezoeffekt lässt sich durch die folgenden 2 Gleichungen beschreiben:

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (\text{direkter Piezoeffekt}) \quad (30)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{inverser Piezoeffekt}) \quad (31)$$

$D$  ist die dielektrische Verschiebung,  $T$  die mechanische Beanspruchung,  $E$  das elektrische Feld,  $S$  die Deformation,  $\epsilon^T$  die Permittivität bei konstanter mechanischer Spannung und  $s^E$  die Elastizitätskonstante bei konstanter elektrischer Feldstärke. Die piezoelektrische Ladungs-

konstante  $d$  beschreibt hierbei den linearen Zusammenhang zwischen den mechanischen ( $S$  und  $T$  mit der Einheit  $[C/N]$ ) und den elektrischen ( $D$  und  $E$  gegeben durch  $[m/V]$ ) Kräften. Die piezoelektrische Konstante

$$g = \frac{d}{\epsilon} \quad (32)$$

gibt den Zusammenhang zwischen angelegtem mechanischen Stress und dem folglich induzierten elektrischen Feld an.

Ein weiterer bedeutsamer Parameter ist der elektromechanische Kopplungsfaktor  $k$ . Sein Quadrat gibt den Anteil der eingebrachten Energie an, welche konvertiert wird und ist daher ein Maß für die Stärke an elektromechanischer Antwort [39]:

$$k^2 = \frac{\text{elektrische Energie umgewandelt in mechanische Energie}}{\text{eingebrachte elektrische Energie}}$$

bzw.

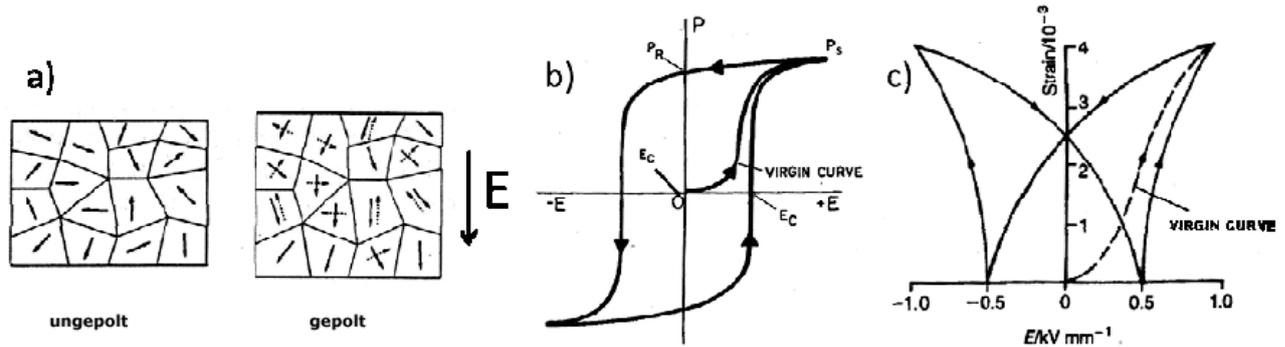
$$k^2 = \frac{\text{mechanische Energie umgewandelt in elektrische Energie}}{\text{eingebrachte mechanische Energie}}$$

### 5.2.3 Polung

Beim Abkühlen nach dem Sintern bilden sich zunächst Domänen an den Kristallkörnern. Diese Domänen ordnen sich beim tetragonalen PZT in einem Winkel von  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  an und bei der rhomboedrischen Struktur  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  und  $180^\circ$ . Die Kristallkörner und deren Domänen sind statistisch angeordnet und deren Polarisierungen heben sich gegenseitig auf. Dadurch ist das PZT nach der Herstellung noch nicht piezoelektrisch [21, 35, 41].

Eine polare Richtung kann sich in der Keramik ausbilden, wenn ein statisches Feld angelegt wird. Dies wird als „Polung“ verstanden [39]. Oft bei hohen Temperaturen, aber noch unterhalb der Curie-Temperatur wird die spontan ungepolte Keramik für einige Sekunden bis Minuten hohen elektrischen Feldern (ca.  $30 \text{ kV/cm}$ ) ausgesetzt [54]. Die Domänen ordnen sich dadurch entlang der Feldrichtung an, was zu einer Sättigungspolarisation  $P_s$  führen. Wird nun das elektrische Feld ausgeschaltet ( $E = 0$ ), verbleibt eine endliche Polarisation, welche auch als remanente Polarisation  $P_r$  bezeichnet wird. Das Material ist somit gepolt.

Legt man nun ein Feld anderen Vorzeichens an, reduziert man die Polarisation bis man den Nullpunkt bei der koerzitativen Feldstärke  $E_c$  erreicht. Eine weitere Erhöhung des Feldes führt wieder zu einer Sättigungspolarisation  $P_s$ . Eine nochmalige Änderung des Feldes mit ursprünglichem Vorzeichen ändert die Richtung der Polarisation ein weiteres Mal, um bei  $P_s$  zu enden. Dieses ständige Ändern zwischen positivem und negativem Feld führt zu einer Hysteresekurve (Abb. 5.7 b) [38]. Theoretisch orientieren sich die meisten Domänen in Richtung des äußeren Feldes an, wenn es größer ist als das koerzitative Feld der ferroelektrischen Probe [41]. Das polarisierende Feld muss dabei das Koerzitivfeld um 3-4 Male übersteigen, bevor maximale Piezoelektrizität erreicht wird. Nicht alle Dipole ordnen sich exakt parallel entlang dem Feld an (Abb. 5.7 a), da die Körner zufällig orientiert sind. Man erreicht Polarisationsgrade von nur 83% (tetragonal) und 86% (rhomboedral), im Vergleich zu einem Einkristall. Nichts desto trotz ist die elektromechanische Reaktion im Polykristall um ein Wesentliches größer als an einem Einkristall [1, 35, 42].



**Abb. 5.7:** a) Spontan angeordnete Domänen (ungepolt) und Anordnung entlang des elektrischen Feldes (gepolt) in einer tetragonalen Perowskitstruktur. Quelle: [35]. b) Hysteresekurve. Quelle: [38]. c) Schmetterlingskurve. Quelle: [39]

Polung verursacht eine permanente Dehnung der Keramik, trotz Abwesenheit eines externen Feldes. Nach Erreichen des Nullpunktes steigt die Materialbelastung wieder. Die entsprechende Hysterekurve erinnert von der Form an einen Schmetterling und wurde auch danach benannt (Abb. 5.7 c). Im Alltag versucht man soweit wie möglich mechanische Spannungen vor und nach einer Feldbelastung zu minimieren, in dem man die Feldstärken unter  $E_c$  beibehält, wo die S-E-Relation fast linear ist.

#### 5.2.4 Dotierung

Man kann davon ausgehen, dass fast alle ferroelektrischen Keramiken mehr oder minder dotiert sind, um die Betriebseigenschaften zu verbessern. Man nimmt an, dass formal undotiertes PZT aufgrund Akzeptorverunreinigungen ein p-Leiter ist; etwaige Fremdteilchen wären u.a.  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  [2].

Generell gibt es 3 Dotierungsmöglichkeiten [1, 38]:

(1) *Isovalente Ionen*, wie  $Ba^{2+}$  oder  $Sr^{2+}$  ersetzen  $Pb^{2+}$  bzw.  $Sn^{4+}$  anstelle von  $Zr^{4+}$  oder  $Ti^{4+}$ . Diese Ionen haben die gleiche Anzahl von Valenzelektronen wie das Ion, das sie ersetzen. Die neuen Teilchen stabilisieren die Domänenwände und führen zu einer verringerten elektromechanischen Antwort. Ferner lässt sich der Alterungsprozess hinauszögern und die dielektrischen Verluste minimieren. Solche dotierten Keramiken haben auch interessante optische Eigenschaften und spielen z.B. in der Herstellung von intensiv grün leuchtenden Lumineszenzdiode eine wichtige Rolle [43, 44].

(2) *Akzeptoren*, wie  $K^+$  oder  $Rb^+$  ersetzen  $Pb^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  oder  $Co^{3+}$  nehmen den Platz von  $Zr^{4+}$  oder  $Ti^{4+}$  ein. Sie werden durch Sauerstoffleerstellen, Elektronenlöcher oder beidem neutralisiert, um Ladungsneutralität beizubehalten (Gleichung (8)). Durch diesen Einbau steigen die p-Leitfähigkeit und die Alterungsrate, während die piezoelektrische Konstante abnimmt, aufgrund mangelnder Beweglichkeit der Domänenwände. Dies hat ein hohes Koerzitivfeld  $E_c$  zur Folge. Nichts desto trotz ist der dielektrische Verlust vermindert, was vorteilhaft ist für Hochleistungsapplikationen wie Sonar- oder Ultraschallsonden.

(3) *Donatoren*, wie  $La^{3+}$  oder  $Nd^{3+}$  ersetzen  $Pb^{2+}$  und  $Nb^{5+}$   $Zr^{4+}$  oder  $Ti^{4+}$ . Sie werden durch Kationenfehlstellen kompensiert, in der Regel an der A-Stelle (Pb-Leerstelle), aber Leerstellen (Zr, Ti) an der B-Stelle wurden auch beobachtet. Das Einbringen von Donatoren verdrängt die Sauerstoffleerstellen, was zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes um ein Vielfaches führen kann. Weiters lässt sich die Mobilität bezüglich der Reorientierung der Domänen steigern, was mit zunehmenden piezoelektrischen Koeffizienten und kleineren Koerzitiv-

feldern einhergeht. Anwendungen finden sich in hochempfindlichen Instrumenten, wie Mikrofonen, Lautsprecher, Aktuatoren als auch herkömmlichen Tintenstrahldruckern.

In der Regel werden die Keramiken mit weniger als 3% Fremdatomen dotiert. Falls jedoch eine Verbindung im größeren Maße zugefügt wird, nennt man es *Modifizierer*, wie z.B.  $\text{La}^{3+}$  [54]. Das Lanthan wirkt sich auf die optischen Eigenschaften des PZT aus und eröffnet somit neue Dimensionen für elektrooptische Applikationen.

### 5.2.5 PbO-Abdampfung

Die Abdampfung von PbO bei hohen Temperaturen während des Sinterungsprozesses ist ein bekanntes Phänomen. Verluste bis zu 2.5 mol% wurden für PZT an der morphotropen Phasengrenze von PZT beobachtet [45]. Eine derart hohe Nichtstöchiometrie hat großen Einfluss auf die Defektchemie des Kristalls und nach wie vor ist unklar, bis zu welchem Grad dieser Verlust kompensiert wird. Für donator-dotiertes Material fördert dieser Effekt die Bildung von Leerstellen an den A-Stellen. Verdampft zu viel PbO, können sich unter Umständen unerwünschte Sauerstoffleerstellen bilden, vor allem wenn das Material in reduzierender Atmosphäre (z.B.  $\text{H}_2$ ) gesintert wird. Bekannt ist auch, dass PbO beim Sintern eine flüssige Phase an den Korngrenzen bildet [1, 38]. Mittlerweile lässt sich die Abdampfung kompensieren, indem man PZT in einer PbO angereicherten, sauerstoffreichen Atmosphäre sintert.

### 5.2.6 Alterungsprozess

Eine große Herausforderung auf dem Gebiet der Ferroelektrika ist der unaufhaltsame Alterungsprozess. Mit der Zeit nehmen die elektromechanischen Eigenschaften der Keramik ab, auch wenn keine äußere Krafteinwirkung stattfindet. Alterung durch thermische Einwirkungen bei hohen Temperaturen kann eventuell Raumladungen, Bewegungen der Ionendefekte aber auch einer Reorientierung der Defektdipole zugeordnet werden [8]. Das Ganze zeigt sich in der Stabilisation der Domänenwände und mindert somit die piezoelektrischen Eigenschaften [9].

Es stellte sich heraus, dass Sauerstoffleerstellen im PZT die Alterung beeinflussen. Sie formen Defektpaare mit Akzeptorionen (Dipole) und ordnen sich entlang des angelegten Feldes an, was die Domänen aufgrund der internen Felder stabilisiert. Dadurch werden die elektromechanischen Eigenschaften vermindert und Umklappvorgänge der Domänen erschwert. Auch Kationleerstellen sind in der Lage Defektpaare mit Donatorteilchen zu erzeugen, jedoch haben sie aufgrund niedriger Mobilität kaum einen nennenswerten Effekt auf das Umklappen der Domänen [39].

Auch elektronische Defekte scheinen eine wichtige Rolle im Zuge des Alterungsprozesses der Keramik zu spielen. Gefangene elektronische Ladungsträger, die an der Domänenwand haften, behindern ein Umschalten der Polarisation [2]. Dieser Effekt hat großen Einfluss auf Dünnspeicher, falls durch richtige Dotierung nicht entgegengewirkt wird.

### 5.2.7 Widerstandsdegradation

Ein für diese Arbeit nicht unwesentlicher Effekt ist die sogenannte *Widerstandsdegradation* von PZT unter hohen Spannungen. Widerstandsdegradation ist in der Regel der Abfall der isolierenden Eigenschaft bzw. die Leitfähigkeitszunahme innerhalb der Keramik [11, 46-48]. Viele Parameter wirken sich auf Widerstand und Leitfähigkeit aus, wie z.B. Dotierung, Nicht-

stöchiometrie, Größe und Frequenz des elektrischen Feldes oder Elektrodenmaterial. Vergleiche der Degradationen, um anschließend festzustellen welcher Parameter verantwortlich dafür gemacht werden kann, sind oft schwierig [54].

Elektroden aus Silber dürften sich negativ auf die piezoelektrischen Eigenschaften auswirken, da möglicherweise ein Stromanstieg aufgrund Korngrenzenleitung begünstigt wird. Grund könnte hierbei die hohe Mobilität des Ag innerhalb von PZT sein [49]. Relevant ist möglicherweise auch, dass viele Metallelektroden einen Schottky-Kontakt mit PZT bilden, anstatt ohmsche Kontakte wie einige Oxide [50-52].

### 5.3 Impedanzspektroskopie

Für die Untersuchung von Ionenleitungen und elektrochemischen Elektrodenprozessen von keramischen Materialien spielt die Impedanzspektroskopie eine wesentliche Rolle. Ionische Festkörper sind weder reine (Halb-)Leiter noch perfekte Dielektrika, sondern eine Mischung aus beiden. Bei der Messung mit Wechselstrom (AC) sind somit 2 Arten von elektrischem Stromfluss möglich. Hierbei können der Widerstand R und die Kapazität C durch den Wechselstrom verschiedener Frequenz (von mHz bis MHz) bestimmt werden.

Die Impedanz Z ist der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand und ist für R und C gegeben als

$$Z_R = R \quad \text{und} \quad Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (33)$$

wobei  $\omega = 2\pi f$  die Kreisfrequenz ist. Weiters gilt

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (34)$$

A ist die Querschnittsfläche des stromdurchflossenen Leiters, l seine Länge und  $\rho$  der spezifische Widerstand. Die Kapazität ist gegeben durch

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (35)$$

A ist die Elektrodenfläche des Kondensators, d deren Abstand und  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante.

Ein homogenes Material entspricht im einfachen Fall etwa einer Parallelschaltung von R und C. Die Impedanz Z wird hierbei zu

$$Z_{RC} = \left( \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \right) = \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega C} \right) = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (36)$$

Trägt man nun den Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil auf (Abb. 5.8), erhält man einen Halbkreis dessen Durchmesser den Widerstand angibt. Durch passende Fits können R und C aus den Spektren errechnet werden.

In der Praxis führen oft bekannte oder unbekannte Phänomene dazu, dass Halbkreise „flachgedrückt“ werden; ein Fit mit einem idealen RC-Glied funktioniert hier nicht. Abhilfe schafft hierbei ein „Element konstanter Phase“ Q, das die Kapazität C ersetzt. Die Impedanz Z wird dann zu

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n Q} \quad (37)$$

$n = 1$  entspricht einer idealen Kapazität und für  $n > 0.8$  geht man von einer nichtidealen Kapazität aus. Oft tauchen mehrere Halbkreise auf, die ihren Ursachen aber nicht immer zugeordnet werden können. Ohne Zusatzmessungen mittels Parametervariationen sind klare Interpretationen z.T. schwer möglich.

In einem inhomogenen Material (z.B. polykristalline Keramik) kann man mittels Impedanzspektroskopie zwischen den verschiedenen Phasen unterscheiden. Elektrisch gesehen entspricht dies seriellen RC-Gliedern. Falls die Relaxationsfrequenzen (das sind die Frequenzen am höchsten Punkt des Halbkreises) der Phasen deutlich verschieden sind, ergeben sich im Spektrum für jede Phase separate Halbkreise. Auf diesem Wege können z.B. Korn und Korngrenzen im Kristall unterschieden werden.

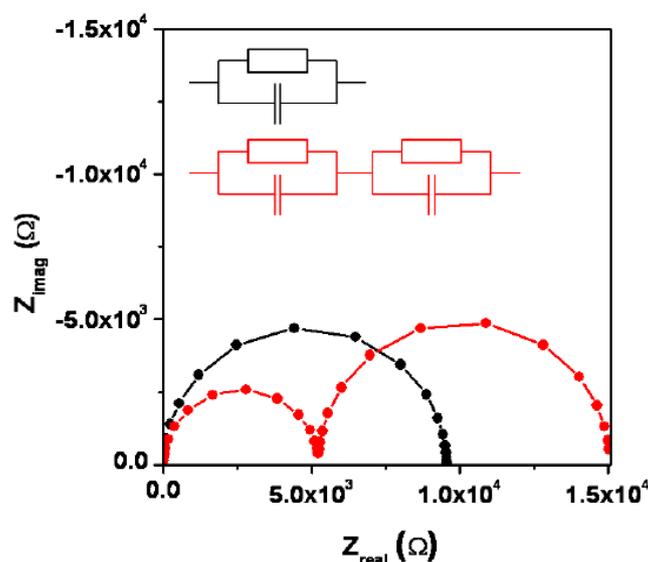


Abb. 5.8: Impedanzspektrum eines idealen RC-Elements (schwarz) und 2 seriell verbundene RC-Elemente (rot). Quelle: [37]

Für detaillierte Studien über die Messmethode „Impedanzspektroskopie“ empfiehlt sich [53].

## 6 Experimentelles

### 6.1 Proben

Die Messungen wurden mit donator-dotierten (1.5 mol%  $\text{Nd}^{3+}$ ) PZT-Proben gemacht, welche aus vielschichtigen Blöcken stammen. Sie wurden von der Firma TDK-EPC (Deutschlandsberg, Österreich) bereitgestellt.

Ein Block besteht aus einer Anzahl von PZT-Einzelschichten, die jeweils durch eine Elektrode an den Seiten (Außenmetallisierung) miteinander verbunden sind (Abb. 6.1). Es wurden in dieser Arbeit Proben mit Kupferinnenelektroden (Cu) untersucht (Cu-PZT genannt).

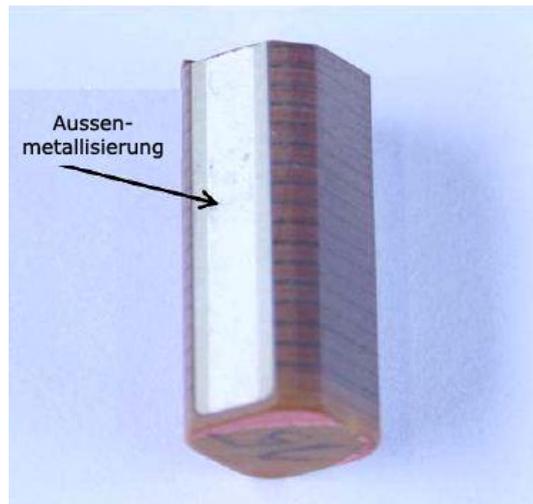


Abb. 6.1: Cu-PZT-Block mit Außenmetallisierung. Quelle: [37]

Die Stücke (Abb. 6.2) hatten, sofern nicht geteilt, eine Länge (x-Achse) von etwa 8mm (entspricht der Länge der Innenelektroden) und die Dicke (z-Achse) war von Probe zu Probe unterschiedlich.

Die Breite (y-Achse) spielte keine wesentliche Rolle, da nur Einzelschichten zwischen den Innenelektroden untersucht wurden; zu diesem Zwecke wurde die Außenmetallisierung entfernt.

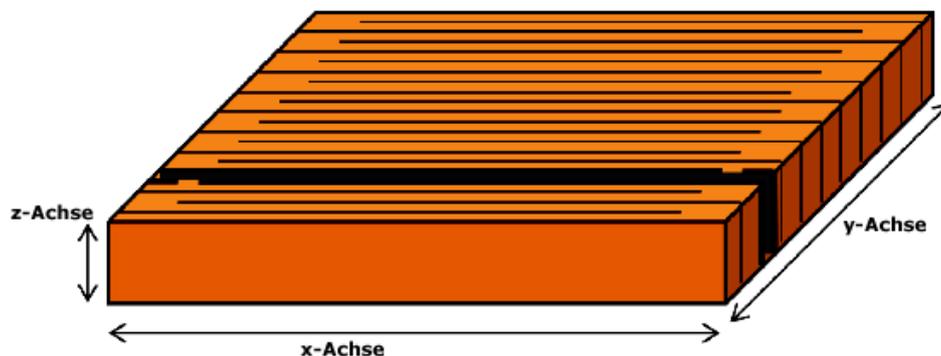


Abb. 6.2: Schematische Darstellung eines Cu-PZT. Der schwarze Bereich stellt die Sicherheitslage dar.

Das Cu-PZT hatte eine rötlich-braune Farbe und der Abstand von Innenelektrode zu Innenelektrode betrug etwa  $70 \mu\text{m}$ . Nach jedem sechstem Innenelektrodenpaar war eine sogenannte „Sicherheitslage“ (siehe Abb. 6.2) angebracht, die im Falle starker mechanischer Beanspruchung an dieser Stelle parallel zu den Innenelektroden bricht. Dies steigert die Lebensdauer der Aktuatoren [59]. Diese Sicherheitslage haben im Gegensatz zu den anderen Innenelektroden-schichten eine dunklere Verfärbung und etwas dickere Innenelektroden. Sie dürfen aufgrund ihrer Verfärbung jedoch nicht mit degradierten Schichten (siehe Kap. 7.7) verwechselt werden.

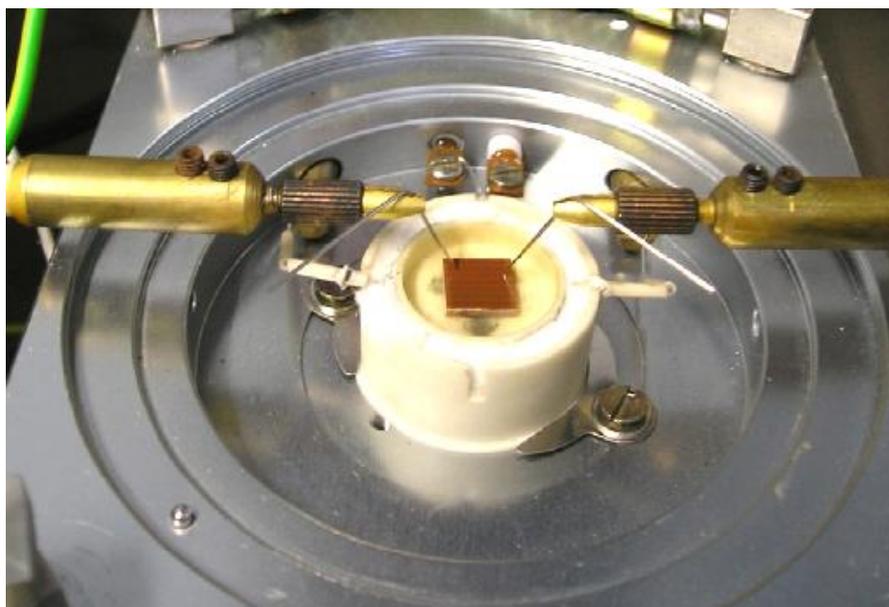
Nomenklatur: Alle Proben (ausgenommen EpA und EpB; siehe Kap. 7.3) wurden mit Cx ( $1 \leq x \leq 16$ ) bezeichnet. Die Innenelektroden wurden von oben nach unten der Reihe nach gezählt, wobei hier die untere von ihnen als Bezugselektrode (Anode +) und die obere als Gegenelektrode (Kathode -) gewählt wurde (Abb. 6.3). Die Schicht zwischen diesen wurde mit „#.IE“ bezeichnet, wobei „#“ hier die gezählte Bezugselektrode ist.



**Abb. 6.3:** Oberfläche des Cu-PZT unter dem Lichtmikroskop. Die Innenelektroden (glänzende Linien) sind mit Nadeln (Anode + und Kathode -) kontaktiert. Quelle: [37]

## 6.2 Messgeräte

Die Messungen wurden an einem sogenannten Mikromesstand gemacht (Abb. 6.4). Dieser bestand aus einem Heiztisch (Eurotherm, Deutschland) und 2 Mikromanipulatoren links und rechts. Diese konnten mittels Saugluft am Tisch fixiert bzw. bewegt werden. Die Innenelektroden der Proben wurden mit Wolfram- bzw. Wolframkarbidnadeln (American Probe & Technologies, Inc., USA), mit je 7  $\mu\text{m}$  bzw. 5  $\mu\text{m}$  Nadelradius, kontaktiert. Diese wurden in die Mikromanipulatoren eingeklemmt und mit einer Innenelektrode in Kontakt gebracht. Ein Lichtmikroskop (Mitutoyo, Japan) verhalf zur visuellen Vergrößerung der Probe, was das Kontaktieren erheblich erleichterte.



**Abb. 6.4:** Mikromesstand bestehend aus einem Heiztisch und Mikromanipulatoren mit eingeklemmten Kontaktnadeln links und rechts. Quelle: [37]

Das Impedanzspektrum (AC) wurde mit einem *Alpha-A high performance frequency analyzer* (Novocontrol, Deutschland) und einer Frequenz von 1mHz bis 1 MHz aufgenommen. Die Auflösung lag hierbei bei 5 Punkten/Dekade. Die Outputspannung wurde auf 0.2 V gesetzt.

Ein *2611 System SourceMeter* (Keithley, USA) wurden für die Gleichstromexperimente (DC) benutzt, wobei in dieser Arbeit Spannungen zwischen 40 und 80 V angelegt wurden. Das Gerät zeichnete den Strom bzw. den Widerstand über die Zeit auf.

Die Proben wurden mit einem *AxioImager M1m* Mikroskop untersucht und mit der *AxioCam MRc 5* (Zeiss, Deutschland) photographiert.



**Abb. 6.5:** a) *Alpha-A high performance frequency analyzer* und b) *2611 System SourceMeter* Quelle: [37]



**Abb. 6.6:** AxioImager M1m Mikroskop mit der AxioCam MRC 5  
Quelle: [37]

## 6.3 Messprozedur

### 6.3.1 AC- und DC-Messungen

Am Anfang aller Messungen wurde die Außenmetallisierung an den Proben entfernt um einzelne Innenelektroden zu kontaktieren. In manchen Fällen wurde eine Seite mit der Außenmetallisierung belassen (siehe Kap. 7.4). Dies führte zu einem Stromfluss in 2 Schichten.

Die Dimensionen (Länge und Dicke) der Proben wurden gemessen und anschließend ihre Impedanzspektren aufgezeichnet, um den Widerstand  $R$  zu eruieren. Ferner wurden AC-Messungen auch nach DC-Messungen für Relaxationsexperimente und die folgenden Schleif- und Teilungsversuche in Anspruch genommen.

Nach den AC-Messungen wurden die einzelnen PZT-Schichten mit Gleichstrom (DC) belastet und der elektrischer Verlauf aufgezeichnet. Die Schichten, bei denen durch die Belastung ein elektrischer Kurzschluss resultierte, wurden dann unter Spannung von 40V (war niedriger als die Degradationsspannung) und abnehmender Temperatur abgekühlt; dies führte zum Erhalt des Kurzschlusses auch bei Raumtemperatur.

In dieser Arbeit wird die Spannung  $U$  [V] statt der elektrischen Feldbelastung  $E$  [kV/cm] angegeben, erstens aufgrund der Messungen (die Spannung war hier ein Basisparameter) und

zweitens weil einige Mechanismen, wie die Triebkraft für Ionenaustausch an den Elektroden, von der absoluten Potentialdifferenz abhängen und nicht von E.

### 6.3.2 Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  erlaubt Vergleiche zwischen den DC-Spektren von verschiedenen Schichten. Diese lässt sich aus dem Widerstand R, der Elektrodenfläche  $A = l \cdot h$  (Länge mal Höhe der jeweiligen Innenelektroden) und dem Abstand d zwischen den Innenelektroden wie folgt berechnen:

$$\sigma = \frac{d}{Rlh} = \frac{d}{RA} \quad (38)$$

Wird die Außenmetallisierung an einer Seite belassen, um 2 Schichten simultan zu belasten, ändert sich die Leitfähigkeit zu

$$\sigma = \frac{d}{R2lh} = \frac{d}{R2A} \quad (39)$$

Der Vorteil der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber dem Strom bzw. dem Widerstand liegt in der Unabhängigkeit von der Probengröße und der Innenelektrodenabstand. Die Leitfähigkeit wird in [S/cm] angegeben.

### 6.3.3 Temperatur

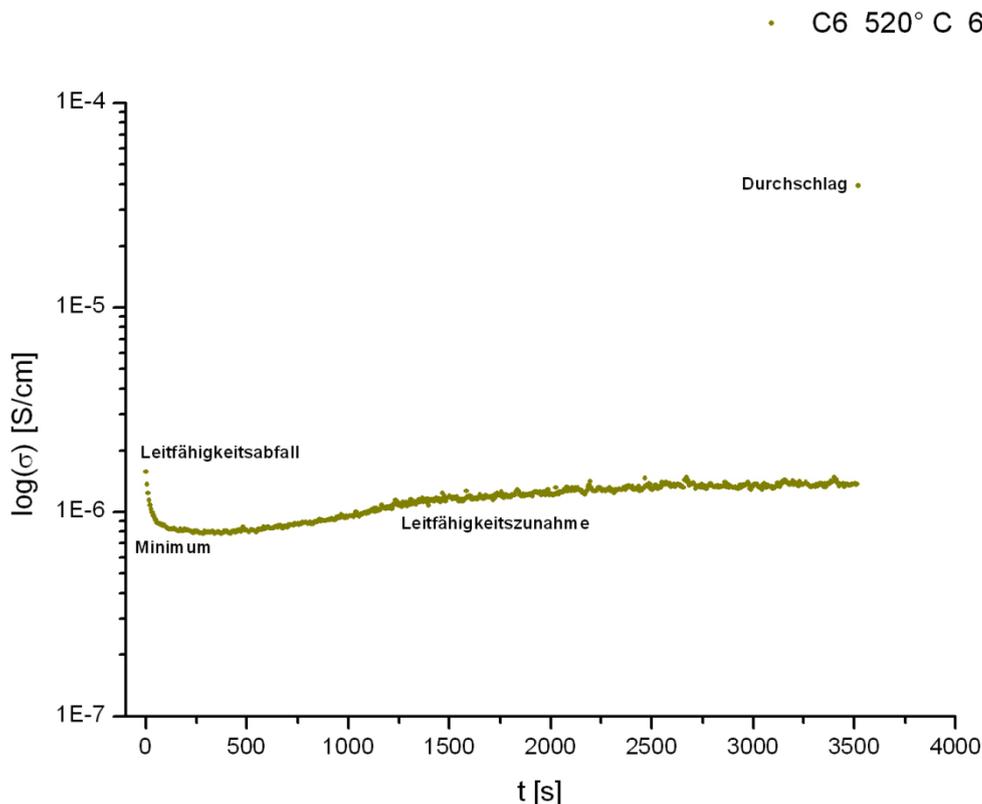
Alle Messungen wurden zwischen 380° C und 550° C durchgeführt. Diese Temperaturen liegen bereits oberhalb der Curie-Temperatur und bei weitem über der Betriebstemperatur. Diese hohen Werte waren jedoch notwendig, um die Experimente in einem vernünftigen Zeitraum zu machen, da bei niedrigen Betriebstemperaturen die gesuchten Effekte über eine längere Zeitspanne nicht beobachtbar gewesen wären.

Die angegebene Temperatur gibt die sogenannte Set-Temperatur für den Heiztisch an. Aufgrund der Probendicke kann ein Temperaturgradient in der Keramik erwartet werden. Ferner können die metallischen Kontaktnadeln Hitze vom Messobjekt abtransportieren, was jedoch als vernachlässigbar angenommen werden kann, da diese im Gegensatz zur Probengröße wesentlich kleiner dimensioniert sind. Aus den Arbeiten [13] und [60] ist bekannt, dass die Proben-Temperatur nicht mehr als 30° C unterhalb der Set-Temperatur ist und somit im Grunde keine große Rolle spielt, da die Temperaturen während der Messungen konstant gehalten wurden.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Typischer Degradationsverlauf

Wird eine PZT-Schicht einer Cu-PZT Probe hohen Temperaturen und Spannungen ausgesetzt, zeigt diese Veränderungen in der elektrischen Leitfähigkeit. Ein typisches Verhalten ist in Abb. 7.1 dargestellt. Dabei sind 3 Prozesse zu unterscheiden: (1) Gleich nach dem Anlegen der Spannung an das Material beginnt die Leitfähigkeit (vom Startwert ausgehend) abzunehmen, bis ein Leitfähigkeitsminimum erreicht wird. (2) Im Anschluss beginnt die Leitfähigkeit zu steigen bis es letztlich zu einem (3) elektrischen Durchschlag kommt. Dieser Durchschlag zeigt sich anhand eines sofortigen Anstiegs des Stroms am DC-Messgerät (Kurzschluss) und etwaiger Kraterbildungen im Bereich der belasteten Innenelektroden. Die Kurvenform der Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes im folgenden Diagramm stellte sich als typisches Verhalten des Materials heraus und war, bis auf einige Ausnahmen (siehe Kap. 7.3) reproduzierbar.

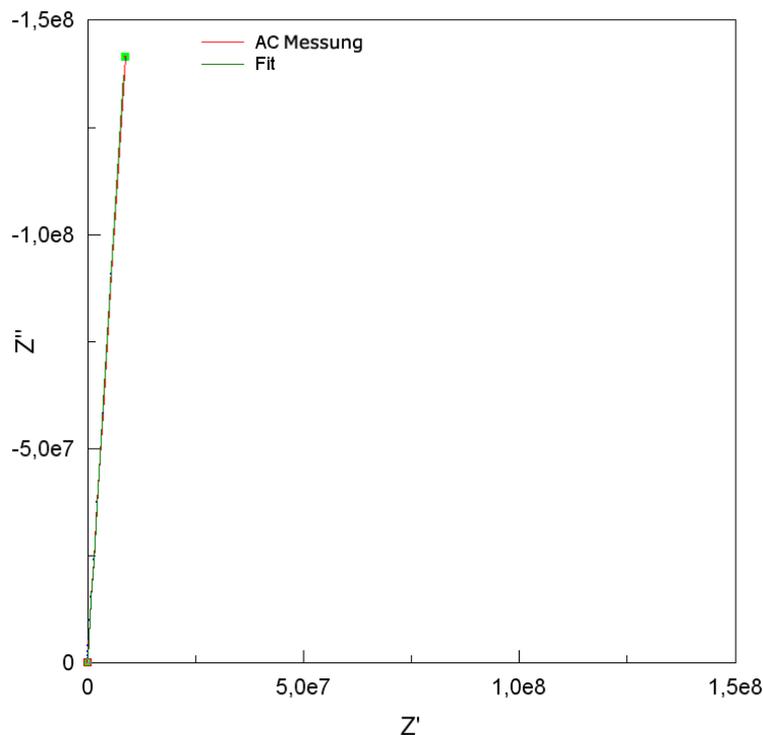


**Abb. 7.1:** Typischer Leitfähigkeitsverlauf einer Innenelektrodenschicht des Cu-PZT unter Temperatur- und Feldbelastung (520° C, 60V). 3 Prozesse sind erkennbar: ein Leitfähigkeitsabfall zu einem Minimum, anschließende Leitfähigkeitszunahme und letztlich der elektrische Durchschlag.

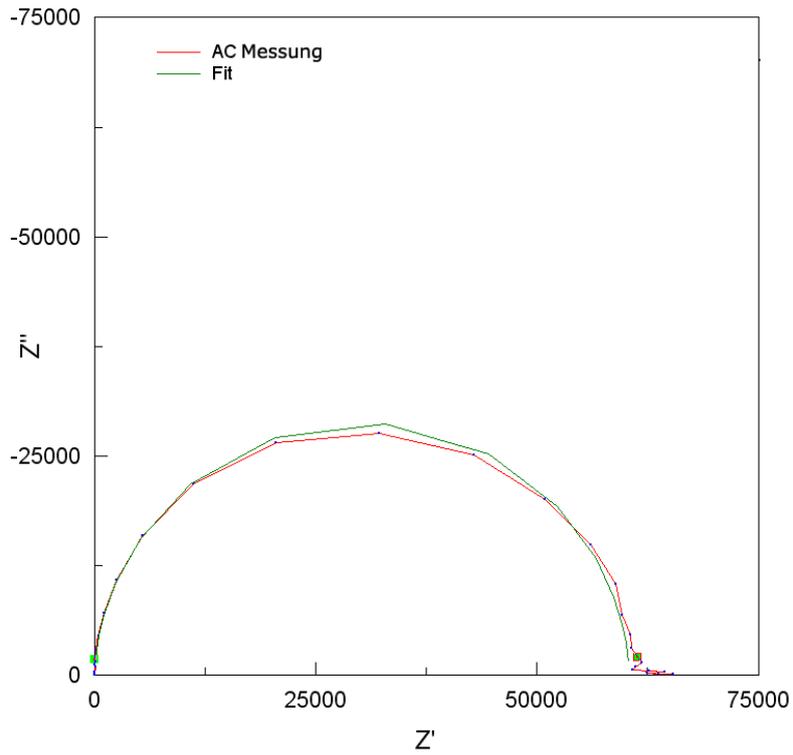
## 7.2 Typische Impedanzspektren

Bei den Messungen mittels Impedanzspektroskopie ergaben sich vor und nach der Degradation typische Impedanzspektren, die hier näher erläutert werden.

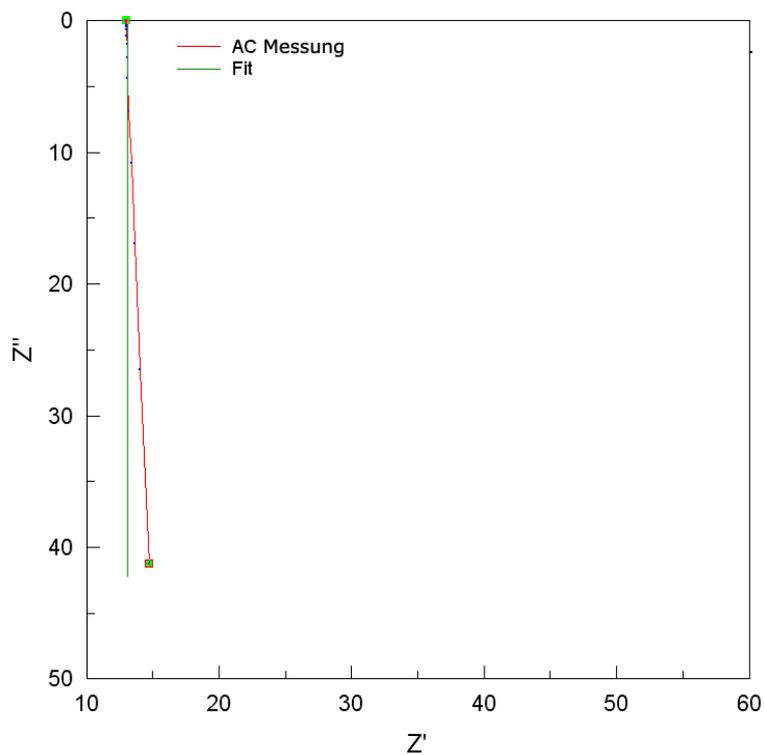
Vor jeder Widerstandsdegradation mit dem DC-Messgerät wurde der Widerstand der Probe zuerst bei Raumtemperatur gemessen, um zu überprüfen, ob dieser auch tatsächlich hochohmig wäre (was für eine undegradierete Schicht typisch ist) oder nicht. Die Kurve im Impedanzspektrum geht leicht schräg nach oben und lässt sich mit einem RC-Glied anpassen (Abb. 7.2). Die sich ergebenden Werte für Widerstand  $R$  und Kapazität  $C$  sowie die aus  $C$  berechnete relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  sind in der Bildunterschrift gegeben. Anschließend wurde der Heiztisch auf die Messtemperatur erhöht und wieder der Widerstand gemessen, aus welchem sich die Leitfähigkeit berechnen ließ (siehe Kap. 6.3.2); dabei zeigte sich ein Halbkreis (Abb. 7.3). Die durch eine Anpassung an ein RC-Glied resultierenden Werte von  $R$ ,  $C$  und  $\epsilon_r$  sind wiederum in Abb. 7.3 gegeben. Die Probe wurde dann unter Temperatur und Spannung degradiert und nach dem elektrischen Durchschlag der Kurzschluss eingefroren, was einen sehr niederohmigen Zustand (typischerweise einige Ohm) lieferte (Abb. 7.4). In einigen Fällen lag der niederohmige Zustand bei einigen tausend Ohm; dementsprechend sah das Impedanzspektrum anders aus; ein fast ausgebildeter Halbkreis ist zu erkennen (Abb. 7.5). Der hierbei resultierende kleine Wert von  $\epsilon_r$  zeigt an, dass der Halbkreis nicht von der PZT-Schicht in ihrer ursprünglichen Geometrie stammt.



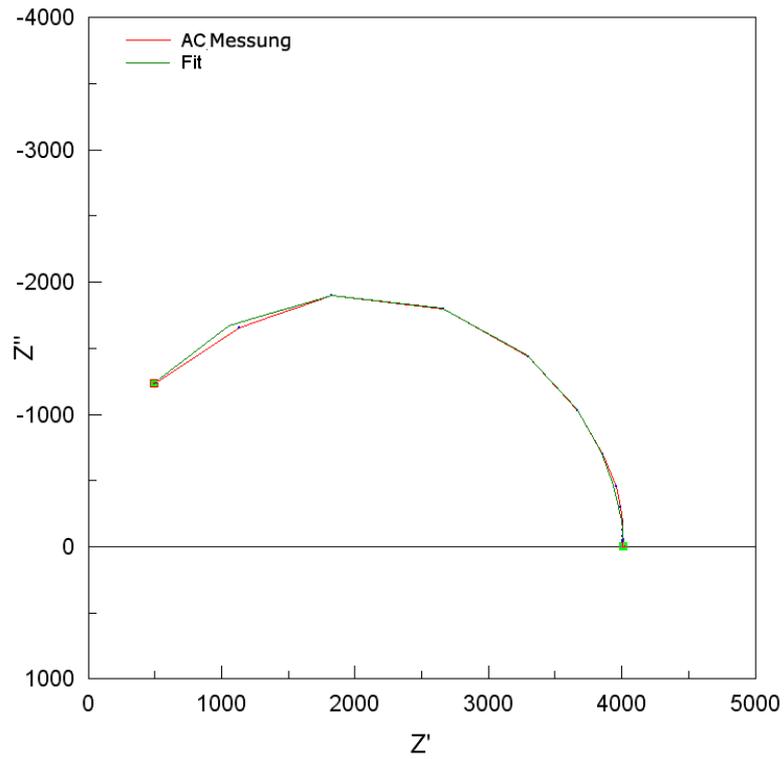
**Abb. 7.2:** Impedanzspektrum (rot) der PZT-Probe bei Raumtemperatur vor der Widerstandsdegradation. Der Fit (grün) wurde mit einem parallelen RC-Glied gemacht und ergab  $R = 1,52 \cdot 10^9$  Ohm,  $C = 2,227 \cdot 10^{-9}$  F und  $\epsilon_r = 4205$ .



**Abb. 7.3:** Impedanzspektrum (rot) der PZT-Probe bei 520° C vor der Widerstandsdegradation. Der Fit (grün) wurde mit einem parallelen RC-Glied gemacht und ergab  $R = 60479 \text{ Ohm}$ ,  $C = 1,513 \cdot 10^{-9} \text{ F}$  und  $\epsilon_r = 2856$ .



**Abb. 7.4:** Impedanzspektrum (rot) der PZT-Probe bei Raumtemperatur nach der Widerstandsdegradation. Der Fit (grün) wurde mit einem seriellen RL-Glied gemacht und ergab  $R = 13 \text{ Ohm}$  und  $L = 6,72 \cdot 10^{-6} \text{ H}$ .



**Abb. 7.5:** Impedanzspektrum (rot) der PZT-Probe bei Raumtemperatur nach der Widerstandsdegradation. Der Fit (grün) wurde mit einem parallelen RC-Glied gemacht und ergab  $R = 4016 \text{ Ohm}$ ,  $C = 1,101 \cdot 10^{-10} \text{ F}$  und  $\epsilon_r = 210$ .

### 7.3 Schleifexperimente

Bei diesen Experimenten ging es darum, den eingefrorenen Kurzschluss nach der Degradation im Material mittels Schleifschritten im Volumen zu lokalisieren. Hierbei wurde das PZT beidseitig (Ober- und Unterseite) manuell in Richtung der z-Achse (siehe Abb. 6.2) schrittweise solange abgeschliffen, bis der voll leitfähige Zustand bei Raumtemperatur verschwand und sich ein hochohmiger Widerstand (der dem Widerstand vor der Degradation bei Raumtemperatur entsprach) einstellte. Nach jeder Schleifprozedur wurden mittels Impedanzspektroskopie die Schichten auf deren Widerstandsverhalten analysiert und die sogenannten Tiefenprofile im Diagramm aufgetragen (siehe kommende Abbildungen).

Die Proben wurden dafür zuerst mit SiC Schleifpapier (Struers, Dänemark) #1000 grob geschliffen, dann mit #2400 und anschließend mit #4000 fein poliert, sodass (fast) keine Kratzer mehr zu sehen waren, die die Arbeit mit den feinen Kontaktnadeln sonst behindert hätten (wären in den Kratzerfurchen steckengeblieben). Anmerkung: Die nachfolgenden Angaben der entfernten Dicken beziehen sich auf die Summe des abgetragenen Materials der Ober- und Unterseite.

Die ersten Experimente dieser Serie wurden bei 550° C und 45 V ausgeführt. Wie man in Abb. 7.6 sehen kann, zeigt C4 ein atypisches Degradationsverhalten (vergleiche mit Abb. 7.1) und etwas mehr als die doppelte Zeit als C3 für den Durchschlag.

Auf den beiden Proben C3 und C4 bildeten sich auf der anodischen Innenelektrode abseits der Nadel jeweils ein Krater, der nach 58 µm bzw. 204 µm während des Schleifvorganges beseitigt wurde. Der Widerstand bei C3 war auf einem Niveau von etwa 20 Ohm und änderte sich über 867 µm gar nicht. Erst bei einer Abtragung der Oberfläche von 1080 µm (Abb. 7.7) zeigte das Material einen sehr resistiven Widerstand. Ein ähnliches Verhalten des Tiefenprofils zeigte sich bei C4; der Widerstand betrug um die 15 Ohm, ehe der hochohmige Zustand nach 641 µm (Abb. 7.7) erreicht wurde.

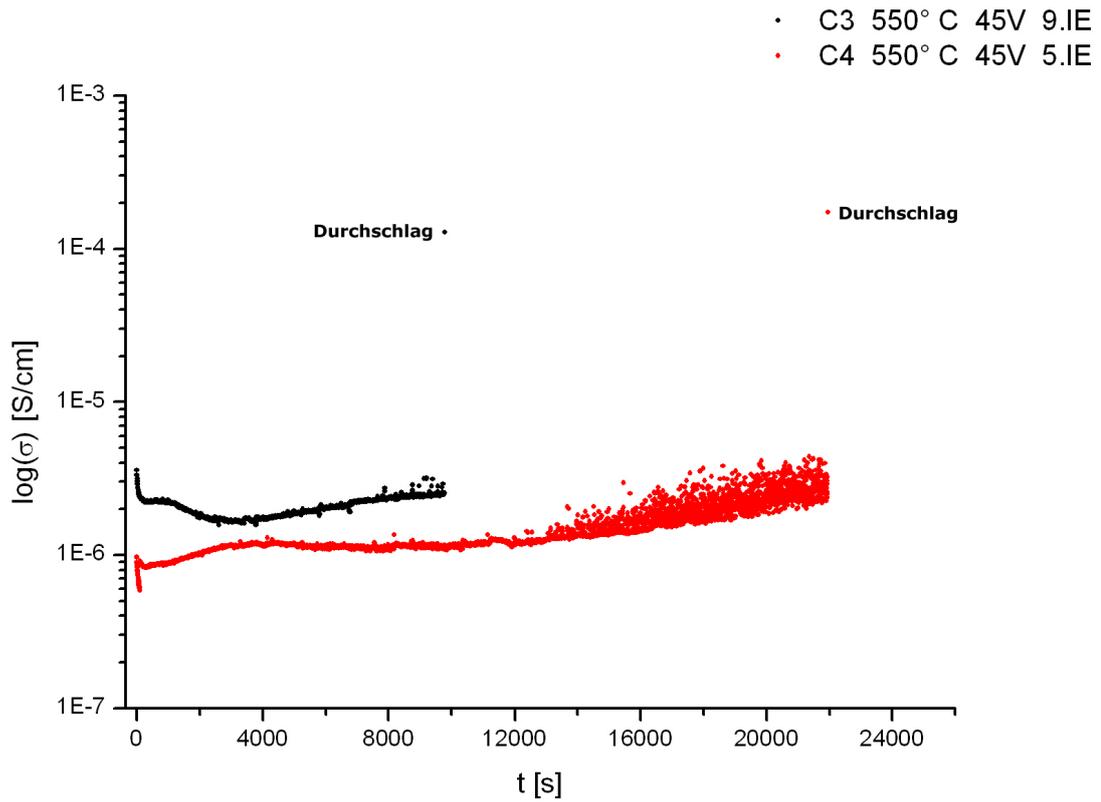


Abb. 7.6: Leitfähigkeitsverlauf der Probe C3 und C4

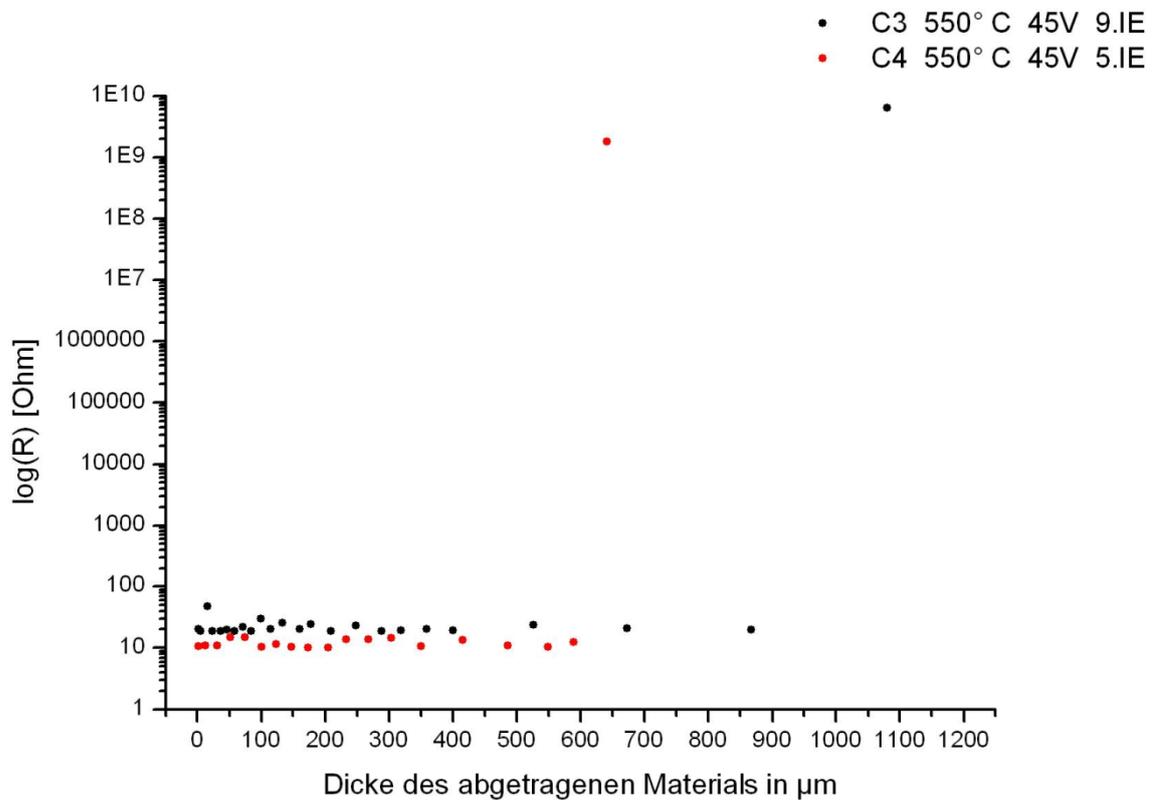
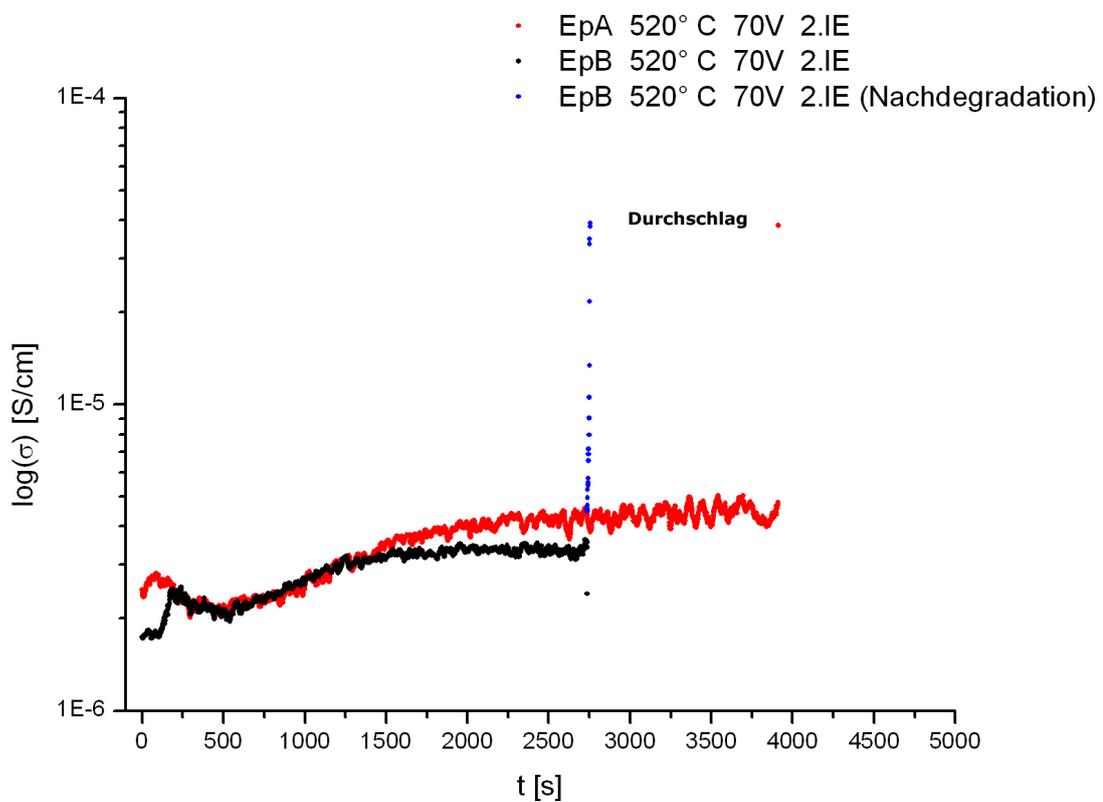


Abb. 7.7: Widerstandsverlauf der Proben C3 und C4 über die Tiefe des Cu-PZT

Im Zuge der Kooperation mit TDK EPC wurden Proben (EpA und EpB) mit einem Deckstück bereitgestellt, die in der unmittelbaren Nähe dieses Deckstücks degradiert wurden, um sie anschließend Schleifprozeduren zu unterziehen. Diese Proben hatten keine strukturellen Unterschiede, stammten jedoch aus unterschiedlichen Produktionschargen. Es stellte sich hier die Frage, ob Degradationsunterschiede zwischen diesen beiden Proben zu erkennen wären und inwiefern es Unterschiede zu den anderen PZT-Proben ohne Deckstück gab. Dabei wurden die Proben EpA und EpB bei 520° C, 70 V und 550° C, 50V unter Verwendung des gleichen Innenelektrodenpaares (2. und 4.) degradiert. Wie man den folgenden Abb. 7.8 und Abb. 7.9 entnehmen kann, zeigen die Kurven auch da ein nicht typisches Leitfähigkeitsverhalten (vergleiche mit Abb. 7.1); es fehlt hierbei der anfängliche Abfall der Leitfähigkeit zu einem bestimmten Minimum.



**Abb. 7.8:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben EpA und EpB.  
Die blaue Kurve zeigt die Nachdegradation bei EpB.

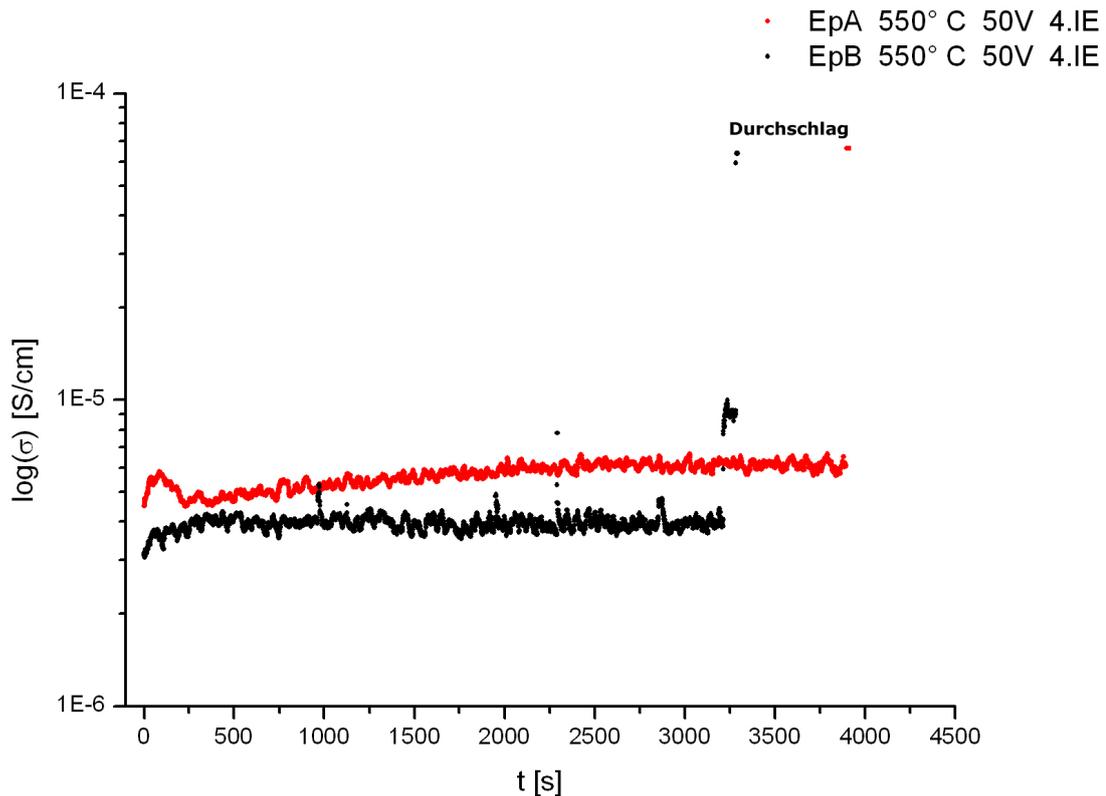
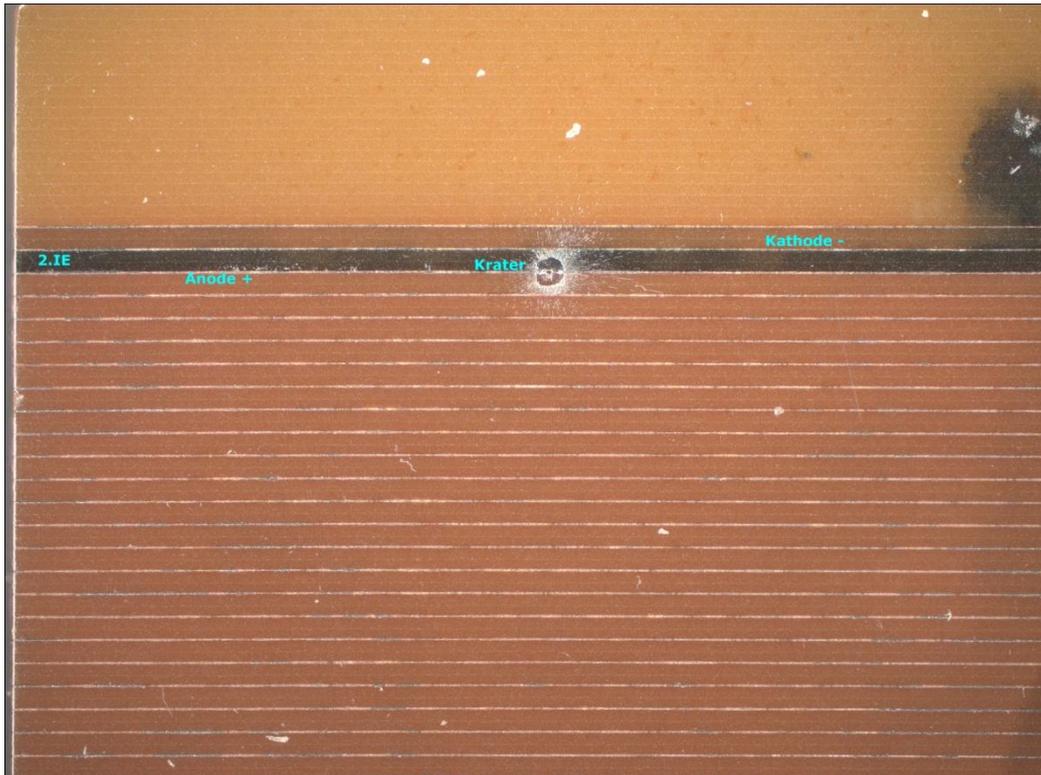


Abb. 7.9: Leitfähigkeitsverlauf der Proben EpA und EpB

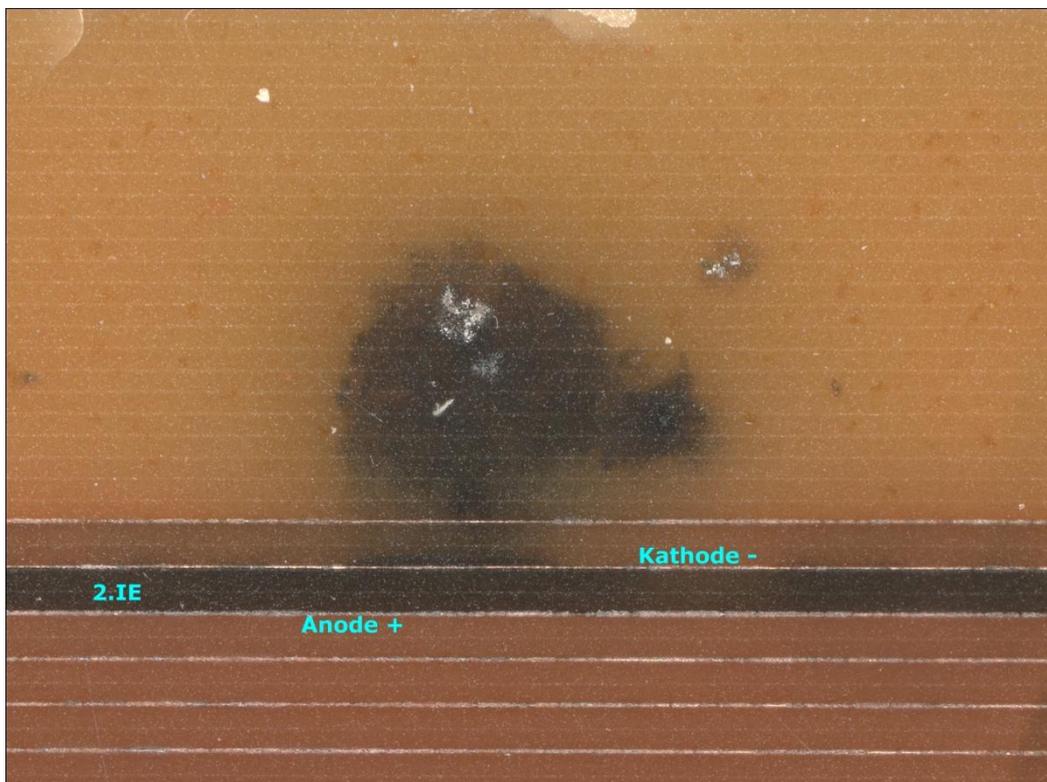
Bei dem Degradationsexperiment bei 520° C und 70V mit EpB kam es nach etwa 2700 s zu einem Kontaktverlust der einen Innenelektrode mit der Kontaktnadel. Hierbei war eine Kraterbildung an der Anode (an der Kontaktstelle mit der Nadel) auszumachen, jedoch ohne elektrischen Durchschlag. Der Versuch wurde kurzzeitig angehalten, um eine effiziente Kontaktierung wieder herzustellen. Bei der erneuten Belastung dieser Schicht stieg der Strom rasch steil an (keine Relaxation des Materials), um letztlich in einem Durchschlag zu enden. Das erweckt bei der ersten Degradation den Anschein, dass die Kraterproduktion und der darauffolgende Kontaktverlust so schnell gewesen waren, dass das DC-Messgerät diese Prozesse nicht rechtzeitig aufzeichnen konnte. In Abb. 7.8 wurde die nachfolgende Kurve (2. Degradation, blau) an die erste (1. Degradation, schwarz) angehängt, um den etwaigen Zustand wiederherzustellen, der sonst bei einer durchgehenden Messung zu erwarten gewesen wäre. Nach dieser 2. Feldbelastung offenbarte sich ein Riss in der Schicht zwischen den beiden Innenelektroden (Abb. 7.12 und 7.13), der sich durch das ganze Volumen zog und durch die Schleifschritte (Abb. 7.17) nicht beseitigt werden konnte. Nichtsdestotrotz hatte dieser keinen massiven Einfluss auf den Widerstand, der nach erfolgreichem Abkühlen etwa bei 30 Ohm lag. EpA zeigte bei 520° C und 70V einen Krater auf der Anode und Kathode. Ferner bildete sich ein dunkler Fleck auf der Oberflächenseite, die direkten Kontakt mit dem Heiztisch hatte (Abb. 7.10 und 7.11).

Zu Kraterbildungen kam es bei einer Belastung mit 550° C und 50V bei EpA und EpB auf der Kathode (am Nadelkontakt) und auf der Anode. Beim Abkühlungsvorgang des leitfähigen Zustandes nach der Degradation gingen die Kontakte bei der Probe EpB verloren. Der Leitungspfad ließ sich aber unter Spannung und Temperatur wieder herstellen (siehe Kap. 8.2).

Die Degradationszeit für EpA lag bei 520° C, 70V und 550° C, 50V bei etwa 4000 s. EpB schlug bei 550° C, 50V nach etwa 3200 s durch und hinkte dem Versuch bei 520° C, 70 V um 500 s hinterher.



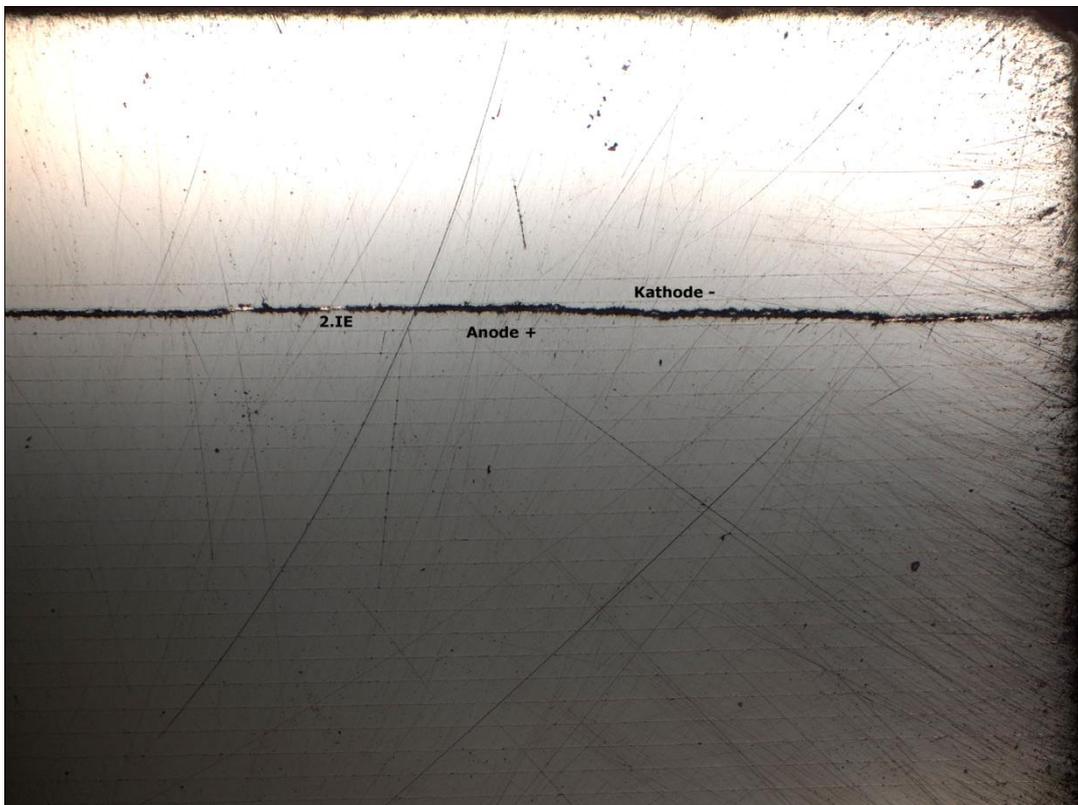
**Abb. 7.10:** Linke Unterseite von EpA nach der Degradation. Krater auf Anode und dunkler Fleck. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.11:** Mittlere Unterseite von EpA nach der Degradation. Dunkelfeld, 10-fache Vergrößerung



**Abb. 7.12:** Rechte Oberseite von EpB nach der 2.Degradation. Rissbildung entlang der Schicht.  
Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.13:** Rechte Oberseite von EpB nach der 2.Degradation. Rissbildung entlang der Schicht.  
Hellfeld, 5-fache Vergrößerung

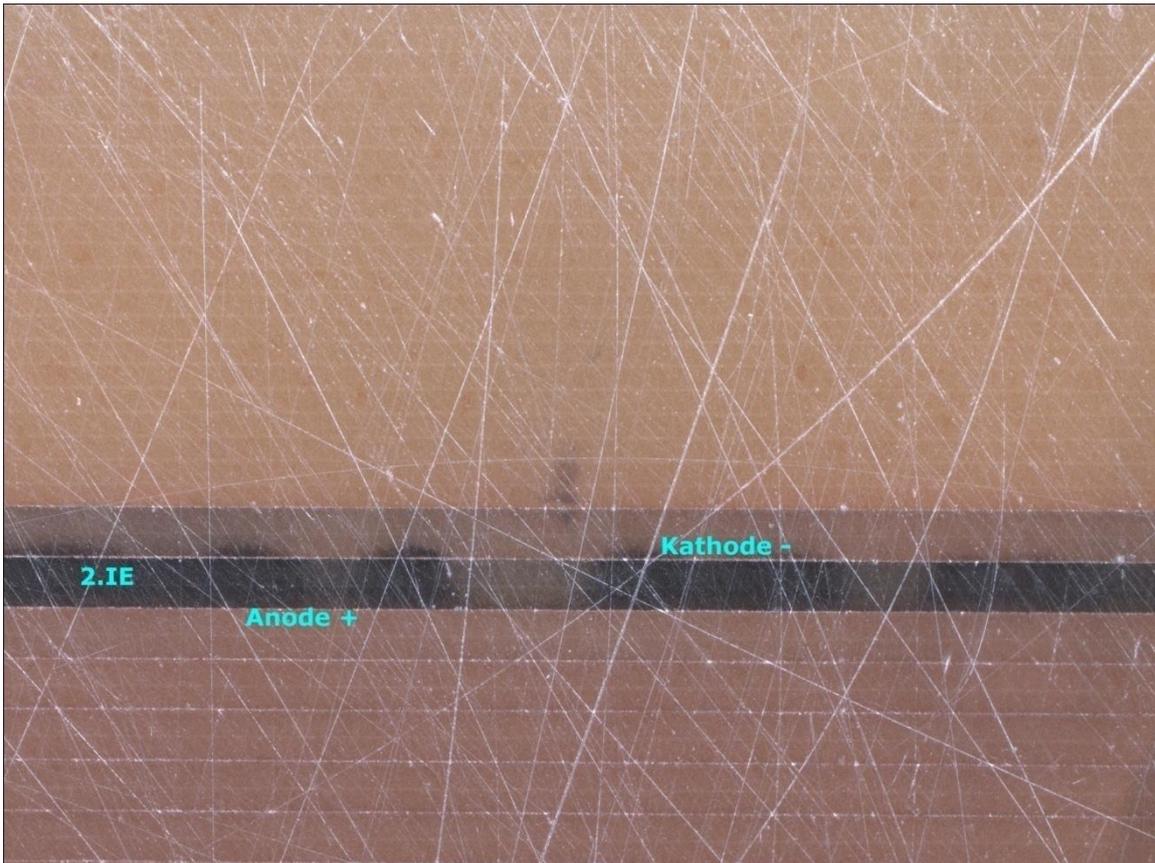
In Abb. 7.14 sieht man, dass der niederohmige Widerstand, der etwa 30 Ohm betrug, bei EpB nach 178  $\mu\text{m}$  Abschleifen von PZT Material sprunghaft ansteigt, um auf einem hoch resistiven Niveau ( $\sim 8 \cdot 10^7$  Ohm) knapp vor dem letzten Schleifschritt (bei 426  $\mu\text{m}$ ) zu verbleiben. Es wurde versucht nach 426  $\mu\text{m}$  weiter zu schleifen, jedoch ist die Probe aufgrund der mechanischen Beanspruchung entlang der Schicht bzw. Risses gebrochen (Abb. 7.18 und 7.19).

Der Widerstand bei EpA war um die 15 Ohm und zeigte nach Entfernen von 622  $\mu\text{m}$  den hochohmigen Zustand (Abb. 7.14). Die Krater bei EpA konnten nach 66  $\mu\text{m}$  weggeschliffen werden, der dunkle Fleck (Abb. 7.11) nach 261  $\mu\text{m}$  (Abb. 7.16). Auf der Probe EpB wurden die Krater nach 147  $\mu\text{m}$  eliminiert.

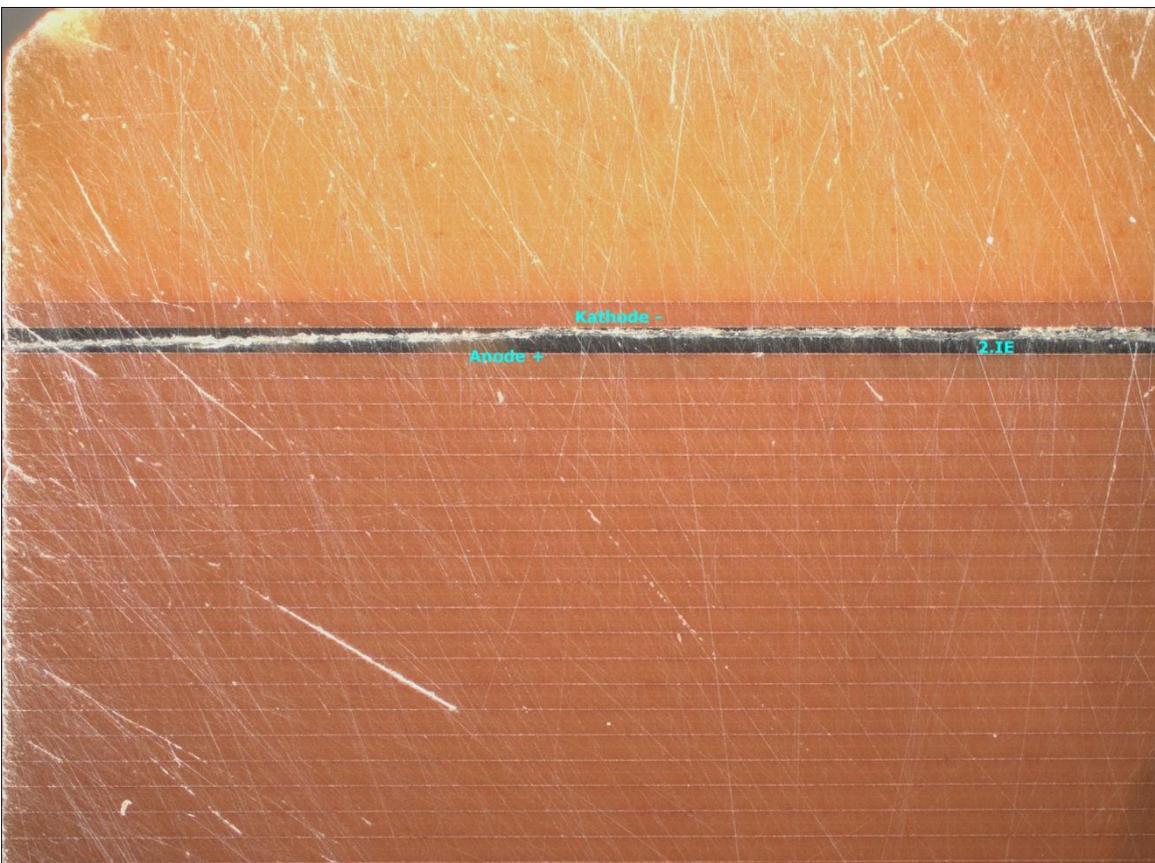
Ein „Widerstandsgradient“ zeigt sich auch beim Versuch an der Probe EpB (Abb. 7.15). Auch da kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Widerstandes von etwa 60 Ohm auf  $\sim 8 \cdot 10^6$  Ohm nach 112  $\mu\text{m}$ . Zu erwähnen sei hier, dass sich nach der Degradation ein Krater auf der Anode gebildet hat, der sich entlang der Elektrode in die Länge zieht (Abb. 7.20). Die selbe Stelle auf der Rückseite (Abb. 7.21) der Probe war hierbei auch betroffen und ein Abschleifen von 2050  $\mu\text{m}$  eliminierte diesen auch nicht, weil sich der Krater durch das Volumen gebildet hatte, d.h. Ober- und Unterseite der Probe sind an der gleichen Stelle betroffen. Ein Zusammenhang des „treppenartigen“ Widerstandsverhaltens bei EpB (550° C, 50V) mit dem Krater kann nicht ausgeschlossen werden.

In derselben Abb. 7.15 erkennt man klare Sprünge des Widerstandes bei EpA. Alle paar Schleifschritte zeigte das Material isolierendes Verhalten, wie es vor der Degradation vorhanden war. Angefangen bei etwa 100 Ohm nach dem Einfrieren des Kurzschlusses stieg der Widerstand nach dem zweiten Schleifschritt (73  $\mu\text{m}$  abgetragen) auf  $\sim 5 \cdot 10^9$  Ohm. Der Leitungspfad wurde unter Spannung und Temperatur wieder aktiviert (siehe Kap. 8.2), was etwa 88 Ohm lieferte. Nach dem vierten Schleifschritt (125  $\mu\text{m}$  abgetragen) stieg R erneut auf  $\sim 7 \cdot 10^9$  Ohm. Auch da wurde die Methode aus Kap. 8.2 angewandt, um wieder bei etwa 80 Ohm zu beginnen. Der sechste Schleifschritt (177  $\mu\text{m}$  abgeschliffen) lieferte wieder dasselbe Resultat von  $\sim 7 \cdot 10^9$  Ohm. Ein letztes Mal wurde versucht mit Hilfe der Spannung und Temperatur den niederohmigen Zustand hervorzuholen, was etwa 70 Ohm lieferte. Der achte und letzte Schleifschritt führte zu  $\sim 10^{10}$  Ohm. Es ist nicht bekannt, wie lange diese Sprünge gegangen wären, denn die Schleifexperimente wurden nach 259  $\mu\text{m}$  eingestellt. Es wird davon ausgegangen, dass ein etwaiger Leitungspfad bei den Schleifprozessen mechanisch gestört wurde, was den hochohmigen Zustand immer wieder hervorrief, obwohl der Leitungspfad nicht vollständig entfernt war. Ferner könnte der nicht abgeschliffene Krater auf der Anode (Abb. 7.22 und 7.23) eine Rolle für dieses sprunghafte Verhalten spielen.





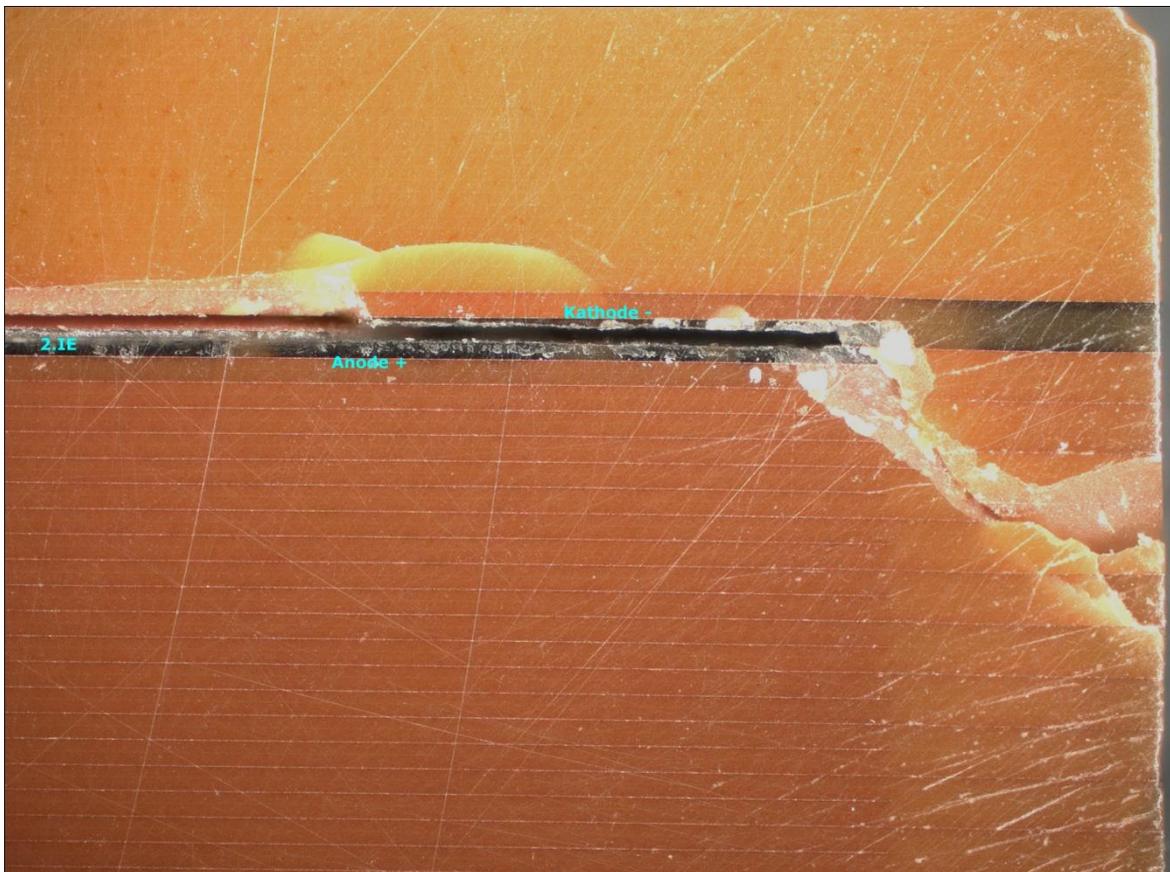
**Abb. 7.16:** Mittlere Unterseite von EpA nach 261 µm Abschleiff. Dunkler Fleck weggeschliffen. 10-fache Vergrößerung



**Abb. 7.17:** Linke Oberseite von EpB nach der 2.Degradation. Riss entlang der Schicht nach geschliffenem 387 µm. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.18:** Linke Unterseite von EpB nach der 2.Degradation. Bruch nach geschliffenem 426  $\mu\text{m}$  entlang des Risses. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.19:** Rechte Unterseite von EpB nach der 2.Degradation. Bruch nach geschliffenem 426  $\mu\text{m}$  entlang des Risses. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



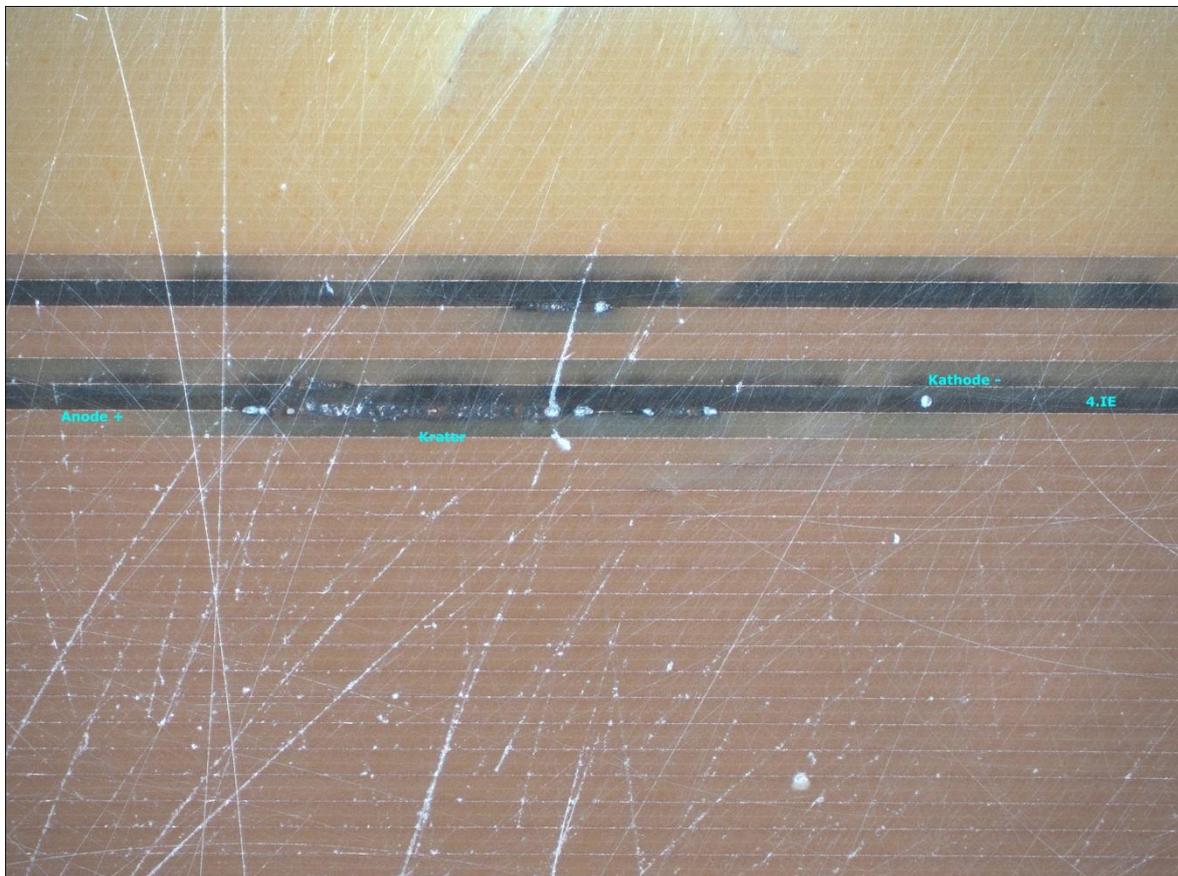
**Abb. 7.20:** Linke Unterseite von EpB nach geschliffenem 2050  $\mu\text{m}$ . Entlang der Anode ein langer Krater. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.21:** Rechte Oberseite von EpB nach geschliffenem 2050  $\mu\text{m}$ . Entlang der Anode ein langer Krater. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.22:** Linke Unterseite von EpA nach geschliffenem 259  $\mu\text{m}$ . Entlang der Anode ein langer Krater. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



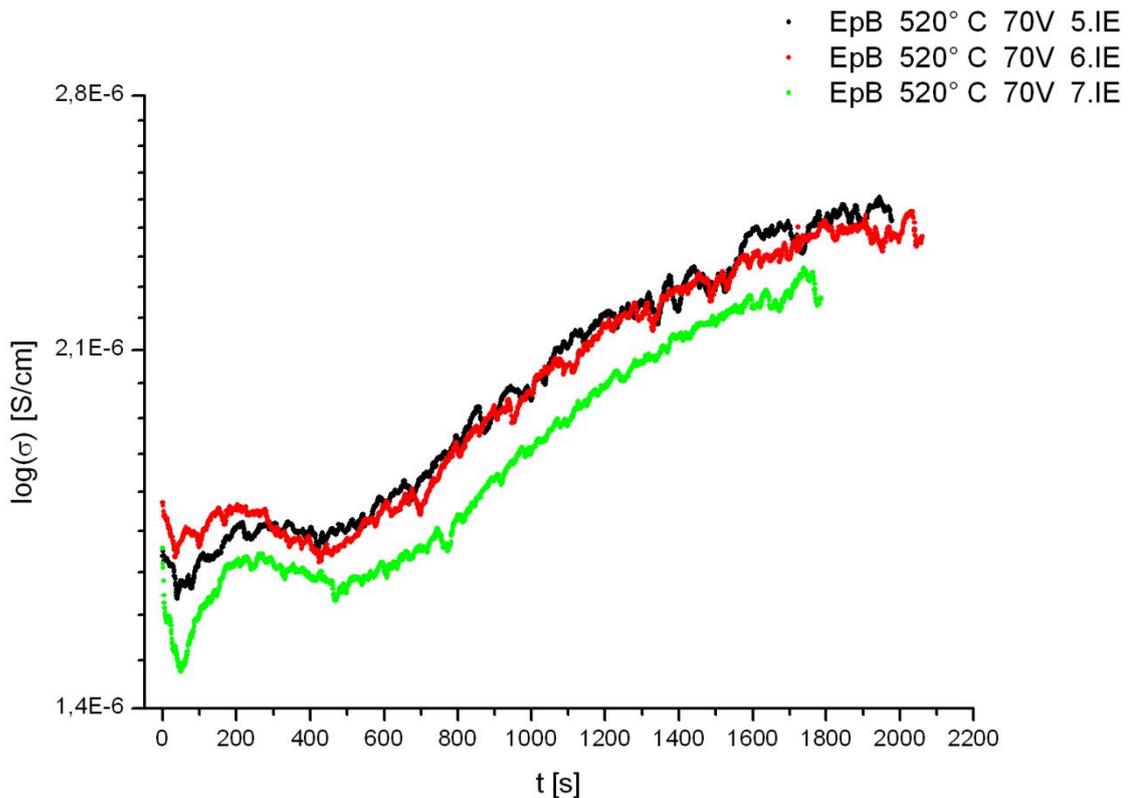
**Abb. 7.23:** Mittlere Unterseite von EpA nach geschliffenem 259  $\mu\text{m}$ . Entlang der Anode ein langer Krater. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung

In Tab. 7.1 sieht man eine tabellarische Zusammenfassung der obigen Schleifversuche, in Abhängigkeit von der Dicke vor und nach dem Schleifexperiment.

<b>Probe</b>	<b>D<sub>vor</sub> (mm)</b>	<b>D<sub>nach</sub> (mm)</b>	<b>Entfernte Dicke (mm)</b>	<b>R<sub>vor</sub> (Ohm)</b>	<b>R<sub>nach</sub> (Ohm)</b>
C3	1,537	0,457	1,08	~ 20	1,83E+09
C4	1,129	0,488	0,641	~ 20	1,83E+09
EpA (1)	3,747	3,125	0,622	~ 17	6,21E+08
EpB (1)	3,636	3,210	0,426	~ 32	4,54E+09
EpA (2)	3,120	2,861	0,259	~ 107	1,37E+10
EpB (2)	3,170	1,120	2,05	~ 52	5,92E+08

**Tab. 7.1:** Übersicht der Schleifexperimente. EpA(1), EpB(1) sind die Versuche bei 520° C, 70V und EpA(2), EpB(2) bei 550° C, 50V. D<sub>vor</sub> und R<sub>vor</sub> geben die Dicke bzw. Widerstand vor dem Schleifen, D<sub>nach</sub> und R<sub>nach</sub> die Dicke bzw. Widerstand nach vollendeter Schleifprozedur an. Die entfernte Dicke ergibt sich aus der Differenz von D<sub>vor</sub> und D<sub>nach</sub>.

Wie schon oben erwähnt wurden die Degradationsversuche bei EpA und EpB nahe des Deckstücks gemacht und atypische Leitfähigkeitsverläufe (vergleiche mit typischem Degradationsverlauf in Abb. 7.1) konnten beobachtet werden; zu diesem Zwecke wurden zum Vergleich Innenelektroden (die sich weiter vom Deckstück befunden hatten) nahe der 4. Innenelektroden-schicht der Probe EpB für jeweils eine halbe Stunde bei 520° C und 70V belastet. Die Kurven sind der Abb. 7.24 zu entnehmen. Wie zu bemerken ist, geht der Trend der jeweiligen Leitfähigkeitskurven zu einem regulären Verhalten hin (vergleiche mit Abb. 7.1); allen voran zeigt das 7. Innenelektrodenpaar den bei der Widerstandsdegradation sonst typischen Verlauf (Anfängliche Abnahme der Leitfähigkeit zu einem Minimum hin und anschließender Anstieg des Stroms).

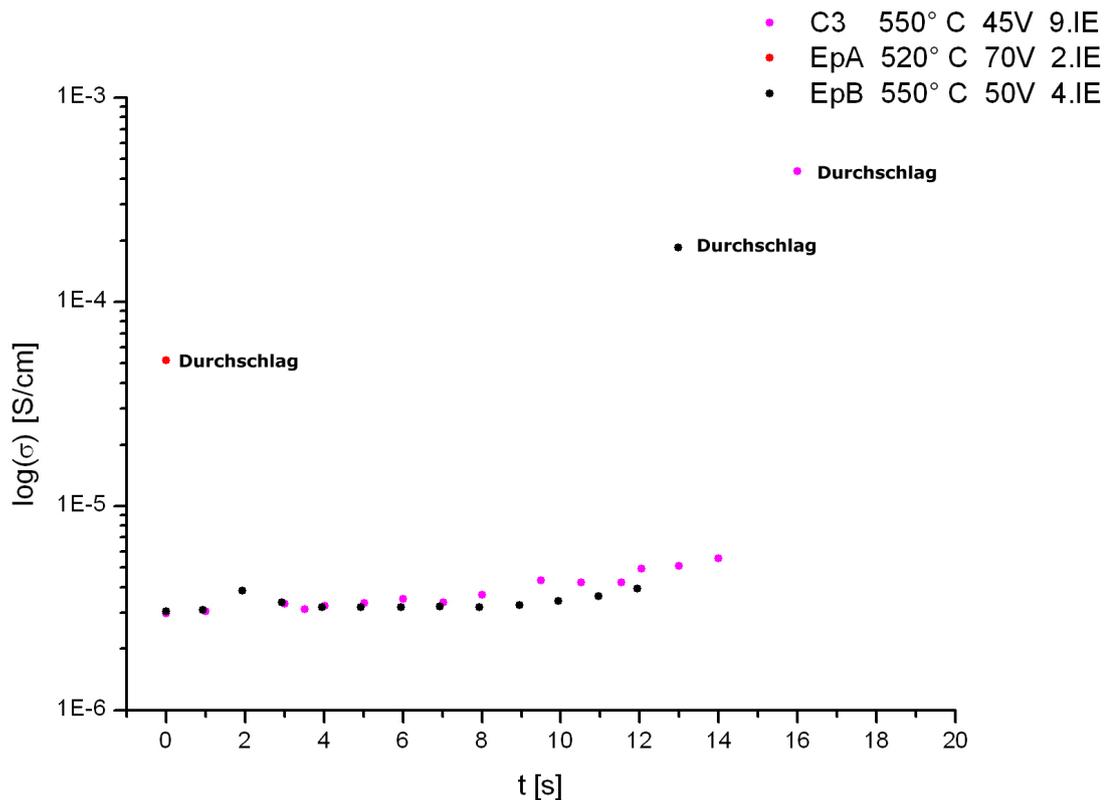


**Abb. 7.24:** Leitfähigkeitsverlauf der Probe EpB mit 5., 6. und 7. Innenelektrodenschicht

Zum Abschluss dieser Messserie wurden die Proben im Anschluss an die jeweiligen Schleifschritte nochmals bei ihren ursprünglichen Parametern und gleicher Innenelektrodenschicht degradiert, um zu testen, ob die erzielten hochohmigen Tiefenprofile tatsächlich auch isolierend waren oder ob das Material nur scheinbar „frisch“ erschien.

Es wurden dazu wieder die Proben EpA, EpB, C3 und C4 benutzt, jedoch sei an dieser Stelle erwähnt, dass C4 aus unbekanntem Gründen keine brauchbaren Spektren (ließen sich nicht fitten; siehe dazu Kap. 8.1) lieferte, um den Widerstand vor der kommenden Degradation zu eruieren. Die Probe wurde für diesen Versuch nicht mehr benutzt. Hinzu kommt, dass das 2. Innenelektrodenpaar aufgrund der gebrochenen Schicht bei EpB nicht benutzt werden konnte (siehe Abb. 7.19) und ebenso wenig das 4. Innenelektrodenpaar von EpA, weil hier das sprunghafte Verhalten (Abb. 7.15) nicht wirklich offenbarte, ob die Schicht degradiert oder intakt war.

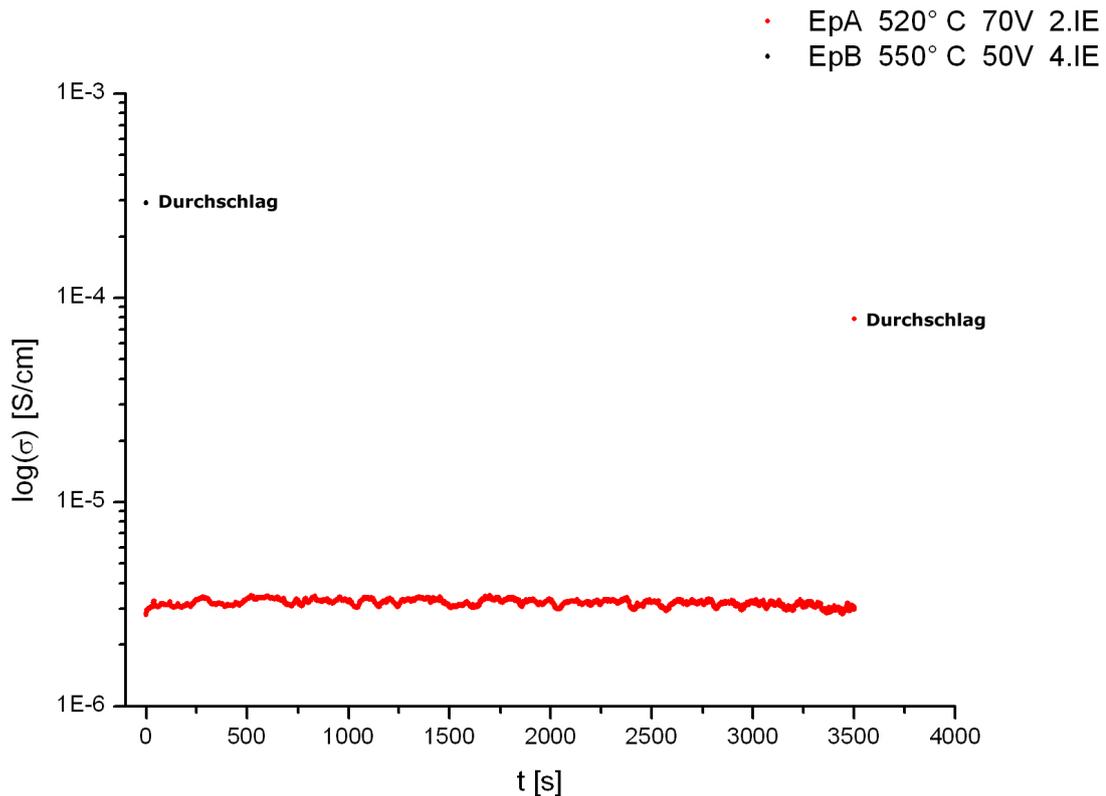
Die Probe C3 die bei 550° C und 45V wieder belastet wurde, zeigte nach 16 s einen vollen leitfähigen Zustand (Abb. 7.25) und Krater auf der Anode (wo die Nadel kontaktiert war). EpA (2. Innenelektrodenpaar) war nach Anlegen von 520° C und 70V sofort voll leitfähig und bildete sofort Krater in Nadelnähe auf der Anode. Anschauungshalber wurde dieser Messpunkt (rot) mit ins Diagramm (Abb. 7.25) miteinbezogen. EpB zeigte den Durchschlag bei nochmaliger Degradation bei 550° C und 50V nach 12 s (Abb. 7.25); auch da bildete sich auf der Anode (neben dem bereits vorhandenen Krater - siehe Abb. 7.20 und 7.21) ein Kraterdurchschlag.



**Abb. 7.25:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben C3, EpA und EpB bei ihren jeweiligen Degradationsparametern

Letztlich stellte sich hierbei die Frage, wie tief die degradierte Schicht ins Volumen geht, wenn die obigen Experimente zeigten, dass auch Schichten nach durchgeführter Dünung des Materials mit einem so resultierenden, sehr hochohmigen Widerstand nach Anlegen der Temperatur und Spannung wieder sofort volle Leitfähigkeit offenbarten. Zu diesem Zwecke wurden die Proben nochmals geschliffen, um sie ein weiteres Male zu belasten. Probe C3 wurde nicht verwendet, da die Dicke der Probe bei etwa einem halben mm lag und sie sich somit manuell nicht mehr schleifen ließ.

Bei EpA wurden weitere 980  $\mu\text{m}$  und bei EpB weitere 414  $\mu\text{m}$  beidseitig abgetragen. Überraschenderweise degradierte danach die 2. Innenelektrodenschicht von EpA in etwa solange (Abb. 7.26) wie beim aller ersten Versuch (siehe Abb. 7.8). Das zeigt, dass das durch die Feld- und Temperaturbelastung gestörte Volumen durch diesen zusätzlichen Schleifprozess endgültig beseitigt wurde. EpB zeigte bei dieser weiteren Belastung sofort den Durchschlag (Abb. 7.26); ein Grund dürfte hier das beidseitige Kraterartefakt sein, das sich durch das Volumen hin durchzieht und einen etwaigen Kurzschluss zwischen den beiden Innenelektroden bewirkt. Auch bei dieser Degradation blieben beide Proben von Kraterdurchschlägen nicht verschont; bei beiden bildeten sie sich am anodischen Nadelkontakt.



**Abb. 7.26:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben EpA und EpB bei ihren jeweiligen Degradationsparametern

Die Schicht vor der 2. Degradation ( $\sigma_{\text{vor}2}$ ) bei EpA (1) zeigt eine leicht höhere Leitfähigkeit als vor dem 1. Versuch ( $\sigma_{\text{vor}1}$ ). Erst nachdem das Material auf ein undegradiertes Volumen geschliffen wurde, zeigte sich das Niveau der Leitfähigkeit vor der 3. Degradation ( $\sigma_{\text{vor}3}$ ) wie jenes ganz am Anfang aller Versuche. Bei EpB (2) zeigte sich der Trend zur Leitfähigkeitszunahme und bei C3 hatte die Leitfähigkeit vor der 2. Degradation ( $\sigma_{\text{vor}2}$ ) verglichen mit derjenigen vor der 1. Messung ( $\sigma_{\text{vor}1}$ ) abgenommen. Aus den in Tab. 7.2 gezeigten Leitfähigkeitsdaten lässt sich also kein statistisch abgesicherter Trend bezüglich Leitfähigkeitsänderungen durch mehrmalige Degradation ableiten.

Probe	$\sigma_{\text{vor}1}$ (S/cm)	$\sigma_{\text{vor}2}$ (S/cm)	$\sigma_{\text{vor}3}$ (S/cm)
C3	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-
C4	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-	-
EpA (1)	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
EpB (1)	$1,7 \cdot 10^{-6}$	-	-
EpA (2)	$4,3 \cdot 10^{-6}$	-	-
EpB (2)	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$

**Tab. 7.2:** Übersicht der gemessenen Leitfähigkeiten vor der 1. ( $\sigma_{\text{vor}1}$ ), 2. ( $\sigma_{\text{vor}2}$ ) und 3. ( $\sigma_{\text{vor}3}$ ) Degradation. EpA(1), EpB(1) sind die Versuche bei 520° C, 70V und EpA(2), EpB(2) bei 550° C, 50V.

Diese Schleifversuche zeigen jedoch eindeutig, dass der Leitungspfad nicht im Oberflächenbereich gebildet wird, sondern im Volumen des Probenstückes seine Ausprägung findet, wo er erst durch viele ausgeprägte Schleifschritte komplett eliminiert werden kann.

## 7.4 Teilungsexperimente nach der Degradation

Wie oben in Kap. 7.3 besprochen, wurden Schleifexperimente gemacht, um einen Leitungspfad (der den Kurzschluss zwischen den Innenelektroden verursacht) im Volumen zu finden. In den folgenden Teilungsexperimenten ging es darum, die Probe nach der Degradation und erfolgreichem „Einfrieren“ des niederohmigen Zustandes zu teilen, um somit den Leitungspfad in den Teilstücken der Probe zu lokalisieren. Primär sollte herausgefunden werden, ob alle geteilten Schichten den Kurzschluss aufwiesen oder nicht.

Die Probe wurde mit dem Diamantschneider senkrecht zu den Innenelektroden (Abb. 7.27 und Abb. 7.35) halbiert bzw. gedrittelt und im Anschluss wurden die Einzelstücke mittels Impedanzspektroskopie analysiert. Die Anordnung der Nadeln entsprach der in der Abbildung, jedoch musste die kathodische Nadel im 2. und 3. Teilstück nach der Teilung bzw. nach dem Entfernen der Außenmetallisierung in Abwechslung zur oberen Innenelektrode auch an die untere kontaktiert werden, da in diesen Bereichen die Außenmetallisierung fehlte und somit die 2 Schichten separat gemessen wurden.

Bei den Proben C8/1, C8/3 und C8/4 wurden auf der einen Seite die Außenmetallisierung zwecks besserer Kontaktierung (siehe Kap. 8.2) daran gelassen. Von dieser Außenmetallisierung gingen die beiden kathodischen Innenelektroden aus, in deren Mitte die anodische Innenelektrode verlief (Abb. 7.27). Die Zahlen 1, 2 und 3 geben die Bezeichnung der Teilstücke wieder.

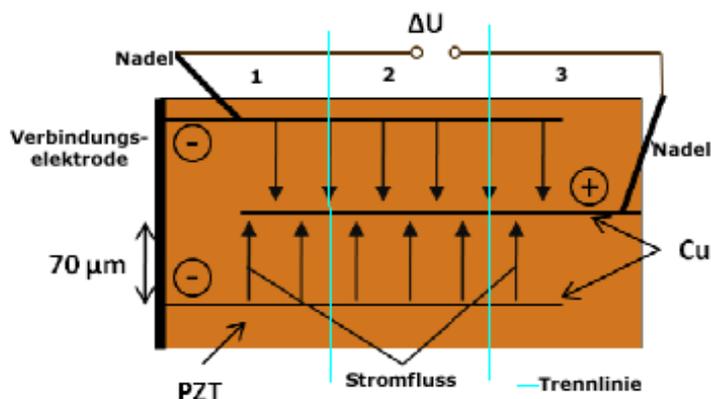
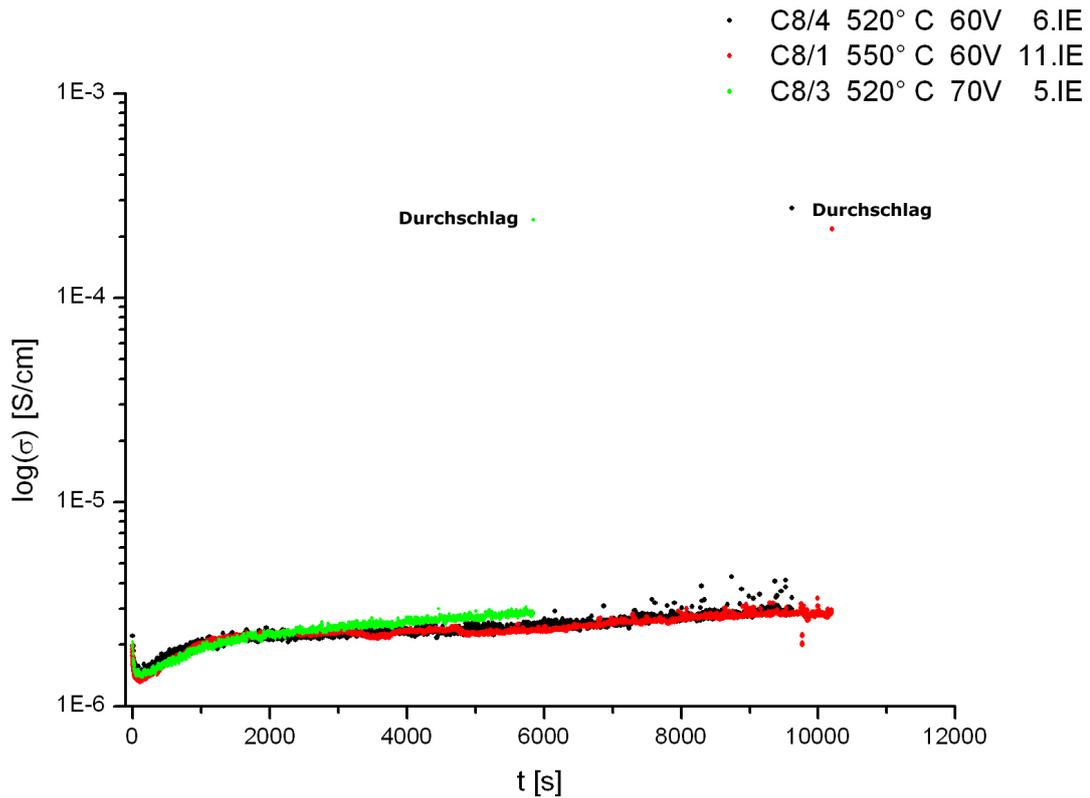


Abb. 7.27: Schematische Darstellung einer gedritteltten Cu-PZT-Probe mit Außenmetallisierung

Die Probe C8/1 wurde bei 550° C und 60V, C8/3 bei 520° C und 70V und C8/4 bei 520° C und 60V degradiert, wobei C8/1 und C8/4 in etwa gleich lange dafür brauchten (Abb. 7.28).



**Abb.7.28:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben C8/1, C8/3 und C8/4

Bei der Probe C8/1 hat sich nach der Degradation im Bereich 1 (in der Nähe der Außenmetallisierung) ein Krater auf der Anode gebildet (Abb. 7.29). Der Krater wurde anschließend abgeschliffen (44  $\mu\text{m}$  von der Oberfläche abgetragen), da das manuelle Schleifen nach der Teilung nicht möglich gewesen wäre (Probe zu klein und dünn). Es zeigte sich, dass die anodische Innenelektrode nach dem Verschwinden des Kraters nicht mehr sichtbar war (Abb. 7.30 und 7.31). Das PZT-Stück wurde nun in der Hälfte geteilt und elektrisch gemessen (Tab. 7.3). Anmerkung: Da C8/1 nur in der Hälfte geteilt und nicht gedrittelt wurde, existiert der Bereich 2, wie in Abb. 7.24 angegeben, nicht.

Teilstück 1	Teilstück 2	Teilstück 3
40 Ohm	nicht existent	hochohmig

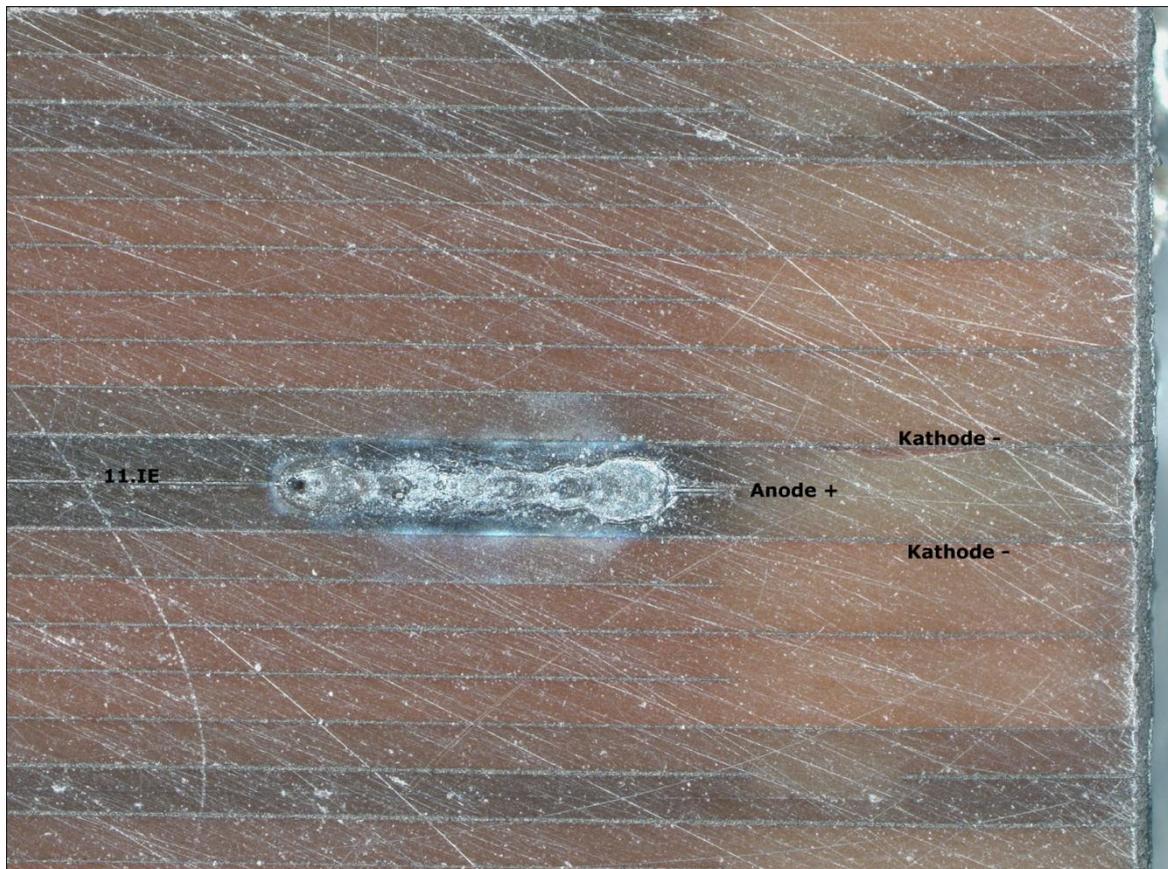
**Tab. 7.3:** Widerstand im jeweiligen Teilstück der Probe

Wie man sieht, war der leitfähige Bereich im Teilstück 1 mit der Außenmetallisierung, wo auch der Krater gewesen war. Um zu überprüfen, welche Schicht von beiden nun den Leitungspfad beinhaltet, wurde die Außenmetallisierung entfernt und dann die Schichten separat analysiert (Tab. 7.4).

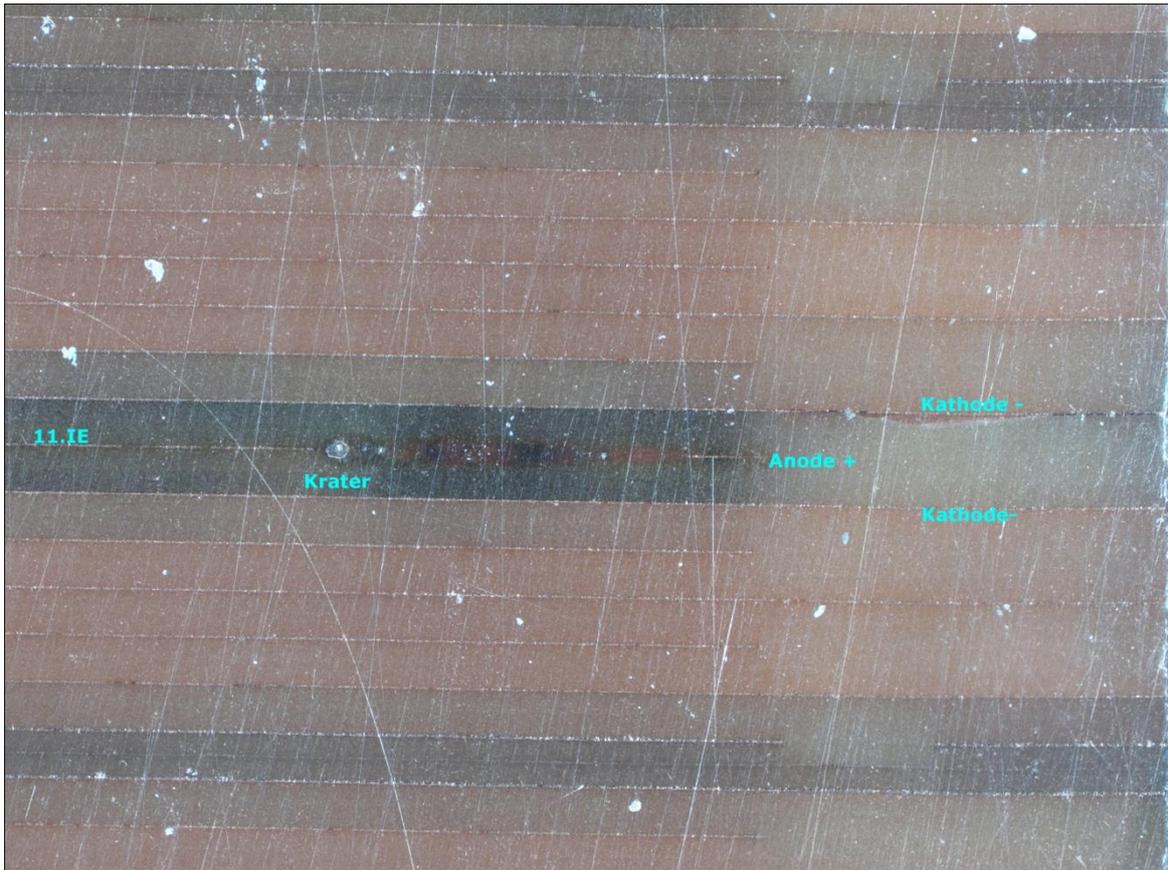
Innenelektrode	Teilstück 1	Teilstück 2	Teilstück 3
Obere Kathode und Anode	hochohmig	-	hochohmig
Untere Kathode und Anode	40 Ohm	-	hochohmig

**Tab. 7.4:** Widerstand im jeweiligen Teilstück und Innenelektrodenschicht der Probe

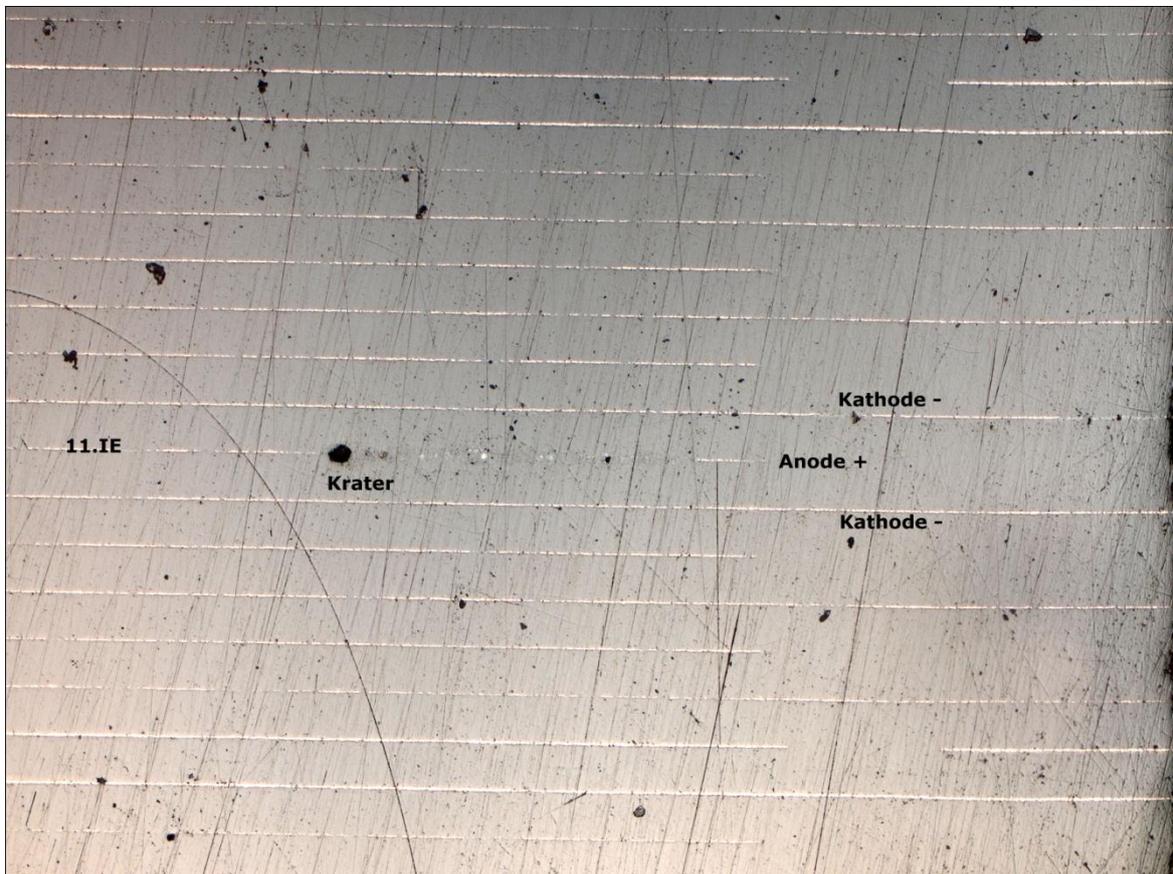
Dabei zeigte sich, dass nur die Schicht zwischen Anode und unterer Gegenkathode den Kurzschluss verursachte.



**Abb. 7.29:** Rechte Oberseite von C8/1 in Teilstück 1 nach der Degradation. R betrug etwa 40 Ohm zwischen Anode und unterer Kathode. Dunkelfeld, 10-fache Vergrößerung



**Abb. 7.30:** Rechte Oberseite von C8/1 in Teilstück 1 mit Kraterartefakt nach 44  $\mu\text{m}$  Abschiff. Dunkelfeld, 10-fache Vergrößerung



**Abb. 7.31:** Rechte Oberseite von C8/1 in Teilstück 1 mit Kraterartefakt nach 44  $\mu\text{m}$  Abschiff. Hellfeld, 10-fache Vergrößerung

Bei C8/3 hat sich im 3. Bereich jeweils auf der Ober- (an der Kontaktstelle mit der Nadel) und Unterseite ein Krater gebildet (Abb. 7.32). Auch da wurde vor der Teilung der Probe der Krater abgeschliffen (10  $\mu\text{m}$ ); der Krater verschwand allerdings nach diesem Schleifschritt nicht gänzlich (Abb. 7.33). Bedingt durch die hier sehr dünne Probe ( $\frac{1}{2}$  mm) konnte nicht weiter Material abgetragen werden. Das PZT-Stück wurde gedrittelt und eine Analyse mittels Impedanzspektroskopie ergab folgendes Ergebnis (Tab. 7.5):

<b>Teilstück 1</b>	<b>Teilstück 2</b>	<b>Teilstück 3</b>
1700 Ohm	hochohmig	20 Ohm

**Tab. 7.5:** Widerstand im jeweiligen Teilstück der Probe

Entfernen der Außenmetallisierung brachte folgendes ans Licht (Tab. 7.6):

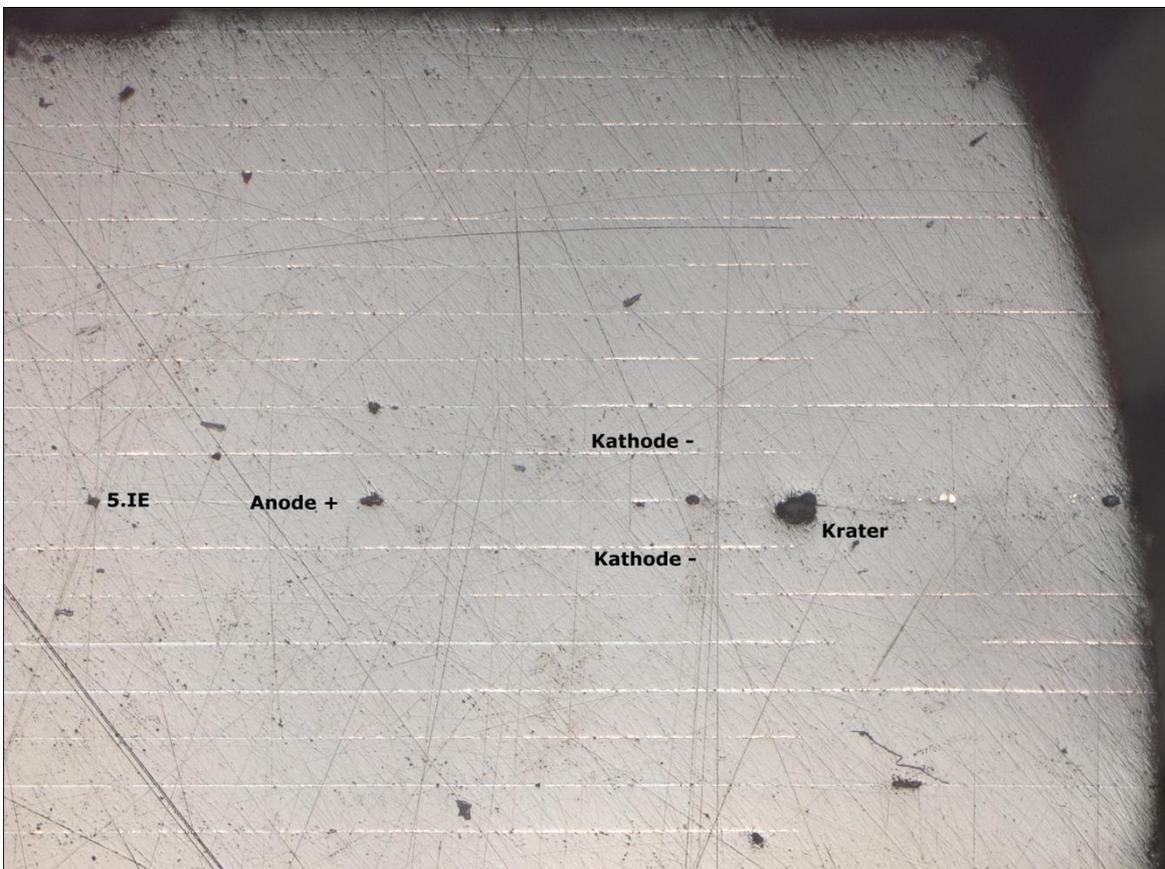
<b>Innenelektrode</b>	<b>Teilstück 1</b>	<b>Teilstück 2</b>	<b>Teilstück 3</b>
Obere Kathode und Anode	1700 Ohm	hochohmig	4000 Ohm
Untere Kathode und Anode	1700 Ohm	hochohmig	15 Ohm

**Tab. 7.6:** Widerstand im jeweiligen Teilstück und Innenelektrodenschicht der Probe

Auch da war der Widerstand im Bereich des Kraterartefakts zwischen der unteren Kathode und Anode niederohmig. Im kraterlosen Teilstück 1 zeigte sich bei beiden Schichten  $R \sim 1700$  Ohm. Teilstück 3 hatte den niederohmigen Bereich im unteren Teil, wobei aber auch der obere Bereich nicht wirklich hochohmig war. Offensichtlich waren durch diese Degradation mind. 3 Kategorien von Probenteilen entstanden: sehr niederohmig mit moderatem Widerstand im  $\text{k}\Omega$ -Bereich und hochohmig (siehe dazu Kap. 7.2).



**Abb. 7.32:** Rechte Unterseite von C8/3 in Teilstück 3 nach der Degradation. R betrug etwa 15 Ohm zwischen Anode und unterer Kathode. Dunkelfeld, 20-fache Vergrößerung



**Abb. 7.33:** Rechte Unterseite von C8/3 in Teilstück 3 mit Kraterartefakt nach 10 µm Abschiff. Hellfeld, 10-fache Vergrößerung

Bei der Probe C8/4 zeigte sich nach der Degradation im 3. Teilstück ein Krater dort (Abb. 7.34), wo die Nadel auf der anodischen Innenelektrode kontaktiert war. Das Abschleifen des Kraters vor der Teilung erwies sich hier als nicht machbar, da die Probe sehr dünn ( $\sim 1/2$  mm) und schmal war. Nichts desto weniger sind die folgenden Ergebnisse offensichtlich (Tab. 7.7):

Teilstück 1	Teilstück 2	Teilstück 3
hochohmig	hochohmig	5 Ohm

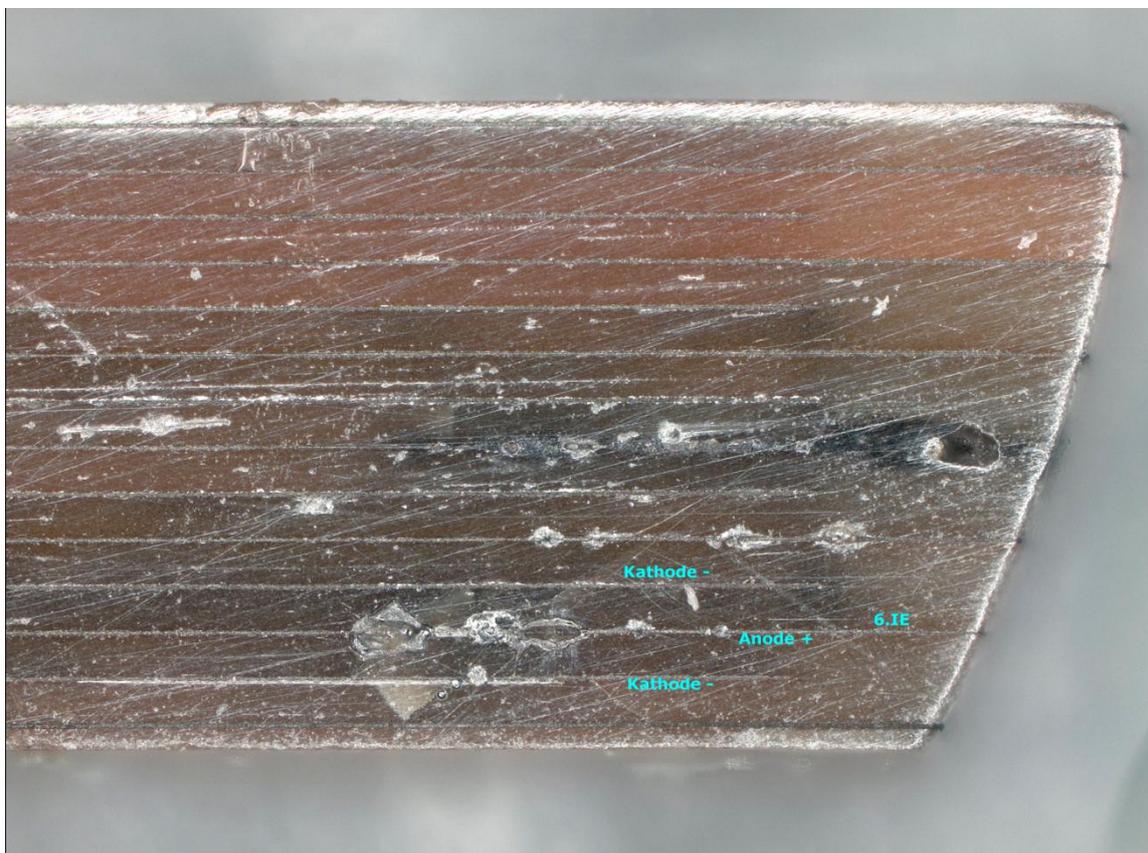
**Tab. 7.7:** Widerstand im jeweiligen Teilstück der Probe

Auch da wurde die Außenmetallisierung entfernt, was zu folgendem Ergebnis führte (Tab. 7.8):

Innenelektrode	Teilstück 1	Teilstück 2	Teilstück 3
Obere Kathode und Anode	hochohmig	hochohmig	5 Ohm
Untere Kathode und Anode	hochohmig	hochohmig	hochohmig

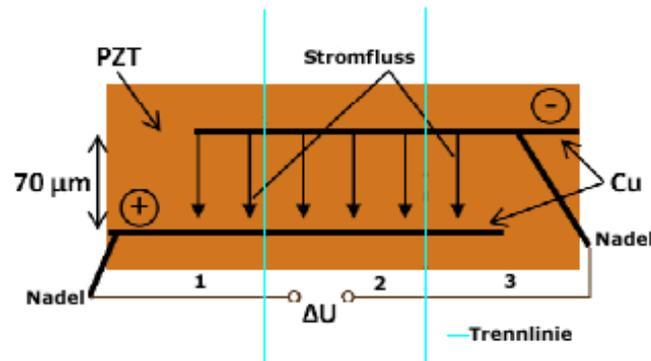
**Tab. 7.8:** Widerstand im jeweiligen Teilstück und Innenelektrodenschicht der Probe

Zu erkennen ist auch da wie bei den bereits beschriebenen Teilungsversuchen die Korrelation zwischen dem Kraterdurchschlag und dem Kurzschluss; beide offenbarten sich im gleichen Teilstück.



**Abb. 7.34:** Rechte Oberseite von C8/4 in Teilstück 3 nach der Degradation. R betrug etwa 5 Ohm zwischen Anode und oberer Kathode. Dunkelfeld, 10-fache Vergrößerung

Die folgenden Versuche wurden an PZT-Stacks gemacht, die keine Außenmetallisierung (Abb. 7.35) aufwiesen, d.h. es wurden einzelne Schichten degradiert und anschließend elektrisch gemessen. Die Zahlen 1, 2 und 3 geben die Bezeichnung der Teilstücke wieder.



**Abb. 7.35:** Schematische Darstellung einer gedrittelten Cu-PZT-Probe ohne Außenmetallisierung

Die PZT-Stücke C3 und C15 wurden mit 500° C und 70V (Abb. 7.36), die Proben C12, C13, C14 und C16 mit 500° C und 80V (Abb. 7.37) belastet. C12 degradierte von all diesen Stacks am schnellsten - etwa nach einer halben Stunde (Abb. 7.38). Die Nadeln waren bei diesen Versuchen auf der Anode und Kathode im 2. Teilstück kontaktiert.

Im 2. Teilstück bildeten sich bei den Proben C3, C12 und C13 nach dem elektrischen Durchschlag Krater auf der anodischen und kathodischen Innenelektrode, dort wo beide Nadeln kontaktiert gewesen waren. Bei C3 zeigte sich zusätzlich an der Unterseite auf der Anode im Teilstück 1 ein Durchschlag. Die Krater wurden bei C12 und C13 weggeschliffen (39 µm bzw. 205 µm abgetragen); C3 erwies sich hier als nicht schleifbar, weil zu dünn. Die Widerstände änderten sich nach dem Abschleifen der Krater an C12 und C13 gar nicht, siehe dazu Tab. 7.9.

An letzteren 3 Proben C14, C15 und C16 wurden keine Kraterbildungen nach elektrischen Durchschlägen beobachtet, weil hier mit einer niedrigeren Stromlimitierung am DC-Messgerät gearbeitet wurde (siehe Kap. 8.3). Alle Proben wurden mit dem Diamantenschneider gedritelt.

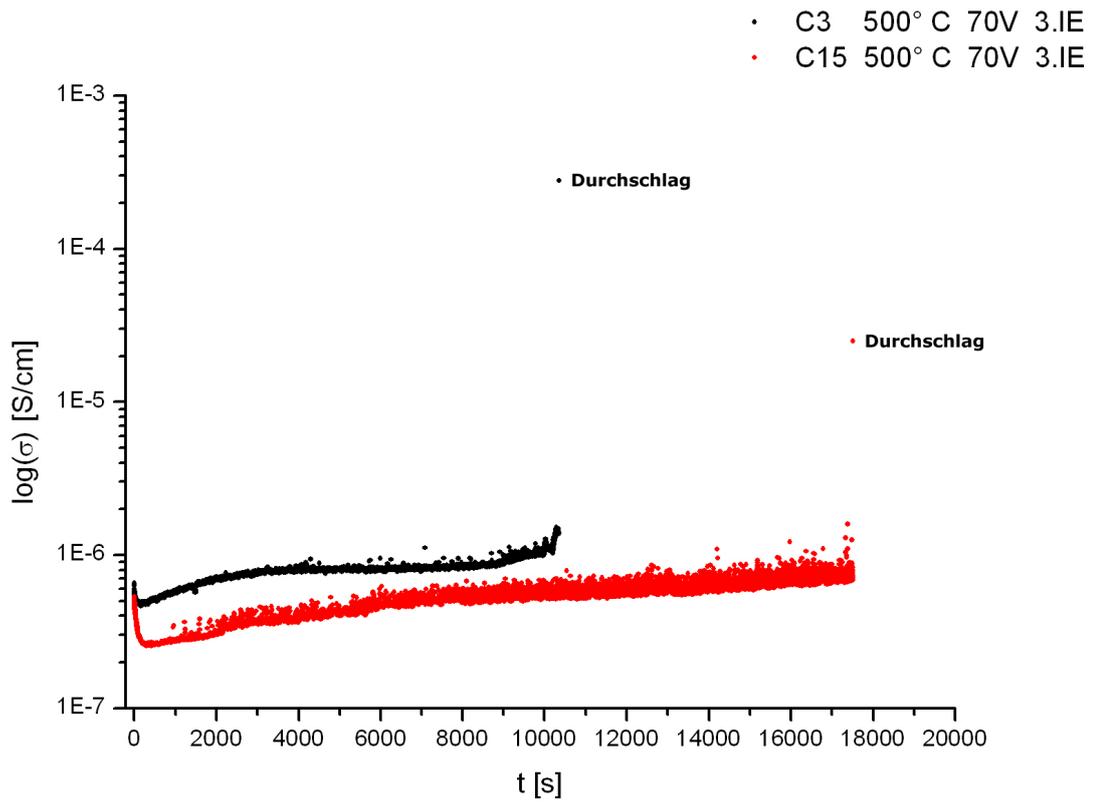


Abb. 7.36: Leitfähigkeitsverlauf der Proben C3 und C15

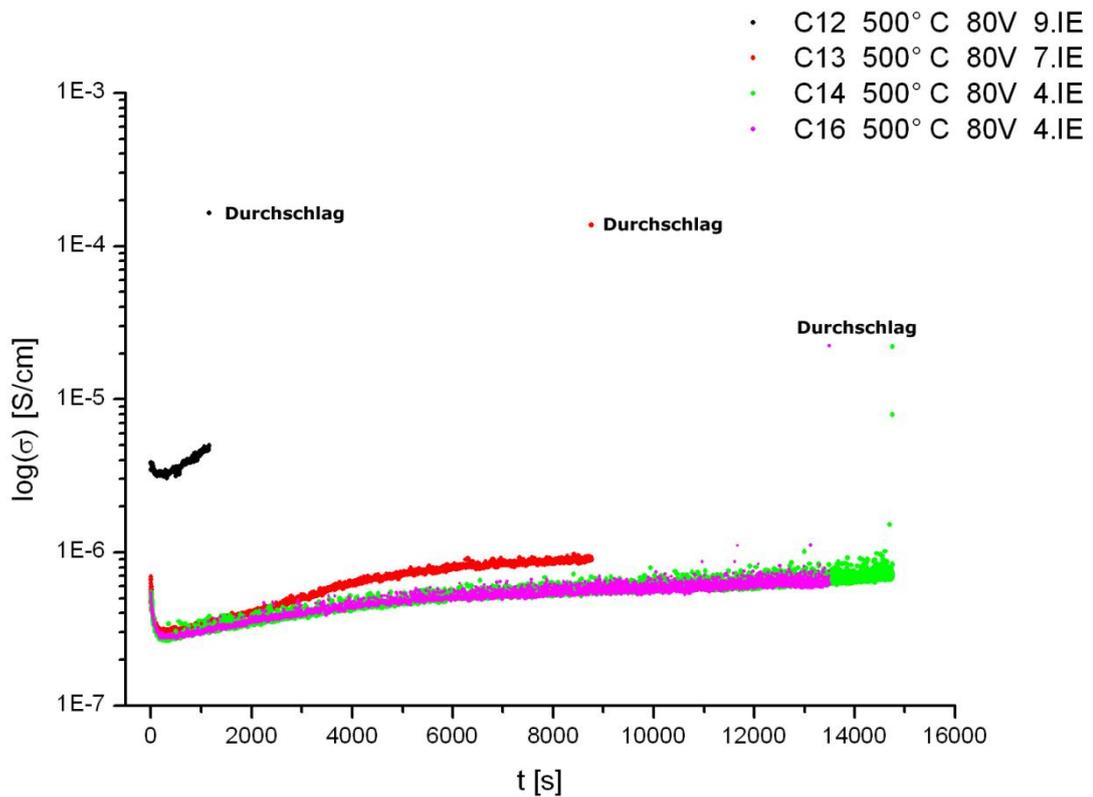
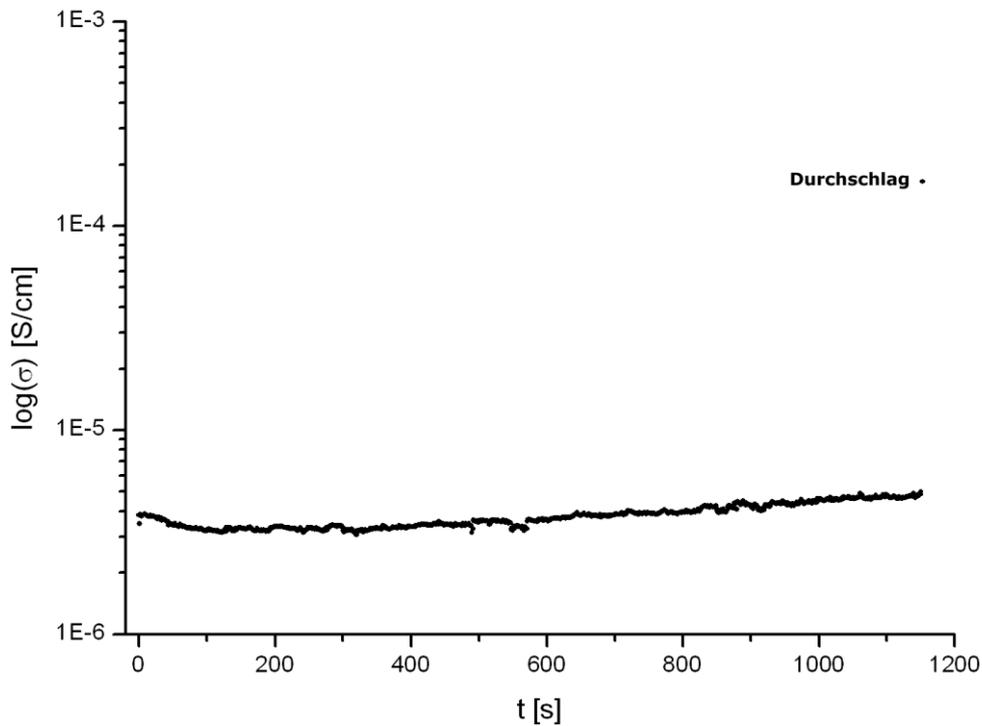


Abb. 7.37: Leitfähigkeitsverlauf der Proben C12, C13, C14 und C16



**Abb. 7.38:** Leitfähigkeitsverlauf der Probe C12 - vergrößerte Darstellung

Die eruierten Widerstände der PZT-Stücke sind in folgender Tab. 7.9 aufgelistet:

Probe	Teilstück 1	Teilstück 2	Teilstück 3
C3	11 Ohm	hochohmig	hochohmig
C12	hochohmig	11 Ohm	hochohmig
C13	hochohmig	15 Ohm	hochohmig
C14	34 Ohm	29 Ohm	hochohmig
C15	6 Ohm	55 Ohm	100 Ohm
C16	4244 Ohm	hochohmig	13 Ohm

**Tab. 7.9:** Widerstand im jeweiligen Teilstück der Probe

Wie man aus der Tabelle erkennt, ist das Teilstück 2 bei C3 hochohmig trotz Kraterbildung (vergleiche mit den Experimenten an den Proben C8/1, C8/3 und C8/4). Ob der Krater in Teilstück 1 den Kurzschluss verursachte, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden, da er nicht eliminiert werden konnte, aber ein Zusammenhang kann nicht ausgeschlossen werden. Dass Kraterbildungen nicht unbedingt zur Ausbildung eines Kurzschlusses im Volumen zwischen den Innenelektroden beitragen, sieht man bei den Proben C14, C15 und C16. Vielmehr scheint die Bildung von Kratern ein Nebenprodukt zu sein; falls der Krater für die Bildung des Kurzschlusses verantwortlich wäre, dann hätte der leitfähige Zustand nicht bei C14, C15 und C16 auftreten dürfen, die gar keine Krater aufweisen. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass sich bei diesen Cu-PZT-Stücken der Kurzschluss nicht nur in einem Teilstück gebildet hatte; bei C15 war er in allen Teilstücken vorhanden, wenn auch nicht mit gleichem Widerstand.

Zum Schluss dieser experimentellen Serie wurden alle Teilstücke von allen oben genannten Proben, die elektrisch gesehen einen sehr hohen Widerstand zeigten (sprich keinen Kurzschluss) unter Spannung und Temperatur belastet (siehe Kap. 8.2), da ein „versteckter“ Leitungspfad nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Schichten wurden etwa 5 min degradiert, ehe die Versuche für beendet erklärt wurden. Alle hochhohmigen, isolierenden Teilstücke behielten ihren Zustand bei. Spekulationen zu etwaigen Leitungspfaden konnten somit für nichtig erklärt werden.

Diese Versuche zeigen eindeutig, dass es ein oder sehr wenige Leitungspfade gibt, die nur sehr lokal die Innenelektroden verbinden und somit ein homogen leitender Bereich nicht existiert. In 7 von diesen 9 Experimenten, zeigten diejenigen Teilstücke die Leitungspfade, in welchen die Nadeln kontaktiert waren. Eine Korrelation zwischen der Bildung vom Kurzschluss und der Nadelposition scheint nicht ausgeschlossen.

### 7.5 Teilungsexperimente vor der Degradation

Bei dieser Messreihe ging es darum, die Proben vor der Widerstandsdegradation in 3 Teile zu teilen (gemäß Abb. 7.35) und anschließend dieselben Schichten der einzelnen Teilstücke bei gleicher Temperatur und Spannung zu belasten. Ziel dieser Experimente war es, die Degradationsgeschwindigkeiten der Teilstücke zu untersuchen und festzustellen, ob die Schichten sich homogen verhalten oder nicht.

Alle Proben wurden bei 500° C und 70V degradiert, wobei die Stromlimitierung bei den Messungen von C10 (3.IE und 12.IE), C12, C14 und C15 am DC-Messgerät hier niedriger eingestellt war (siehe Kap. 8.3) als bei den restlichen Versuchen. Dies führte dazu, dass die genannten PZT-Stücke keine Kraterbildungen aufwiesen.

Die Leitfähigkeitsverläufe der Proben C10, C11, C12, C14 und C15 sind den Diagrammen Abb. 7.39 - 7.53 zu entnehmen. Wenn man sich die Kurven der Probe C10, 11.IE (Abb. 7.39, 7.40 und 7.41) anschaut, stellt man fest dass hier keine Änderung des Leitfähigkeitsniveaus nach Stunden stattfand; die Gründe bleiben unklar, da zurzeit nicht ausreichend Messdaten in diese Richtung existieren. Es ist aber davon auszugehen, dass diese Schicht äußerst resistent gegen die Widerstandsdegradation war, weil hier weder ein zeitlicher Leitfähigkeitsabfall bzw. Leitfähigkeitsaufstieg wie die übrigen Experimente beobachtet werden konnte. Die Degradationen an den einzelnen Teilstücken wurden nach etwa 5 Stunden willkürlich beendet und zum Vergleich mit den anderen Proben (Tab. 7.11) nicht herangezogen.

In der Tab. 7.10 sind die Kraterbildungen auf den Proben C10 (5.IE und 9.IE) und C11 (5.IE und 8.IE) zusammengefasst; angemerkt sei auch, dass diese stets bei den Nadelkontakten auftraten.

Probe	Teilstück I	Teilstück II	Teilstück III
C10 5.IE	Kathode (N)	Anode (N)	kein Krater
C10 9.IE	Anode (N)	Anode (N)	kein Krater
C11 8.IE	Anode, Kathode (N)	Anode, Kathode (N)	Anode, Kathode (N)
C11 5.IE	Anode (N)	Anode (N), Kathode	Anode (N), Kathode

**Tab. 7.10:** Kraterbildungen auf der Anode und Kathode in den jeweiligen Teilstücken der Proben C10 und C11. (N) gibt die Kraterbildung bei der Nadel an.

• C10 500° C 70V 11.IE Teilstück I

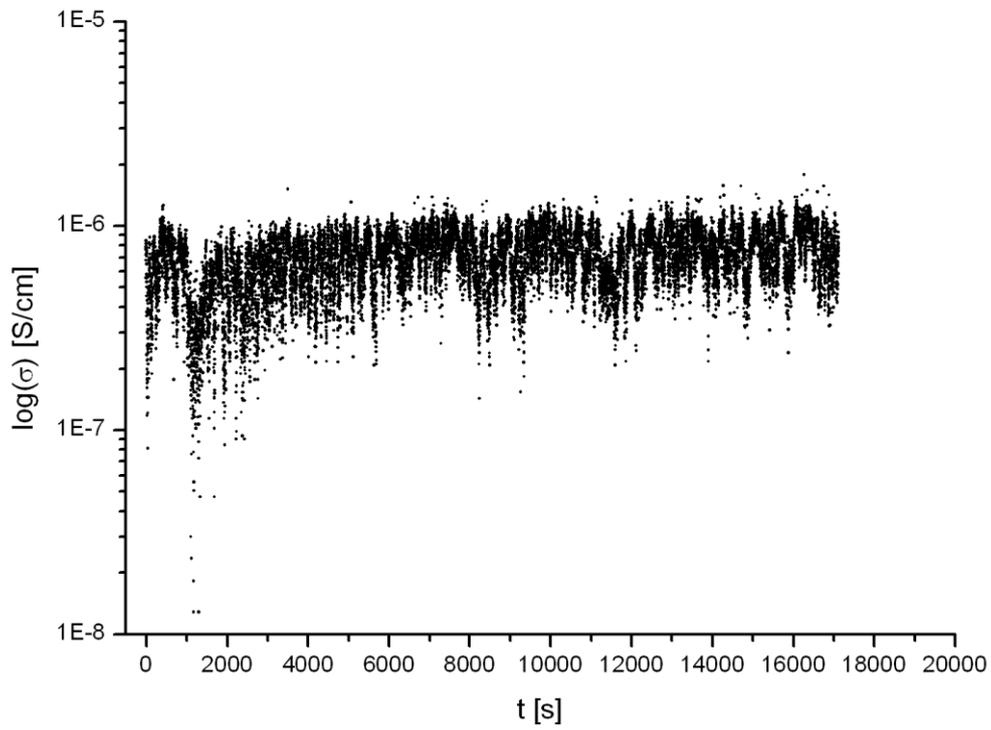


Abb. 7.39: Leitfähigkeitsverlauf der Probe C10 in Teilstück I

• C10 500° C 70V 11.IE Teilstück II

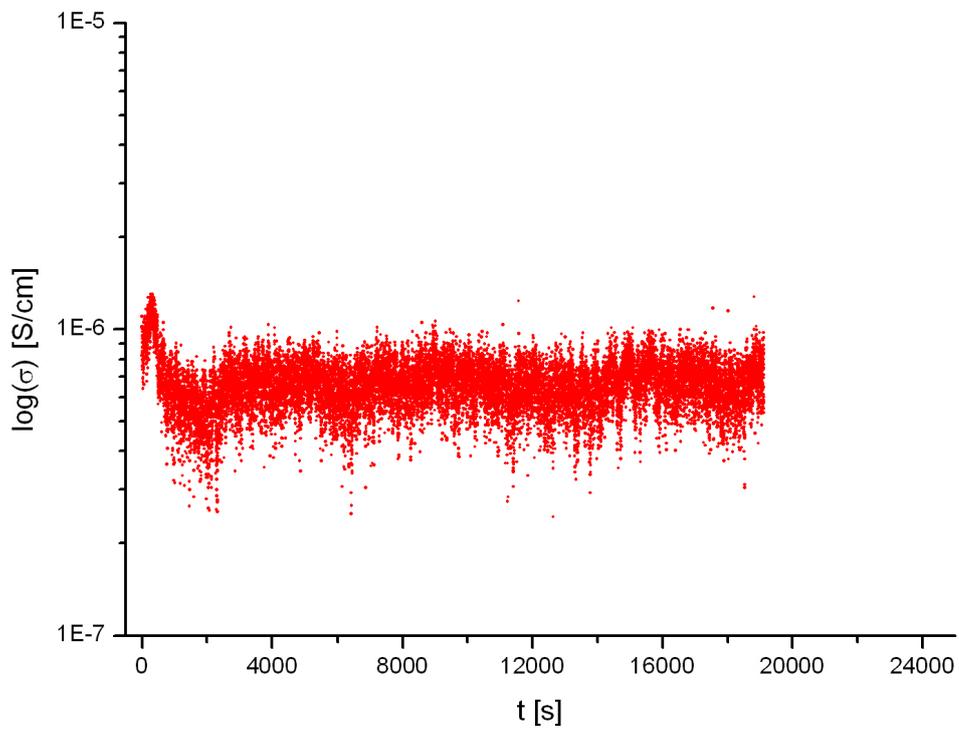
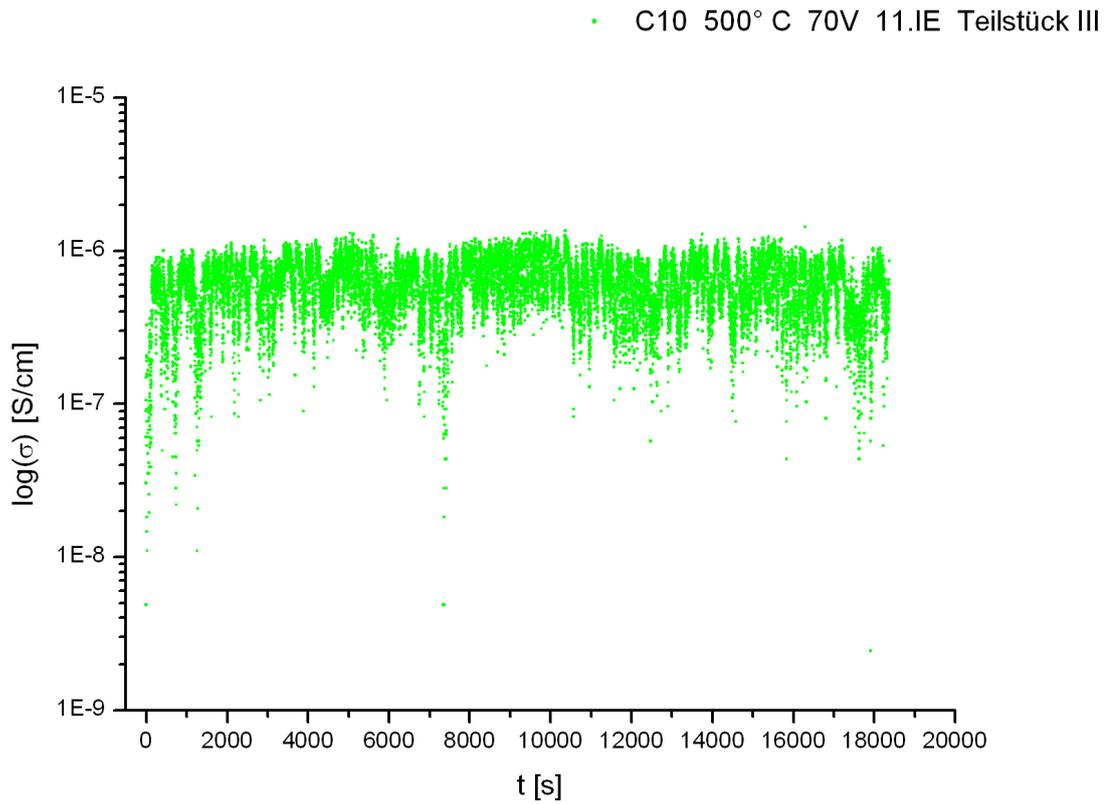
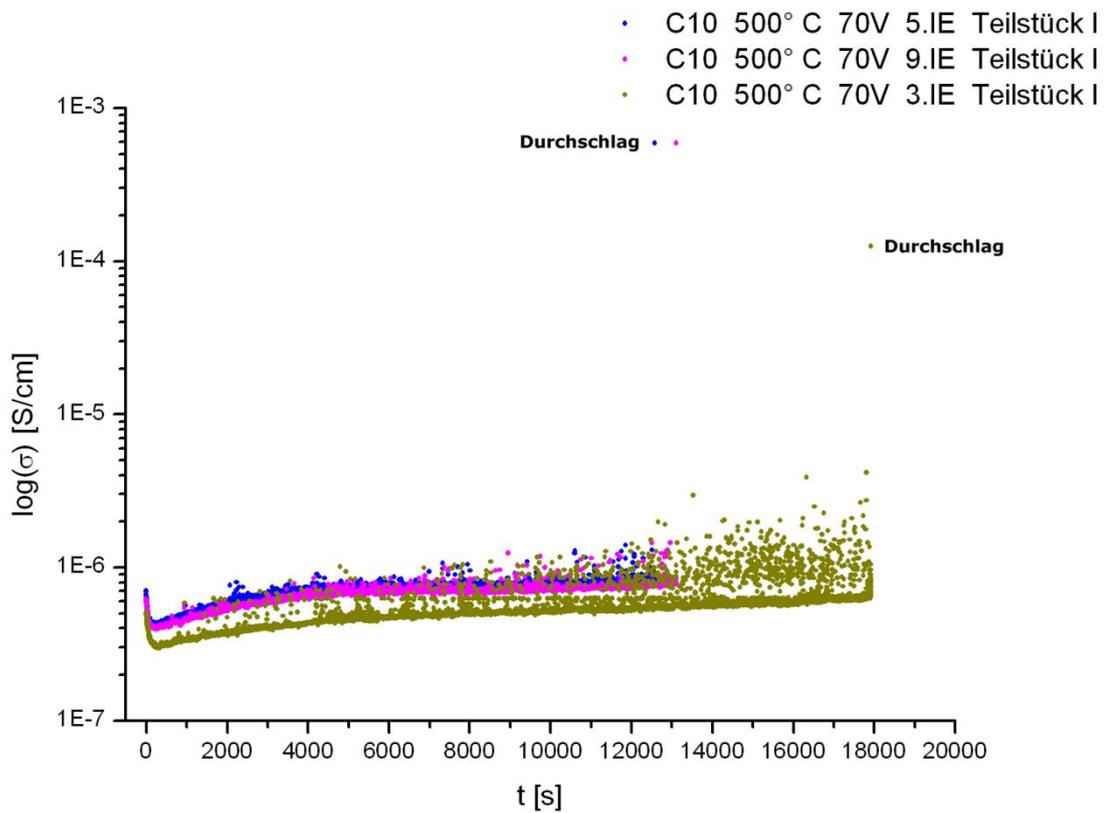


Abb.7.40: Leitfähigkeitsverlauf der Probe C10 in Teilstück II



**Abb.7.41:** Leitfähigkeitsverlauf der Probe C10 in Teilstück III



**Abb. 7.42:** Leitfähigkeitsverlauf der Probe C10 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück I

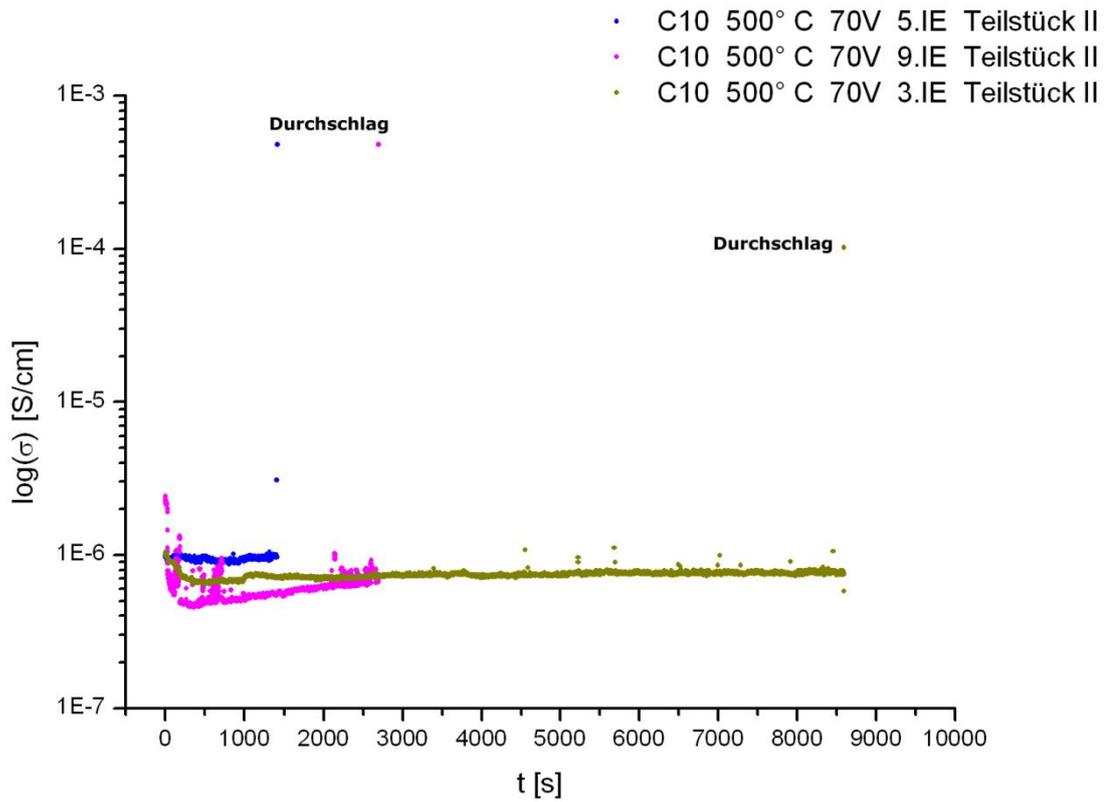


Abb. 7.43: Leitfähigkeitsverlauf der Probe C10 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück II

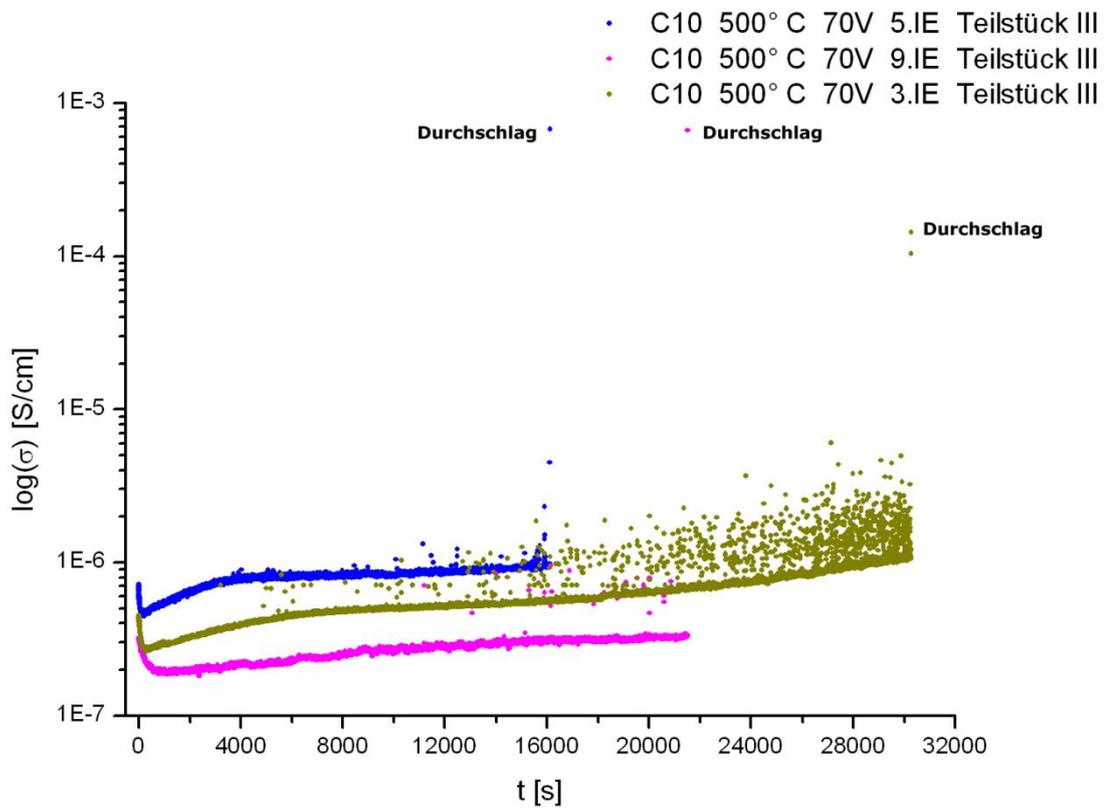


Abb. 7.44: Leitfähigkeitsverlauf der Probe C10 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück III

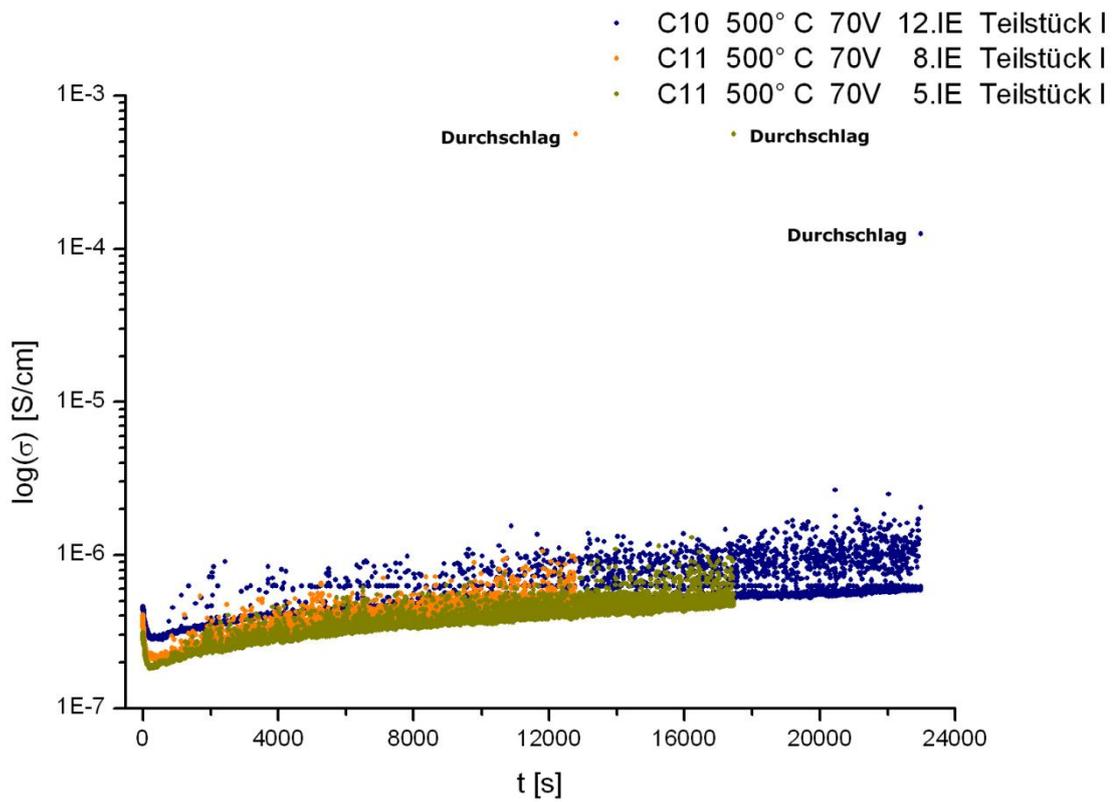


Abb. 7.45: Leitfähigkeitsverlauf der Proben C10 und C11 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück I

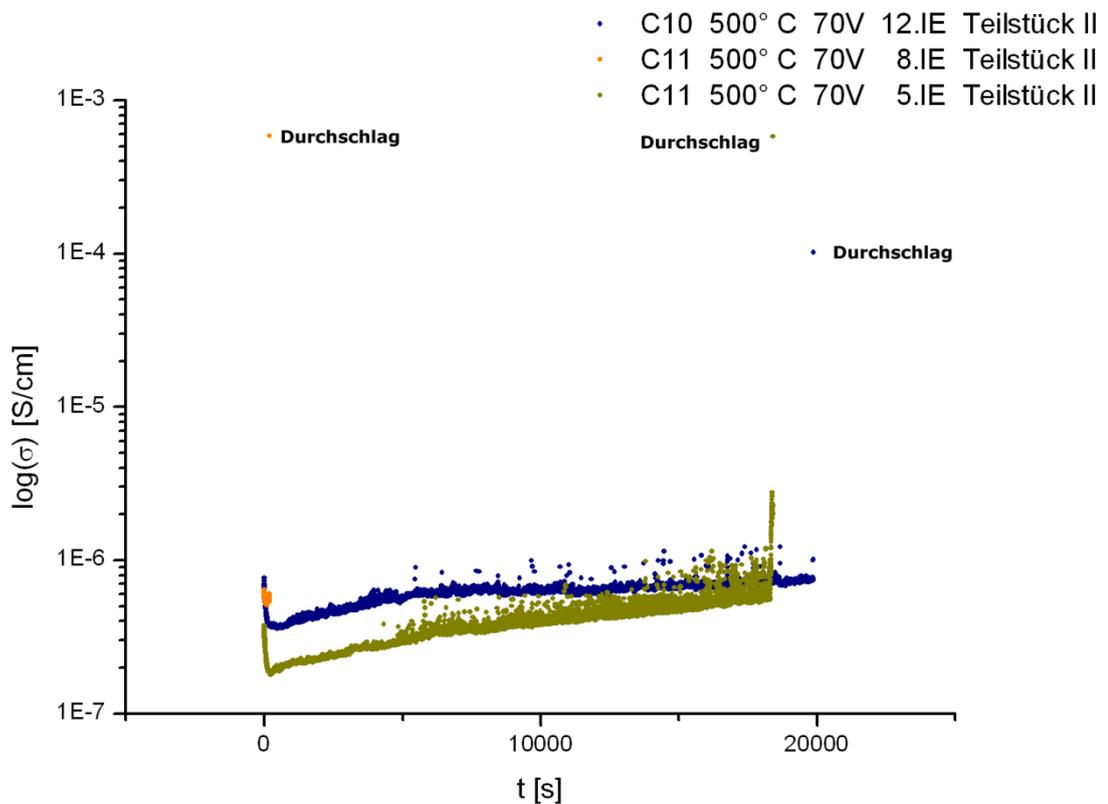


Abb. 7.46: Leitfähigkeitsverlauf der Proben C10 und C11 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück II

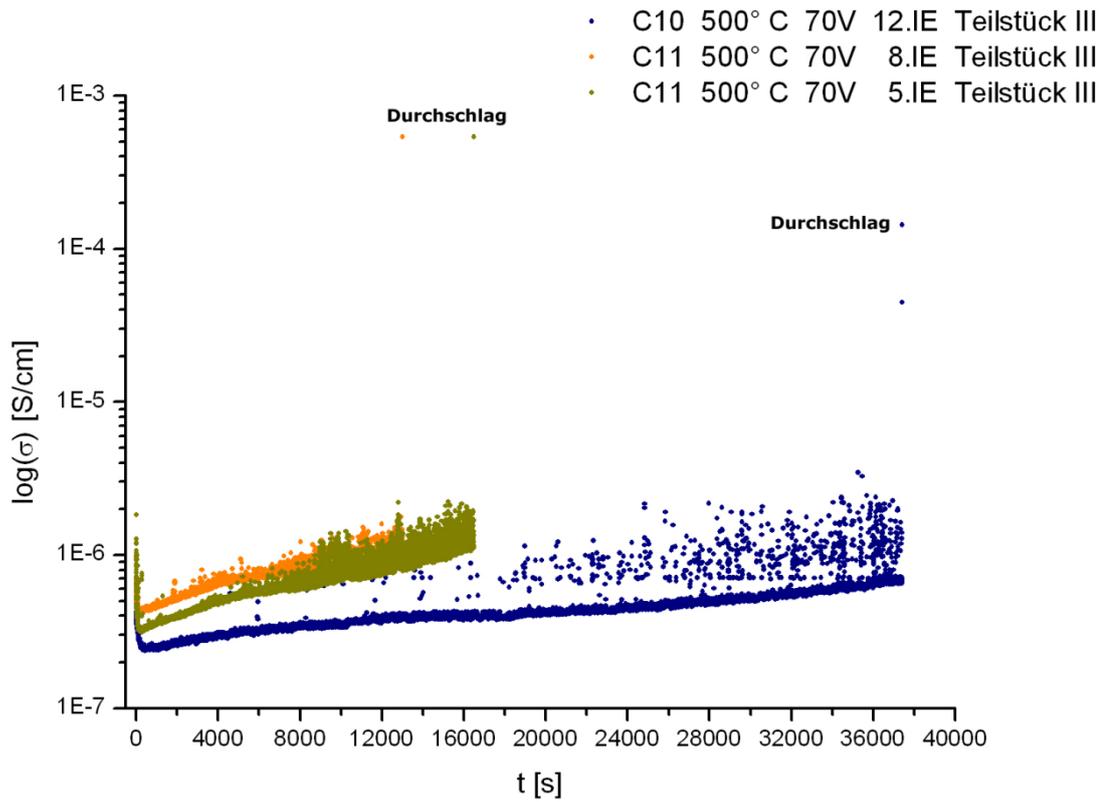


Abb. 7.47: Leitfähigkeitsverlauf der Proben C10 und C11 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück III

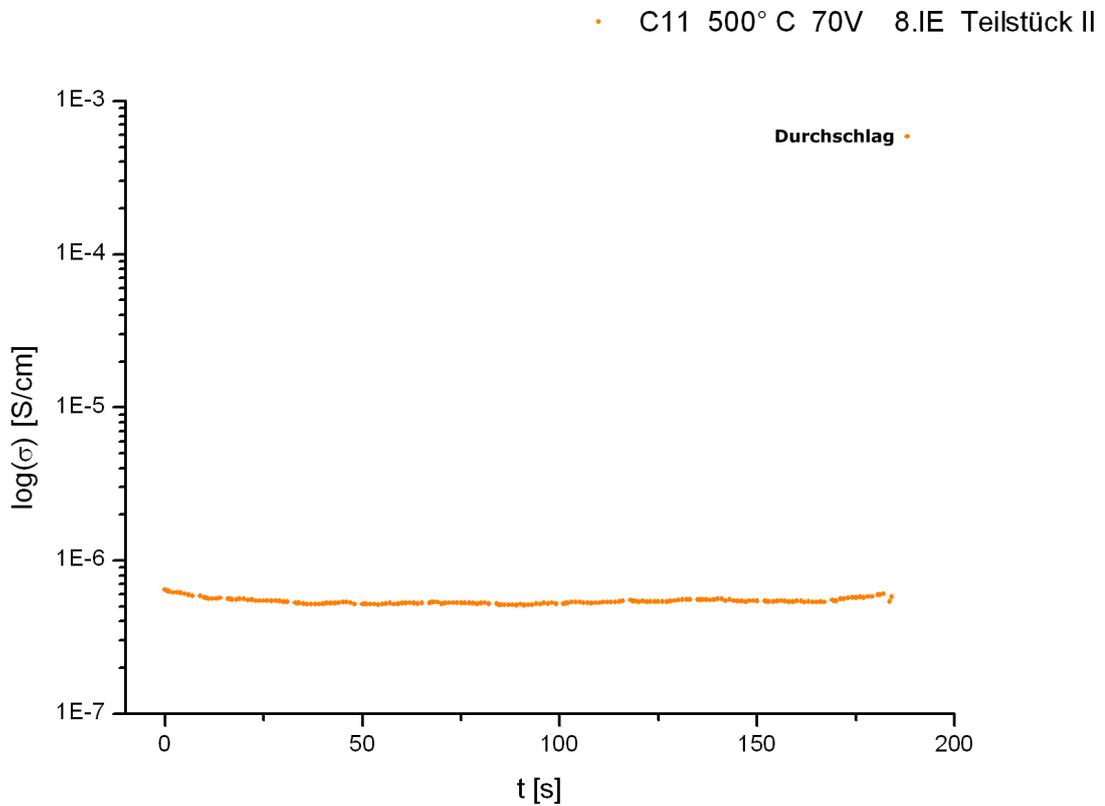
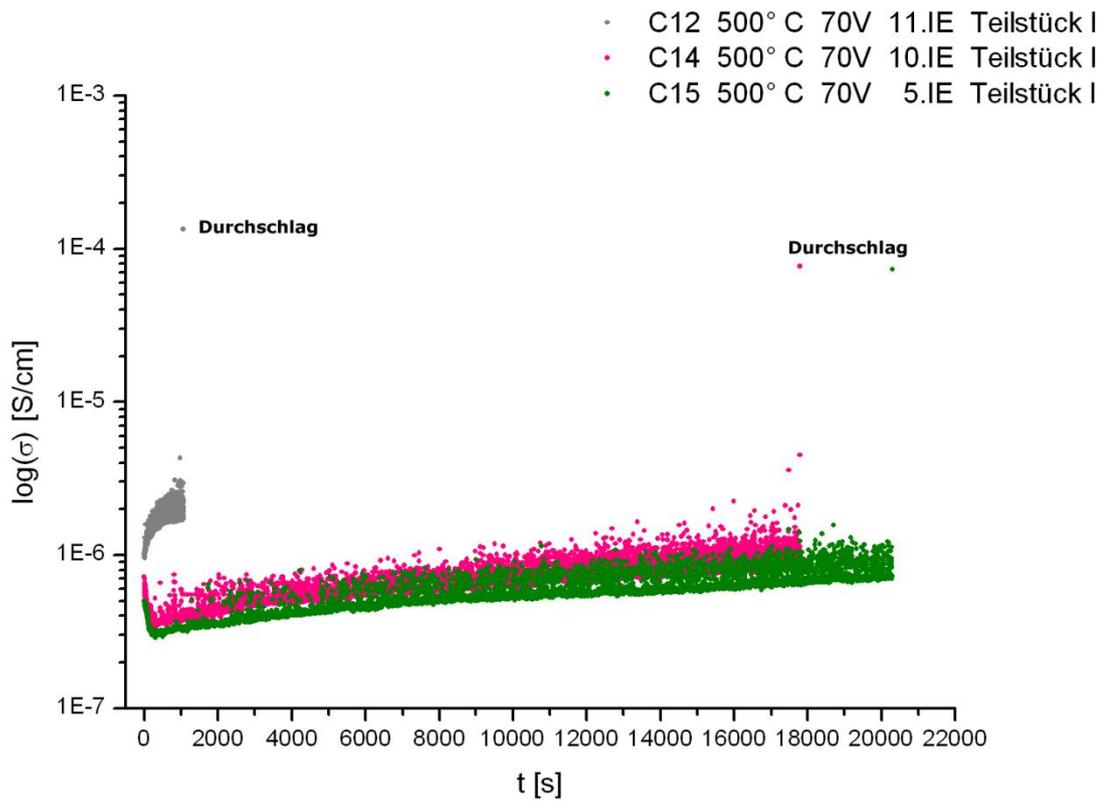
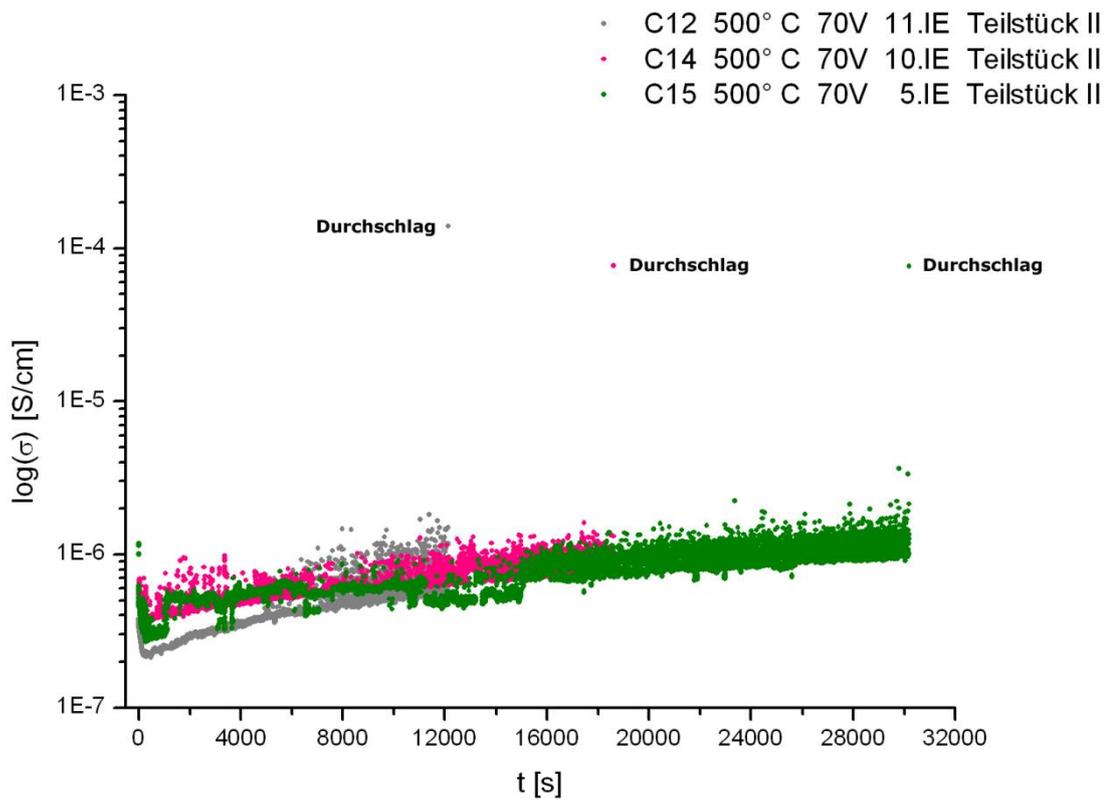


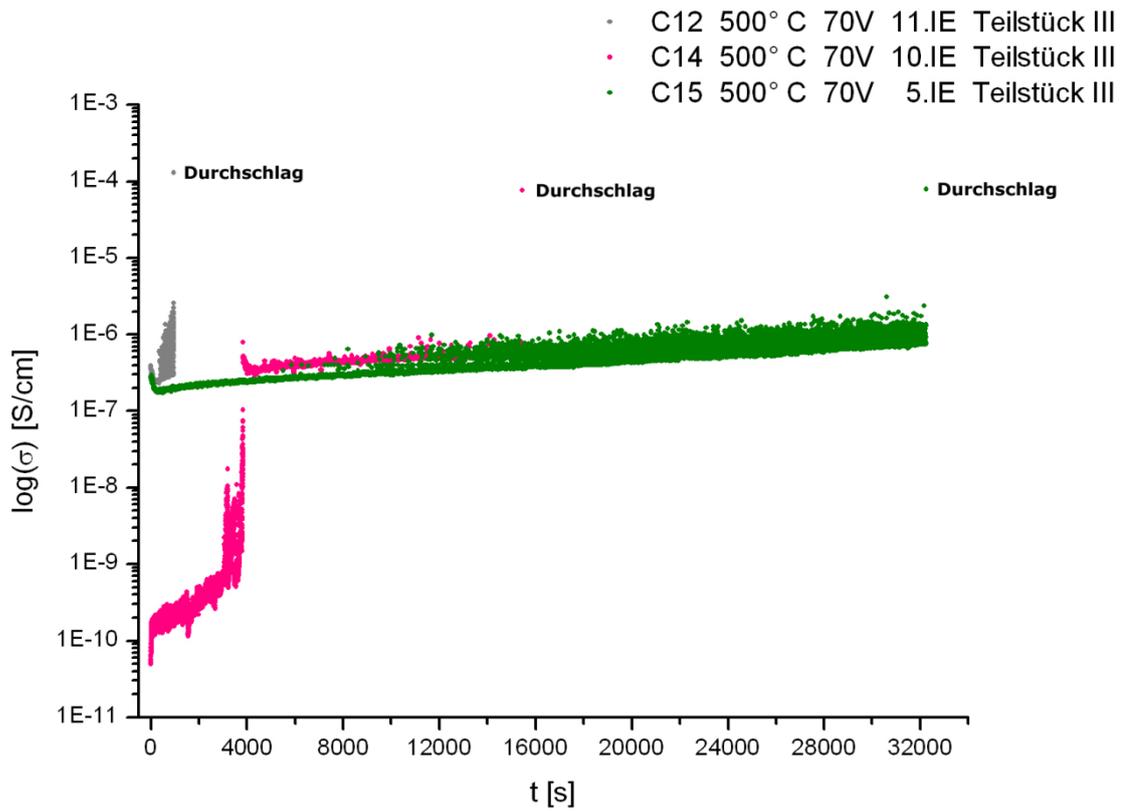
Abb. 7.48: Leitfähigkeitsverlauf der Probe C11 in Teilstück II – vergrößerte Darstellung



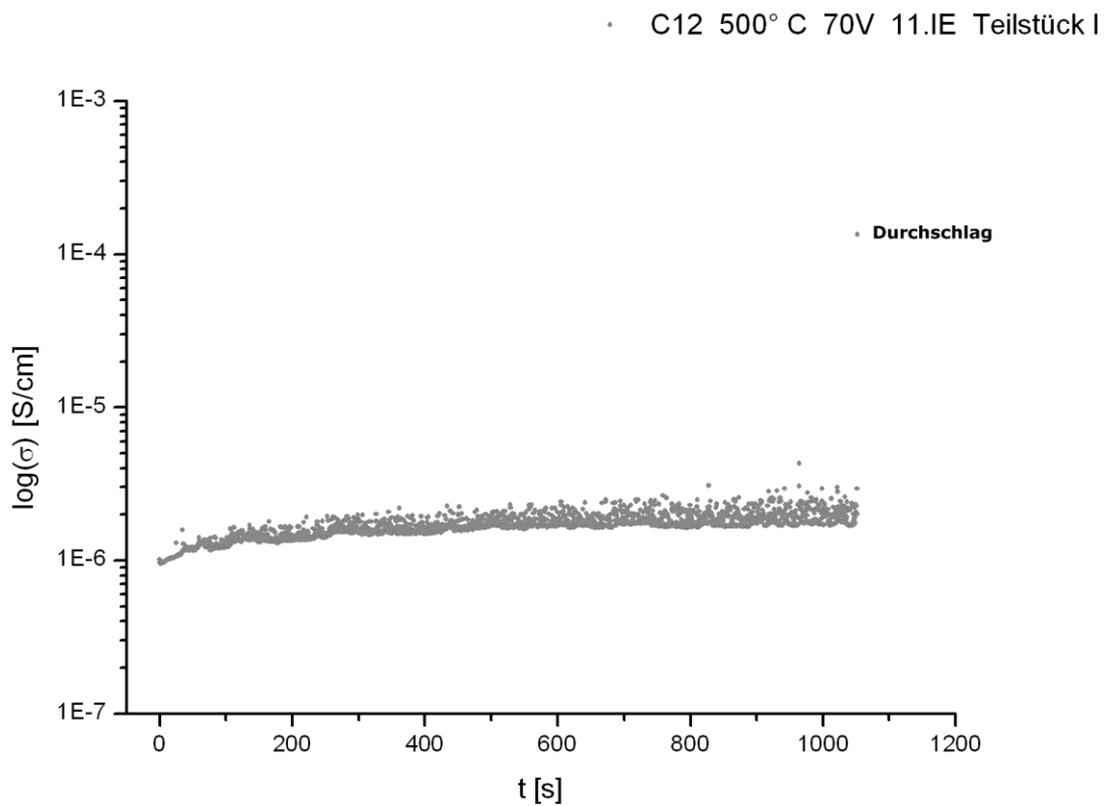
**Abb. 7.49:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben C12, C14 und C15 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück I



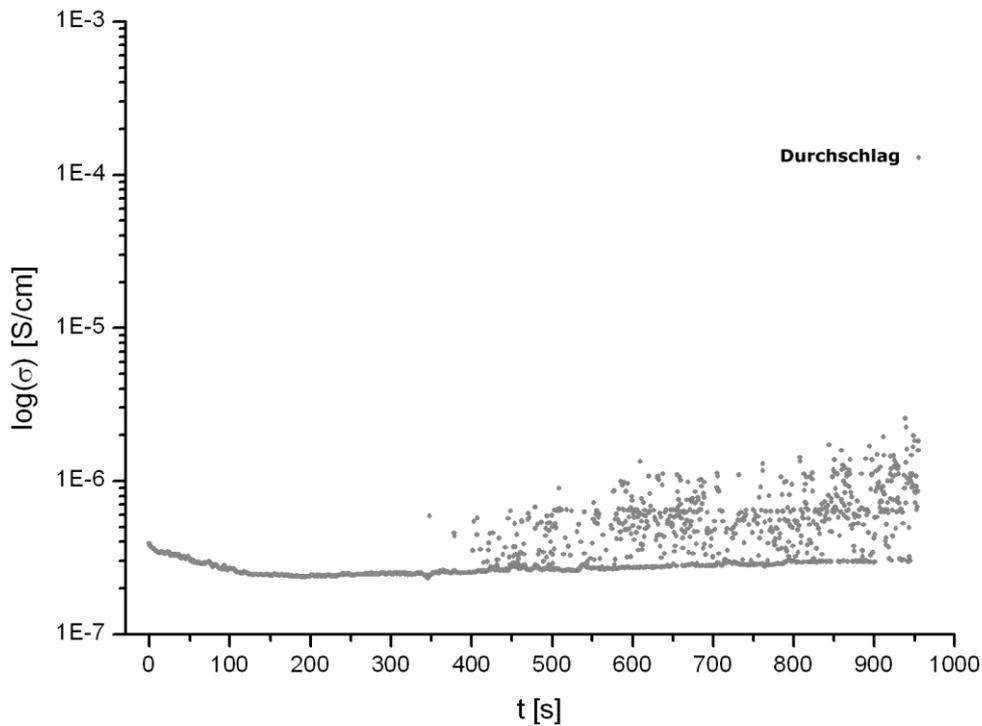
**Abb. 7.50:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben C12, C14 und C15 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück II



**Abb. 7.51:** Leitfähigkeitsverlauf der Proben C12, C14 und C15 an unterschiedlichen Schichten in Teilstück III



**Abb. 7.52:** Leitfähigkeitsverlauf der Probe C12 in Teilstück I – vergrößerte Darstellung



**Abb. 7.53:** Leitfähigkeitsverlauf der Probe C12 in Teilstück III – vergrößerte Darstellung

Die Degradationszeiten der einzelnen Proben und deren Teilstücke sind zusammenfassend in Tab. 7.11 angeführt:

Probe	Teilstück 1	Teilstück 2	Teilstück 3
C10 5.IE	~ 3 ½ h	~ ¼ h	~ 4 ½ h
C10 9.IE	~ 3 ½ h	~ ¾ h	~ 6 h
C10 3.IE	~ 5 h	~ 2 ½ h	~ 8 ½ h
C10 12.IE	~ 6 ½ h	~ 5 ½ h	~ 10 ½ h
C11 8.IE	~ 3 ½ h	~ 3 min	~ 3 ½ h
C11 5.IE	~ 5 h	~ 5 h	~ 4 ½ h
C12 11.IE	~ 20 min	~ 3 ½ h	~ ¼ h
C14 10.IE	~ 5h	~ 5 h	~ 4 h
C15 5.IE	~ 5 ½ h	~ 8 h	~ 9 h
<b>Degradationszeit im Durchschnitt</b>	~ 4,2 h	~ 3,4 h	~ 5,6 h
<b>Zahl schneller Degradationen</b>	1	3	1

**Tab. 7.11:** Degradationszeiten der jeweiligen Proben und deren Teilstücke

Aus der Tabelle erkennt man, dass es im Teilstück 2 verglichen mit Teilstück 1 und 3 im Durchschnitt schneller zu einem Kurzschluss bzw. Durchschlag kam, wobei letzteres Stück am stabilsten war. Der große Teil der Degradationszeiten liegt bei ca. 3 bis 10 Stunden. Eine gewisse Anzahl degradierte aber schon nach einigen Minuten bzw. innerhalb 45 Minuten. Diese schnelle Degradation trat bevorzugt am mittleren Teilstück 2 auf, wobei eine endgültige statistische Absicherung noch nicht gegeben ist.

Diese Experimente zeigen, dass eine einzelne Schicht, sobald geteilt, lokal unterschiedlich resistives Verhalten offenbart. Diese Beobachtung geht mit der Tatsache einher, dass sich bei den Degradationsversuchen bei anschließender Teilung (Kap. 7.4) nicht in allen Teilstücken ein Leitpfad gebildet hatte.

## 7.6 Relaxationen degradierter Schichten

Es wurde in dieser Versuchsreihe überprüft, ob die degradierten Schichten (Kurzschluss zwischen den Innenelektroden) - ohne sie „einzufrieren“ - eine Umkehrbarkeit der elektrischen Eigenschaften zeigen oder ob die Veränderungen unter Feld von dauerhafter Natur sind. Zu diesem Zwecke wurde sofort nach ausgeführter Widerstandsdegradation inkl. elektrischem Durchschlag das DC-Messgerät abgeschaltet und mittels Impedanzspektroskopie die Änderung des Widerstandes mit der Zeit (etwa 24 h) beobachtet. Es wurden die Proben C8/2 (8. und 10.IE) und C11 (4.IE) bei 520° C und 70V degradiert (Abb. 7.54). Angemerkt sei an dieser Stelle, dass diese Relaxationsversuche mit einer Strombegrenzung von 100 mA am DC-Messgerät gemacht wurden (siehe auch Kap. 8.3).

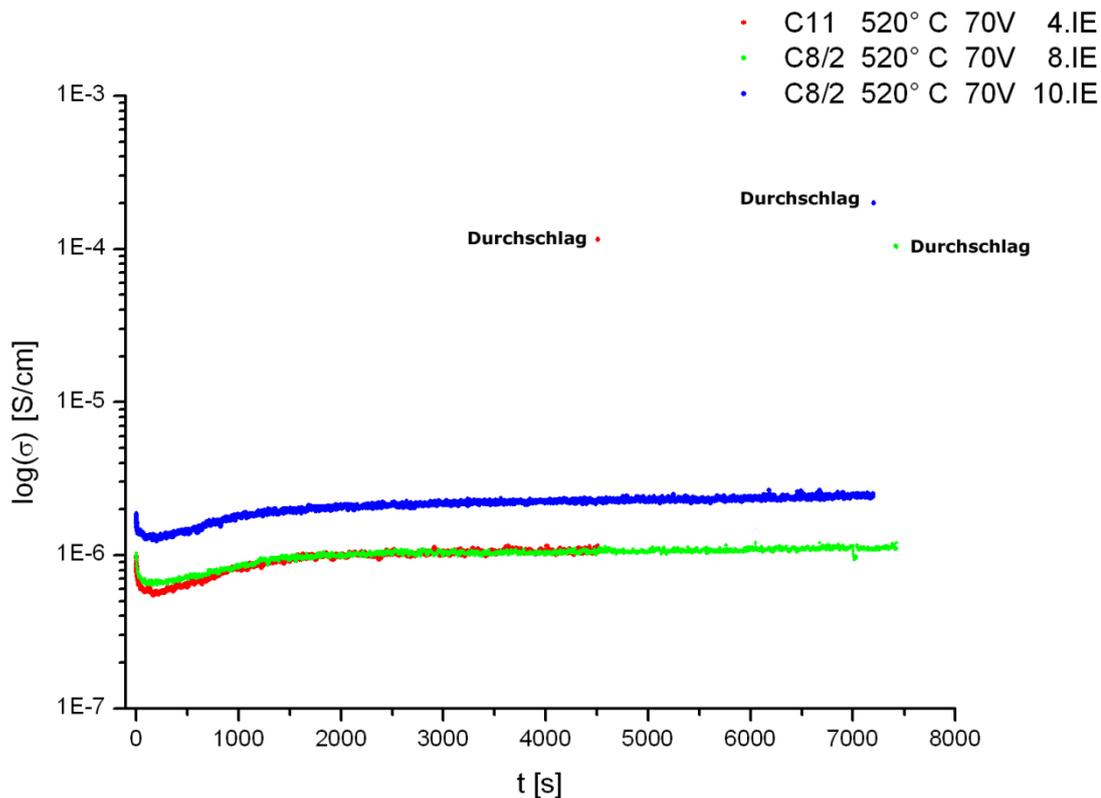


Abb. 7.54: Leitfähigkeitsverlauf der Proben C8/2 und C11

Wie man aus dem Diagramm erkennt, degradierten die unterschiedlichen Schichten von C8/2 etwa gleich lang, hingegen war die Degradationsdauer von C11 wesentlich kürzer. Kraterdurchschläge waren bei C8/2 (8.IE und 10.IE) nur auf der anodischen Innenelektrode zu beobachten, bei C11 auf der Anode und Kathode, wo jeweils die Nadeln kontaktiert waren.

In Abb. 7.55 ist der Widerstandsverlauf der Proben nach der Degradation zu sehen; relaxiert wurde für etwa 24 h. Bemerkenswert sind die plötzlichen Sprünge von niederohmig auf hochohmig; dies zeigt dass die Relaxation beim Cu-PZT sprunghaft von statten geht.

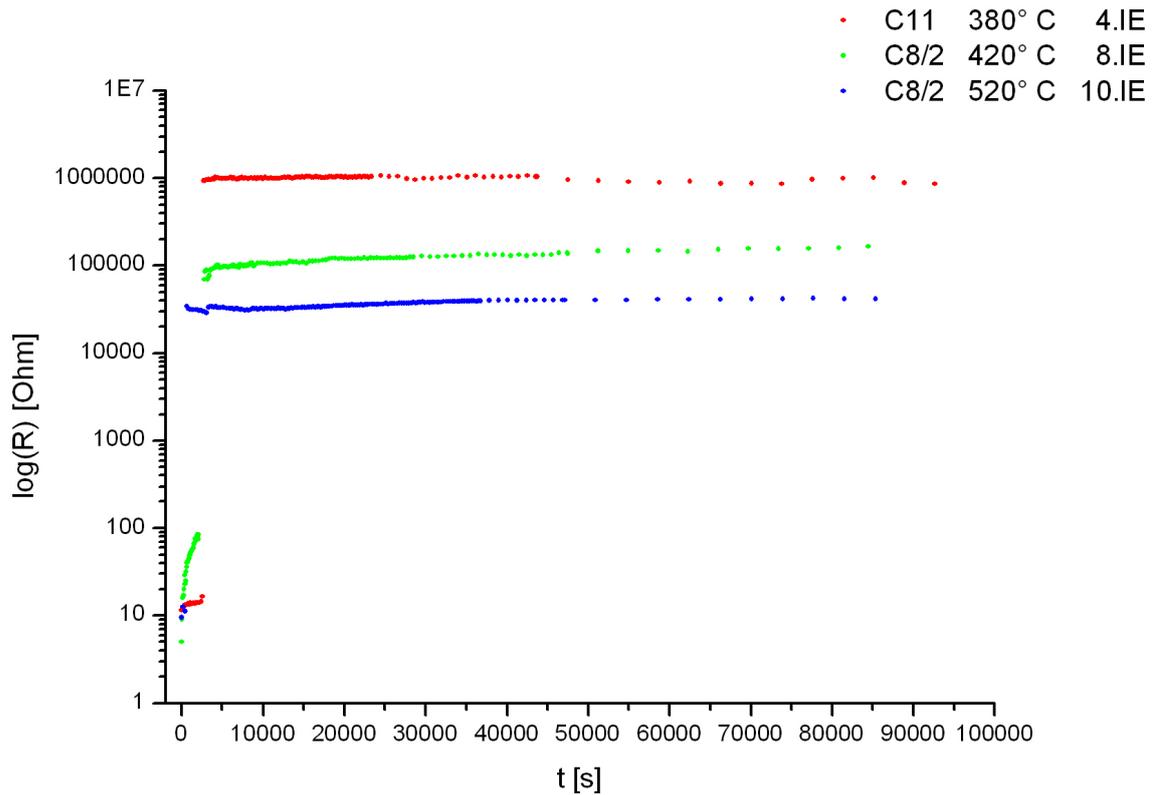


Abb. 7.55: Widerstandsverlauf der Proben C8/2 und C11 bei unterschiedlichen Relaxationstemperaturen

In Tab. 7.11 sind die gemessenen Widerstände vor der 1. Degradation (520° C, 70V), nach der Relaxation und nach dem Abschleifen aller Krater zusammengefasst. Verglichen mit der Probe C8/2 (10.IE) scheinen die anderen beiden Messungen andere Widerstände nach der Relaxation aufzuweisen [37] als vor der ersten Degradation bei derselben Temperatur. Konkret: C8/2 (8.IE) wurde bei 420° C relaxiert, der Widerstand bei dieser Temperatur vor der Degradation lag bei etwa 60000 Ohm. Nach 24-stündiger Relaxation stieg R auf etwa 167000 Ohm. Der gemessene Widerstand bei 380° C vor der ersten Belastung von C11 lag bei  $4,8 \cdot 10^6$  Ohm; nach der Relaxation betrug dieser lediglich  $10^6$  Ohm. Was die Ursache dafür sein mag, kann zurzeit nicht gesagt werden.

Probe	R vor 1.Deg [Ohm]	R nach Relax [Ohm]	R nach Krater [Ohm]
C8/2 8.IE	63954 (520° C)	~ 167000 (420° C)	25000 (520° C)
C8/2 10.IE	50280 (520° C)	~ 40000 (520° C)	22588 (520° C)
C11 4.IE	68009 (520° C)	~ $10^6$ (380° C)	24176 (520° C)

Tab. 7.11: Widerstand der jeweiligen Proben bei der Messtemperatur vor der 1. Degradation, nach der Relaxation und nach Abschleifen aller Krater.

Nach der Relaxation der einzelnen Schichten wurde überprüft, ob diese sich tatsächlich erholt hatten oder nur der Widerstand ohne vollständige Relaxation anstieg. Alle Proben wurden wieder bei 520° C und 70V belastet. Sofort kam es bei allen 3 Schichten zum Durchschlag inkl. Kraterbildungen auf der Anode und Kathode (bei den Nadelkontakten).

Letztlich wurde untersucht, ob die Krater für die sofortigen Durchschläge verantwortlich gemacht werden konnten oder nicht. Sie wurden alle komplett weggeschliffen und die Schichten wieder bei 520° C und 70V degradiert. Auch in diesem Falle kam es bei allen Schichten zu

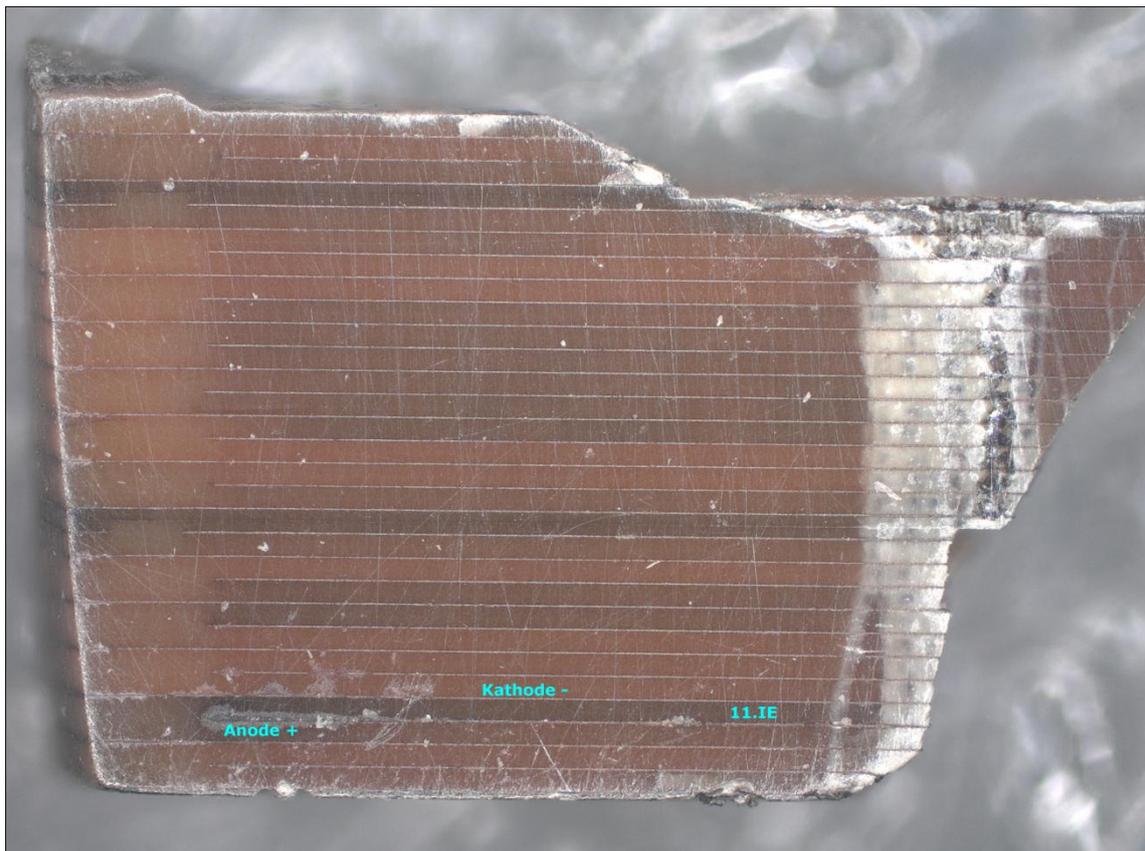
sofortigen Durchschlägen, wobei C8/2 auf beiden Schichten auf der Anode (beim Nadelkontakt) Kraterbildungen aufwies; C11 blieb hier kraterlos.

## 7.7 Schwärzung

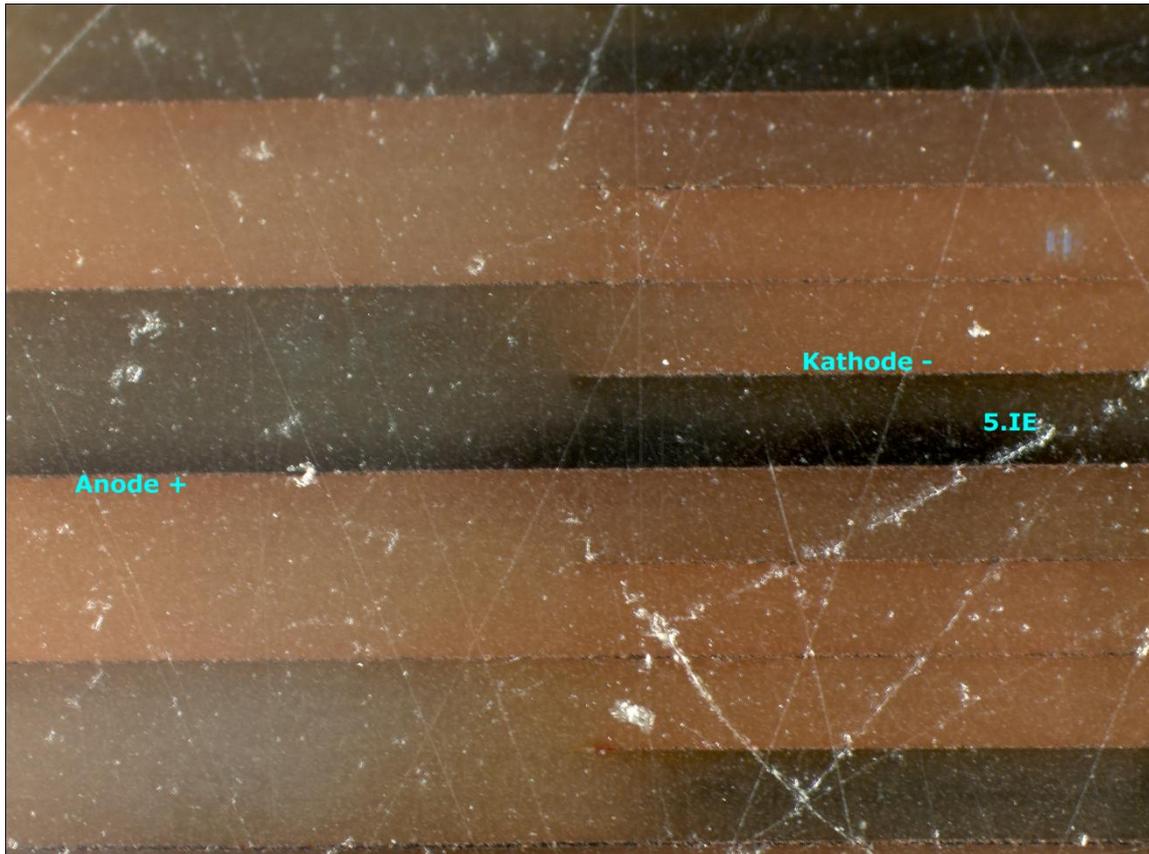
Nach jeder Behandlung des Materials mit Spannung kommt es zu einer sogenannten Schwärzung der Schicht zwischen den kontaktierten Elektroden. Man geht davon aus, dass eine stöchiometrische Polarisation für diese Verdunkelung verantwortlich sein könnte [16, 17], jedoch konnte eine Verschiebung der geschwärzten Stellen von der Anode zur Kathode hin nicht beobachtet werden.

Nichts desto trotz zeigte sich, dass diese Schwärzung jegliche Schleifexperimente überdauert, wie man auf den Bildern in Kap. 7.2 sehen kann. Das lässt vermuten, dass dieses Phänomen sich durch das gesamte Volumen zwischen den Innenelektroden zieht, unabhängig wie viel Material schon abgetragen wurde.

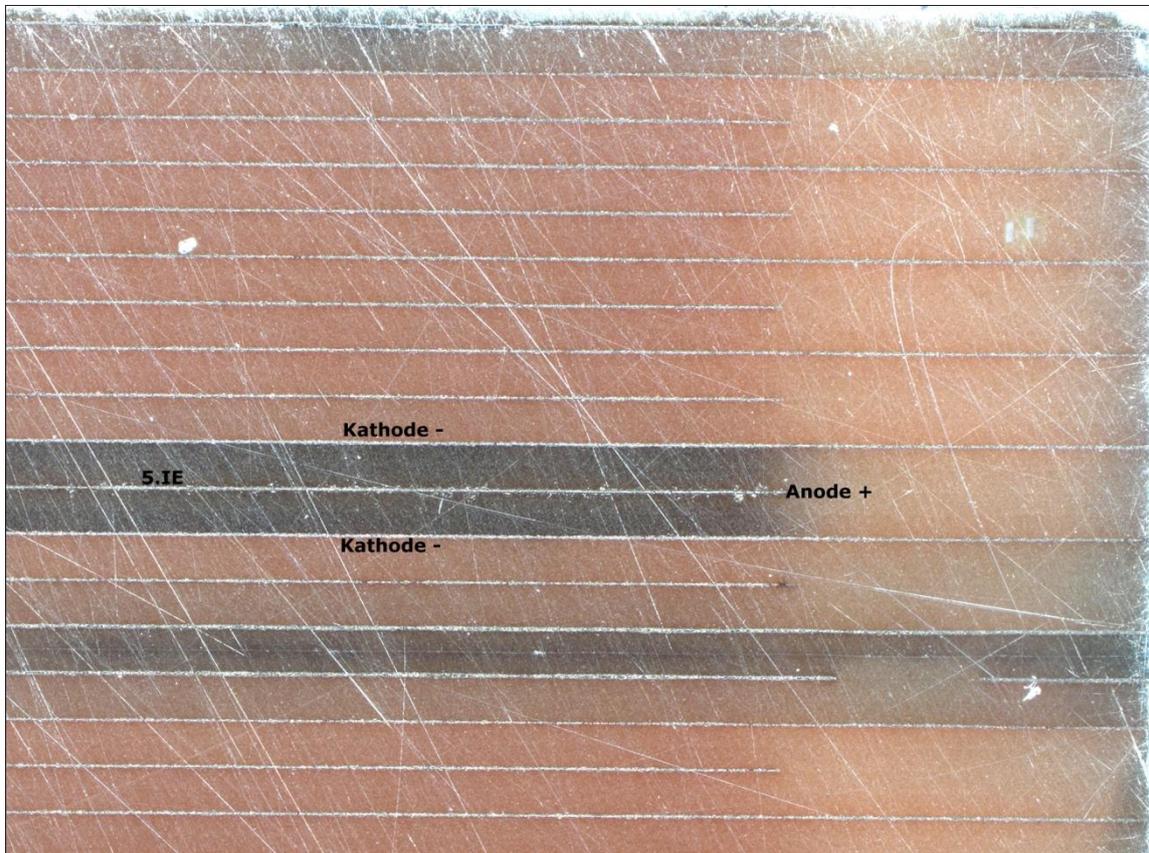
Die Intensität dieses Phänomens scheint von der Spannung abzuhängen; je höher das angelegte Feld, desto schwärzer die Schicht [54], aber auch die Degradationsdauer könnte eine Rolle spielen. In Abb. 7.56 sieht man das Teilstück der Probe C12, welches bei 500° C und 70V belastet wurde. Der elektrische Durchschlag bildete sich nach 15 min. Eine ausgeprägte Schwärzung wie in Abb. 7.57 - 7.59 ist nicht zu sehen.



**Abb. 7.56:** Rechte Unterseite von C12 nach viertelstündiger Degradation bei 500° C und 70V. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung



**Abb. 7.57:** Linke Oberseite von C4 nach 6-stündiger Degradation bei 550° C und 45V. Dunkelfeld, 20-fache Vergrößerung



**Abb. 7.58:** Rechte Oberseite von C8/2 nach 1½-stündiger Degradation bei 520° C und 70V. Beide Schichten wurden aufgrund der Außenmetallisierung belastet. Dunkelfeld, 10-fache Vergrößerung

In Abb. 7.59 sind die vier Schichten (4.IE - 7.IE) gut geschwärzt zu erkennen. Die 4. Innenelektroden-schicht wurde für eine Stunde bei 550° C und 50V belastet, ehe es zu einem Durchschlag kam. Die restlichen Innenelektroden-schichten degradierten für jeweils eine halbe Stunde bei 520° C und 70V, ehe die Versuche beendet wurden (siehe Kap. 7.3). Man sieht, dass die 4.IE dunkler ist als die anderen Innenelektroden-schichten. Auch da spielt die Degradationsdauer eventuell eine Rolle.



**Abb. 7.59:** Linke Oberseite von EpB nach der Degradation. Die 4.IE wurde eine Stunde bei 550° C und 50V belastet. 5.IE, 6.IE und 7.IE wurden für eine halbe Stunde degradiert. Dunkelfeld, 5-fache Vergrößerung

Obwohl dieser Effekt als Teil des Degradationsprozesses angesehen werden kann, hat er keinen unmittelbaren Einfluss auf die Widerstandsdegradation selbst und möge somit als Randphänomen beachtet werden.

Für weitere Beobachtungen mit Schwärzung am PZT sei auf [37] und [54] verwiesen.

## 7.8 Kraterbildungen

Im Laufe dieser Arbeit wurden 69 Degradationsmessungen durchgeführt und abgesehen von den Schleif- und Teilungsexperimenten deren Verhalten auf Kraterbildungen beobachtet. Nach fast jedem elektrischen Durchschlag kam es unweigerlich zur Bildung von Kratern auf den Innenelektroden des Materials, wobei der Einfluss der Strombegrenzung des DC-Messgerätes eine entscheidende Rolle spielt (siehe Kap. 8.3). Es ist anzunehmen, dass nach der Ausbildung eines Leitungspfades zwischen der Anode und Kathode so viel elektrischer Strom hindurchfließt, dass die Temperatur des PZT lokal steigt und das Material schlussendlich verdampft.

Die folgende Tabelle 7.12 zeigt die Kraterbildungen bei den verschiedenen Parametern. Anmerkung: In dieser Statistik wurden die Experimente, die mit einer Stromlimitierung von 20mA am DC-Messgerät vorgenommen wurden, nicht miteinbezogen (siehe Kap. 8.3).

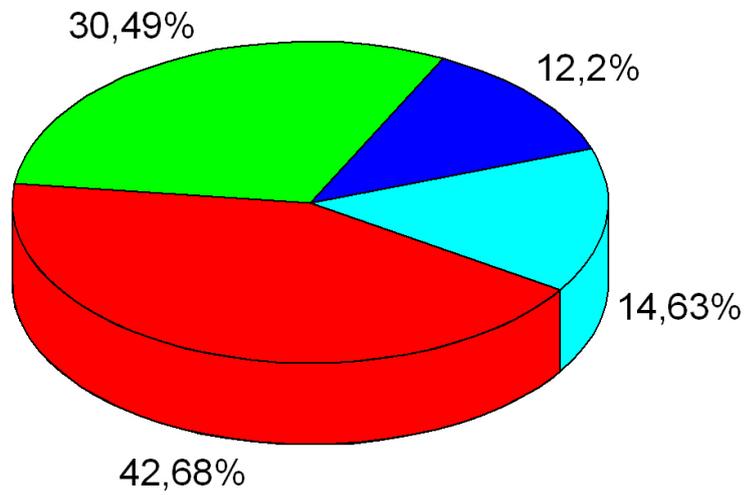
Parameter	520°C 50V	520°C 60V	520°C 70V	520°C 75V	550°C 45V	550°C 50V	550°C 60V	500°C 70V	500°C 80V
<b>Anzahl der Messungen</b>	1	9	17	1	10	5	1	23	2
<b>Anode +</b>	1	5 1 am Nadel- kontakt	11 10 am Nadel- kontakt	1 am Nadel- kontakt	4 1 am Nadel- kontakt	3 1 am Nadel- kontakt	1 1 am Nadel- kontakt	7 8 am Nadel- kontakt	2 am Nadel- kontakt
<b>Kathode -</b>		1 am Nadel- kontakt	1 1 am Nadel- kontakt		4	2 am Nadel- kontakt		5 7 am Nadel- kontakt	1 am Nadel- kontakt
<b>keine Krater</b>		2			1			4	

**Tab. 7.12:** Übersicht der Kraterbildungen bei den jeweiligen Degradationsparametern

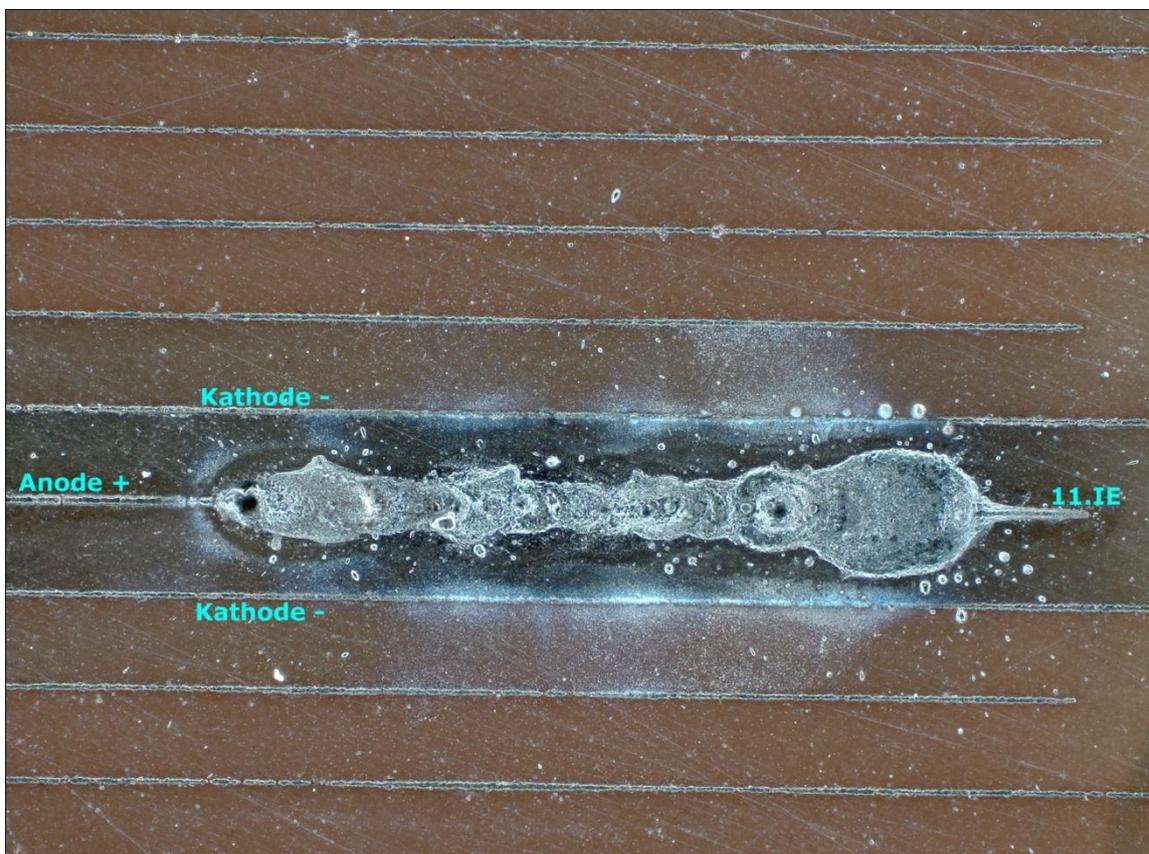
Bei 69 Versuchen wurden an der  
 Anode +: 35 Kraterbildungen, 25 am Nadelkontakt  
 Kathode -: 10 Kraterbildungen, 12 am Nadelkontakt  
 beobachtet, wobei davon 7 Messungen keine Kraterbildung zeigten.

Es ist eindeutig ein Trend zu erkennen: die meisten Kraterbildungen favorisierten den Bereich auf der anodischen Innenelektrode, viele davon die Nadelstelle [37] obwohl auch die kathodische Innenelektrode mit dem elektrischen Feld belastet wurde (Abb. 7.60). Die Tatsache, dass die Kraterbildung meistens auf der Anode stattfand, könnte ein Hinweis sein, dass die Bildung des Kurzschlusses von der Kathode zur Anode verläuft und der Leitungspfad zur Anode hin schmaler wird und die Stromdichte an dieser Stelle dementsprechend auch höher. Die folgenden Bilder (Abb. 7.61 - 7.65) zeigen das Ausmaß dieser Krater.

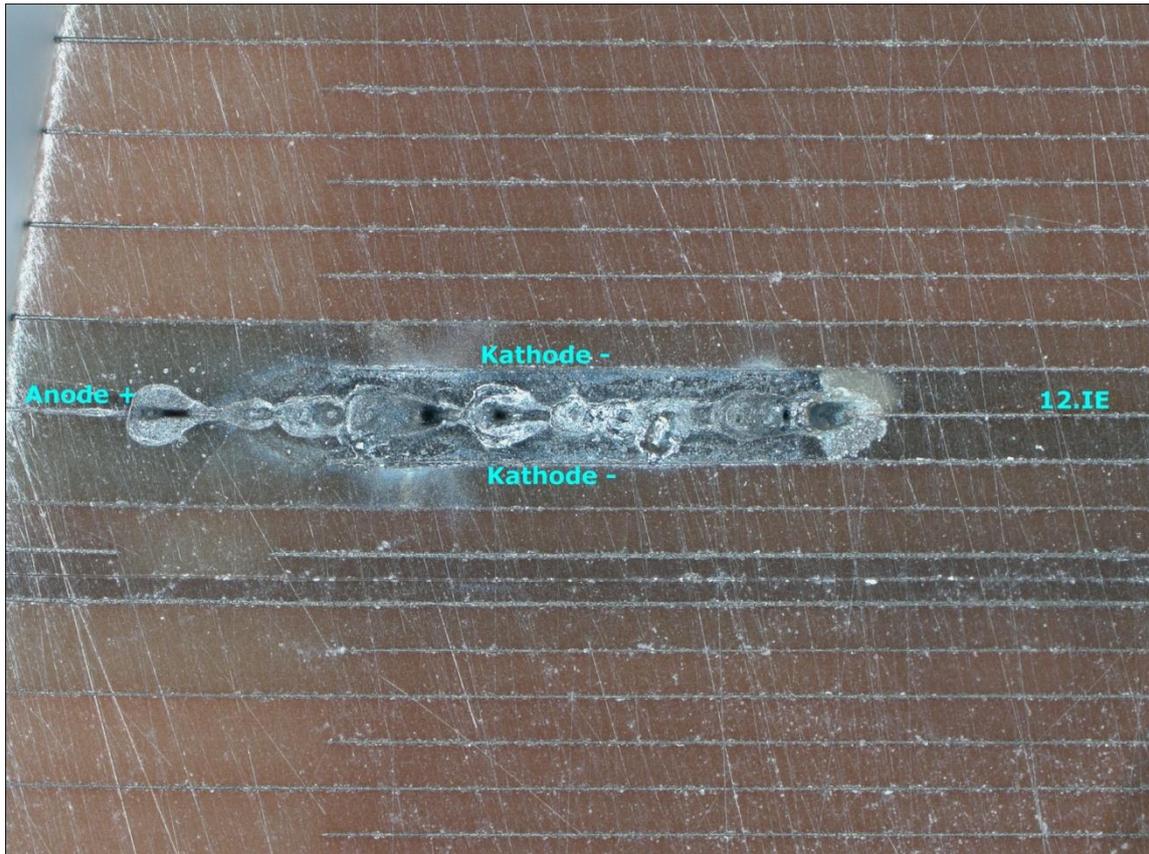
- Anode +
- Anode + (bei Nadel)
- Kathode -
- Kathode - (bei Nadel)



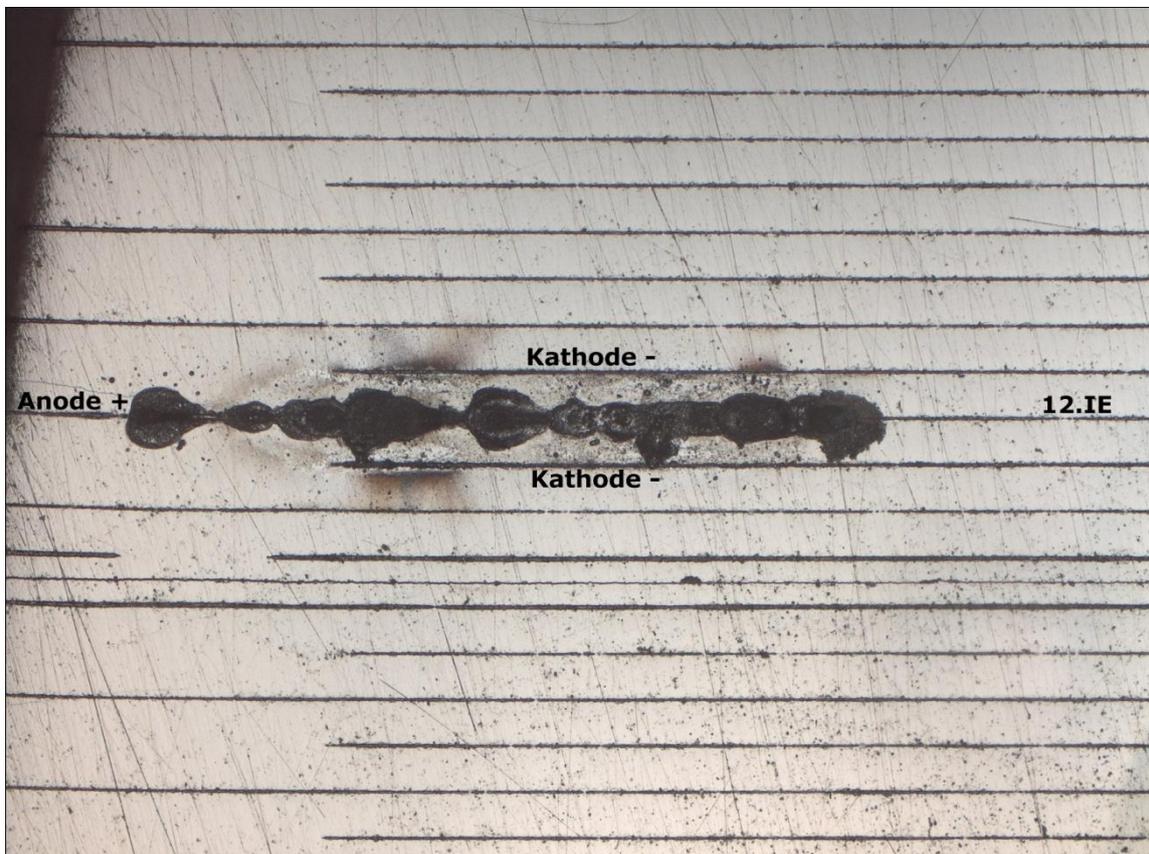
**Abb. 7.60:** Tortendiagramm der Kraterdurchschläge in Prozent. Die Krater auf der Anode und im anodischen Nadelbereich machen den Großteil aus.



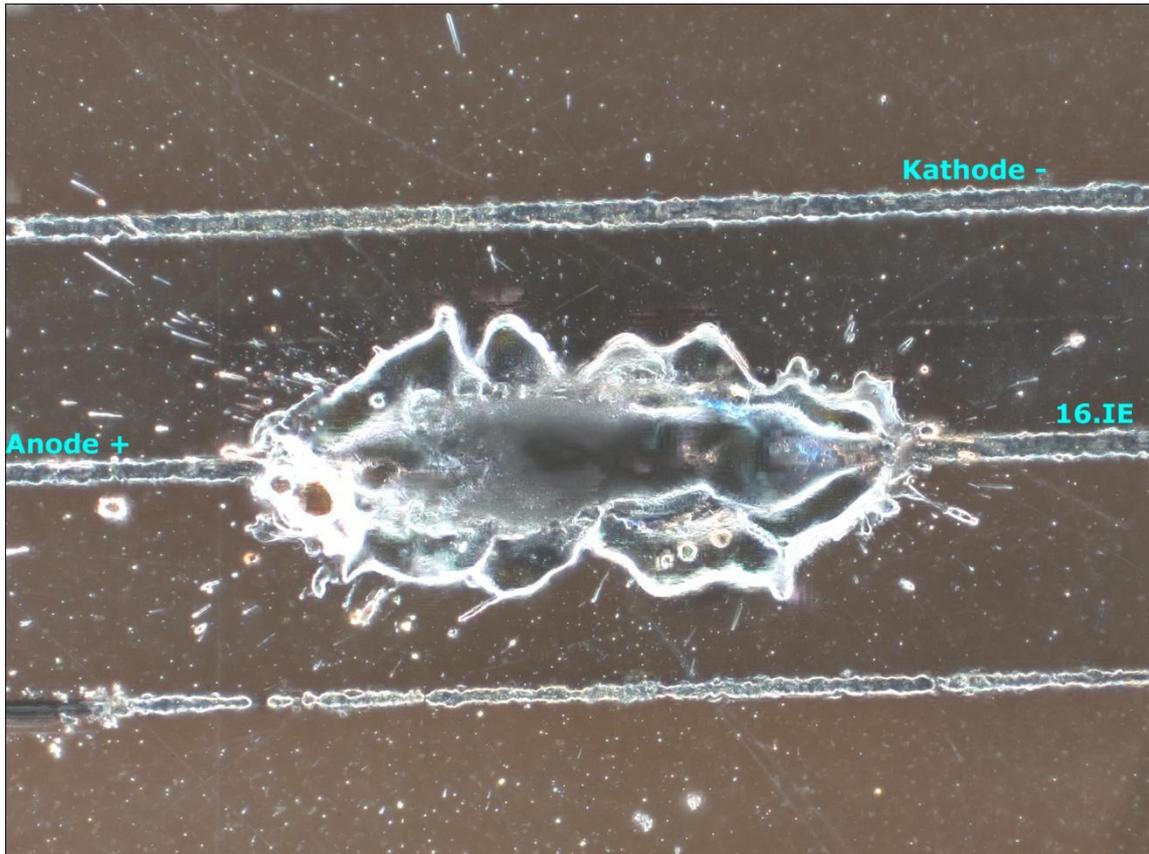
**Abb. 7.61:** Rechte Oberseite der Probe C8/1. Krater beim Nadelkontakt nach elektrischem Durchschlag bei 550° C und 60 V. Dunkelfeld, 20-fache Vergrößerung



**Abb. 7.62:** Linke Oberseite der Probe C8/2. Krater beim Nadelkontakt nach elektrischem Durchschlag bei 520° C und 70 V. Dunkelfeld, 10-fache Vergrößerung



**Abb. 7.63:** Linke Oberseite der Probe C8/2. Krater beim Nadelkontakt nach elektrischem Durchschlag bei 520° C und 70 V. Hellfeld, 10-fache Vergrößerung



**Abb. 7.64:** Linke Oberseite der Probe C5. Krater nach elektrischem Durchschlag bei 520° C und 50 V. Dunkelfeld, 50-fache Vergrößerung



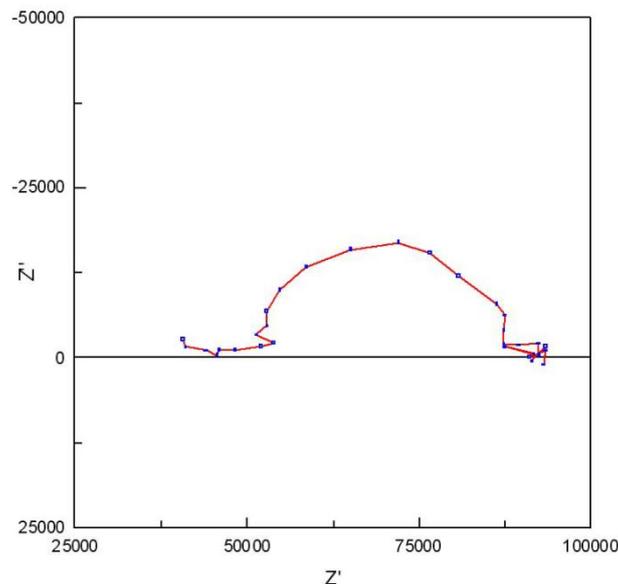
**Abb. 7.65:** Linke Oberseite der Probe C5. Krater nach elektrischem Durchschlag bei 520° C und 50 V. Hellfeld, 50-fache Vergrößerung

## 8 Probleme und Problembeseitigung

### 8.1 Probleme

Beim Arbeiten mit Cu-PZT Proben ist es zu einigen Schwierigkeiten gekommen, die im Näheren erläutert werden:

Aufgrund der Oxidation der Kupferinnenelektroden bei hohen Temperaturen kommt es unweigerlich zur Bildung einer Oxidschicht, was sich an einer Verdunkelung der Innenelektroden bemerkbar macht. Diese Schicht bildete sich sowohl an der Oberseite als auch an der Unterseite (die Probenseite, welche direkten Kontakt mit dem Heiztisch hatte). Am Anfang dieser Arbeit wurden die Cu-PZT-Stacks auf den bereits auf Arbeitstemperatur vorgeheizten Heiztisch gelegt und die Innenelektroden anschließend mit Wolframnadeln kontaktiert. Die Kontaktierung erwies sich als unbefriedigend, da die gemessenen Impedanzspektren „verzerrt“ waren (Abb. 8.1) und das Fitten derselbigen mit dem Programm ZView (Scribner Associates Inc.) ungenaue Ergebnisse lieferte. Ferner ergab sich ein Offset (eine Verschiebung vom Ursprung weg) auf der Realachse im Impedanzspektrum. Dieser Offset wird vermutlich von zusätzlichen Kontaktwiderständen durch die Kupferoxidschicht verursacht.



**Ab. 8.1:** „Verzerrtes“ Impedanzspektrum inkl. Offset auf der Realachse durch nicht ideale Kontaktierung

Ein weiteres Problem, das nicht selten auftrat, war die Kontaktierung mit Wolframnadeln, die bei hohen Temperaturen und/oder Erschütterungen des Messtisches von den Innenelektroden verschoben wurden und die Messungen zum Erliegen brachten. Eine anschließende Rekontaktierung erwies sich aus dem oben genannten Grund (schwierige Kontaktierung wegen der Kupferoxidschicht zwischen Nadeln und Innenelektroden) als große Hürde.

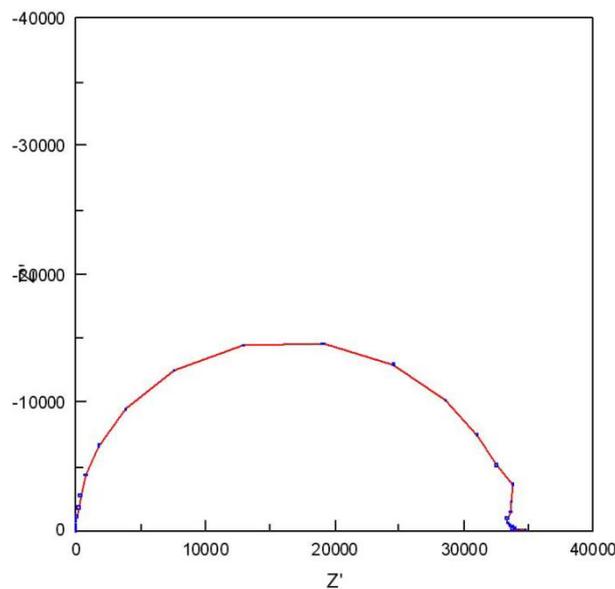
Wie in 7.7 erwähnt, kam es häufig an den Nadelkontaktstellen zu Kraterbildungen, die in der Regel zu einem Kontaktverlust zwischen Nadel und Innenelektrode führten. Dies erschwerte insbesondere das „Einfrieren“ des Kurzschlusses bzw. des voll leitfähigen Zustandes, aber auch die Relaxationsmessungen (Kap. 7.5) unmittelbar nach der Degradation. Ferner wurden nicht selten die Nadelspitzen dadurch unbrauchbar gemacht.

## 8.2 Problembeseitigung

Im Laufe dieser Arbeit wurden Methoden entwickelt, um die oben genannten Schwierigkeiten auf ein Minimum zu reduzieren:

Bevor auf Cu-PZT Proben gemessen wird, sollte man vorher die Probenstücke auf etwaige Oxidation der Oberflächen untersuchen. Sind die Innenelektroden von einer Oxidkruste überzogen, sollte man die Schicht mit einem feinen Schleifpapier (vorzugsweise #4000) abpolieren und somit die glänzenden Kupferinnenelektroden hervorbringen.

Eine weitere wichtige Maßnahme ist, die Probe vor der Hitzebehandlung zu kontaktieren und die Temperatur in 50° C Schritten zu erhöhen. Dabei sind die harten Wolfram-Carbidnadeln wesentlich vorteilhafter als die flexibleren Wolframnadeln. Sie bohren sich bei jeder Temperaturerhöhung langsam in die Innenelektrode hinein und verleihen den Kontakten größere Stabilität. Ferner sind nach jedem Temperaturschritt AC-Messungen bis zum Erreichen der gewünschten Arbeitstemperatur durchzuführen, um zu überprüfen, ob die Nadelkontakte auch wirklich halten. Die Spektren sind bei idealer Kontaktierung dementsprechend genau (Abb. 8.2) und liefern passablere Fits in ZView.



**Abb. 8.2:** Ideales Impedanzspektrum ausgehend vom Ursprung der Realachse

An einigen Proben (C8/1, C8/3 und C8/4 in Kap. 7.3) wurde die Außenmetallisierung belassen und noch mit den Wolframnadeln gearbeitet. Die Außenmetallisierung halbierte das Risiko eines Messungsabbruchs, weil Kraterbildungen bzw. eine Verschiebung des Kontakts nur die Nadel betraf, die direkt auf der Innenelektrode positioniert war - die Fläche der Außenmetallisierung war im Gegensatz zur einer einzelnen Innenelektrode viel größer und bot mehr Toleranz bei einer etwaigen Erschütterung. Ferner wurden nie Kraterbildungen auf der Außenmetallisierung beobachtet.

Um den Kurzschluss nach einem Kontaktverlust erfolgreich „einzufrieren“, wurde hierfür die Probe vom Heiztisch genommen, die oxidierte Oberfläche wegpoliert und anschließend versucht den leitfähigen Zustand durch kurzzeitiges, erneutes Anlegen einer Spannung wieder herbeizuführen. Eine niedrigere Spannung als die Degradationsspannung wurde an dieser Stelle benutzt (in der Regel 40 V). Die Degradationstemperatur (500° C - 550° C) bewirkte

eine schnelle Oxidation. Aus diesem Grunde wurde der Heiztisch nach dem Degradationsversuch abgeschaltet und von Raumtemperatur ausgehend die Heiztischtemperatur nach Anbringen der Probe schrittweise erhöht, bis der leitfähige Zustand (Kurzschluss) wieder vorhanden war. In der Regel zeigte sich der Kurzschluss ab einer Temperatur von 300° C nach wenigen Sekunden wieder.

Die durch Kraterbildungen in Mitleidenschaft gezogenen Nadelspitzen wurden durch Schleifen auf dem Schleifpapier #4000 wieder spitz gemacht, sodass diese mehrmals genutzt werden konnten.

### **8.3 Der Einfluss der Stromlimitierung des DC-Messgeräts auf die Kraterbildung**

Am Anfang dieser Arbeit wurden die Widerstandsdegradationen mit dem *2611 System Sourcemeter* (Keithley, USA) DC-Messgerät durchgeführt. Dabei war das Instrument auf eine Stromlimitierung von 100 mA eingestellt, sprich im Falle eines Kurzschlusses an den Proben, durfte maximal soviel Strom in das Material geleitet werden. Dies führte jedoch (fast) immer zu Kraterdurchschlägen (Kap. 7.7), die bei einigen Experimenten (Relaxationsversuche, „Einfrieren“ des leitfähigen Zustandes) als hinderlich angesehen wurden, da die idealen Kontakte zwischen Innenelektroden und Kontaktnadeln in der Regel verloren gingen.

Gegen Ende dieser Arbeit wurden einige Versuche mit dem *2410 1100V* (Keithley, USA) DC-Messgerät gemacht. Zufälligerweise war das Gerät auf eine Stromlimitierung von 20 mA eingestellt, was dem Autor vorher nicht bekannt gewesen war. Es stellte sich heraus, dass diese niedrig eingestellte Stromlimitierung keine einzige Kraterbildung verursacht hat. Dies ist damit zu erklären, dass der gebildete Kurzschluss bzw. Leitungspfad 5x so wenig Strom durch das Material leitet als bei 100 mA Stromlimitierung. Diese Beobachtung zeigt, dass hier eine gewisse Schwelle existiert, ab welcher Kraterbildungen zustande kommen. Ferner beweist es, dass ein Kurzschluss im Material nicht unbedingt von einem Kraterdurchschlag abhängt - die Schichten ohne Kraterartefakte hatten genauso den niederohmigen Zustand als jene mit Krater.

Es wurde weiters überprüft, ob eine Verminderung der Stromlimitierung auf 20 mA beim *2611 System Sourcemeter* DC-Messgerät denselben Effekt erzielte oder nicht. Tatsächlich wurden auch hier keine Kraterbildungen beobachtet.

Diese zufällig entdeckte Tatsache kann bei zukünftigen Experimenten behilflich sein, wenn keine Kraterbildungen erwünscht sind, insbesondere bei Relaxationsversuchen nach einer Widerstandsdegradation bzw. beim „Einfrieren“ des Kurzschlusses nach dem elektrischen Durchschlag.

## 9 Zusammenfassung

Nach zahlreichen AC- und DC-Messungen an PZT-Stacks mit Kupferinnenelektroden können diese Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Belastungen bei hohen Temperaturen und Spannungen führen zu einem Leitfähigkeitsabfall zu einem Minimum hin. Die anschließende Leitfähigkeitszunahme führt mit der Zeit früher oder später zu einem elektrischen Durchschlag, begleitet mit einem Kurzschluss und der Bildung von Kratern.
- Die Einstellung der Stromlimitierung am DC-Messgerät hat einen erheblichen Einfluss auf die Kraterbildungen: kein Krater bei 20 mA Limitierung, Krater bei 100 mA Limitierung.
- Die relaxierten Schichten scheinen elektrisch gesehen auf den ersten Blick „frisch“ zu sein, jedoch kommt es sofort wieder zu einem elektrischen Durchschlag, wenn erneut bei erhöhter Temperatur und Spannung degradiert wird.
- Der Leitungspfad bildet sich nicht (nur) auf der Oberfläche, sondern sitzt tief im Volumen zwischen der anodischen und kathodischen Innenelektrode. Es müssen viele  $\mu\text{m}$  abgetragen werden, um in Bereiche zu kommen, die völlig undegradieren sind.
- Die Entstehung von Kratern ist für die Bildung des Leitungspfades nicht essentiell. Nach deren Elimination ist das Material nach wie vor sehr niederohmig. Krater sind daher als ein Nebenprodukt der Widerstandsdegradation anzusehen.
- Die Bildung von Kratern findet meistens auf der Anode statt. Die Kontaktstellen zwischen Innenelektrode und Nadel werden bevorzugt.
- Der Leitungspfad bei den degradierten Innenelektrodenschichten bildet sich nicht homogen im Material aus, sondern befindet sich sehr lokal im Volumen.
- Die Teilstücke einer geteilten Innenelektrodenschicht zeigen unterschiedliche Degradationszeiten. Die Bildung des Leitungspfades ist hier nicht gleich schnell. Der symmetrische mittlere Teil eines PZT-Stücks degradierte im Mittel schneller.
- Eine Verdunkelung der Innenelektrodenschichten konnte nach jeder Temperatur- und Spannungsbelastung beobachtet werden. Dieses Phänomen, das auch als „Schwärzung“ bekannt ist, hatte nach den vorliegenden Messungen aber keinen unmittelbaren Einfluss auf die Widerstandsdegradation selbst.

Es konnte also geschlossen werden, dass ein oder wenige sehr lokale Leitungspfade für die Kurzschlüsse im Cu-PZT-Material verantwortlich gemacht werden können. Geklärt werden muss jedoch noch, ob sich dieser Pfad an Körnern oder entlang von Korngrenzen bildet und aus welchem Material er besteht.

## 10 Quellenverzeichnis

1. G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. 82(4), p. 797-818.
2. D. M. Smyth, Defect structure in perovskite titanates, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Oct. 1996. vol. 1, pp. 692-697.
3. B.A. Boukamp, M.T.N. Pham, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Ionic and electronic conductivity in lead-zirconate-titanate (PZT). *Solid State Ionics*, 2004. 170(3-4), p. 239-254.
4. N.J. Donnelly and C.A. Randall, Mixed conduction and chemical diffusion in a  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  buried capacitor structure. *Applied Physics Letters*, 2010. 96, pp. 052906-052906-3
5. J.J. Dih and R.M. Fulrath, Electrical-conductivity in lead zirconate-titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1978. 61(9-10), p. 448-451.
6. M.V. Raymond and D.M. Smyth, Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996. 57(10), p. 1507-1511.
7. T. Frömling, Oxide Ion Transport in Donor Doped Lead Zirconate Titanate. Ph.D. thesis, Vienna University of Technology, Vienna, June 2011.
8. D. C. Lupascu, Y. A. Genenko, and N. Balke, Aging in ferroelectrics, *Journal of the American Ceramic Society*, Jan. 2006, vol. 89, pp. 224-229.
9. S. W. Gotmare, S. O. Leontsev, and R. E. Eitel, Thermal degradation and aging of high-temperature piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, July 2010, vol. 93, pp. 1965-1969.
10. D.Y. Zheng, J. Swingler, and P. Weaver, Current leakage and transients in ferroelectricceramics under high humidity conditions. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2010. 158(1), p.106-111.
11. N.J. Donnelly and C.A. Randall, Refined model of electromigration of Ag/Pd electrodes in multilayer PZT ceramics under extreme humidity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009. 92(2), p. 405-410.
12. H.C. Ling and A.M. Jackson, Correlation of silver migration with temperature-humidity-bias (THB) failures in multilayer ceramic capacitors. *Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, *IEEE Transactions on*, 1989. 12(1), p. 130-137.
13. E. Völkl, P. Hillebrand and J. Fleig, Resistance variation in donor-doped PZT stacks with Cu inner electrodes under high field stress. *Journal of Electroceramics*, 2011, vol. 27, p. 66-77.
14. R. Waser, T. Baiatu, and K.H. Hardtl, DC electrical degradation of perovskite-type titanates. 1. Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. 73(6), p. 1645-1653.

15. R. Waser, T. Baiatu, and K.H. Hardtl, DC electrical degradation of perovskite-type titanates. 2. Single-crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. 73(6), p. 1654-1662.
16. T. Baiatu, R. Waser, and K.H. Hardtl, DC electrical degradation of perovskite-type titanates. 3. A model of the mechanism. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. 73(6), p. 1663-1673.
17. S. Rodewald, 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.
18. R. Waser, T. Baiatu, and K. Härdtl, dc electrical degradation of perovskite-type titanates: I, ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, June 1990, vol. 73, pp. 1645-1653.
19. Learn: Ceramic Science. [cited 2010 -09-16]; Available from: <http://ceramics.org/knowledgecenter/learn-about-ceramics/>.
20. J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials - Ions and Electrons in Solids*. Wiley-VCH, 2005.
21. A.R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*. 1992, Weinheim, New York, Cambridge, Basel: John Wiley & Sons Ltd.
22. L. Smart and E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*. 1997, London, Braunschweig/Wiesbaden: Verlag Vieweg.
23. Y.-M. Chiang, D.P. Birnie, and W.D. Kingery, *Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering*. MIT series in materials science & engineering. 1997, New York, Chichester, Toronto, Brisbane, Singapore: John Wiley & Sons, Inc.
24. J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion. Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*. Teubner Studienbücher: Chemie. 2000, Leipzig: B. G. Teubner Stuttgart.
25. F. Kröger, H. Vink, F. Seitz, and D. Turnbull, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, in *Advances in Research and Applications*, Academic Press, 1956 vol. 3, pp. 307-435.
26. Kröger-Vink-Notation <http://de.wikipedia.org/wiki/Kr%C3%B6ger-Vink-Notation>
27. J. Fleig, *Electrical and Electrochemical Investigations of Inhomogeneities in Solid State Ionics*. Habilitation thesis. Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm and Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart. 2002, Ulm.
28. T. van Dijk and A.J. Burggraaf, Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic  $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$  solid solutions. *physica status solidi (a)*, 1981. 63(1), p. 229-240.
29. M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, and A.J. Burggraaf, Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ceramics. *Solid State Ionics*, 1982. 6(2), p. 159-170.

30. S. Rodewald, J. Fleig, and J. Maier, Measurement of conductivity profiles in acceptor-doped strontium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19(6-7), p. 797-801.
31. U. Brossmann, R. Würschum, U. Södervall, H.E. Schäfer, Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(11), p. 7646-7654.
32. G. Shirane and K. Suzuki, Crystal structure of Pb(Zr-Ti)O<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1952. 7(3), p. 333-333.
33. B. Jaffe, R.S. Roth, and S. Marzullo, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solutions ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1954. 25(6), p. 809-810.
34. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley and Sons, 2003.
35. U. Dibbern, "Elektrochemische Materialien. Grundlagen und Anwendungen" in *Piezoelektrische Keramiken. Eigenschaften und Anwendungen*, Jülich: Forschungszentrum Jülich, 1995.
36. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, vol. 3 of *Non-Metallic Solids*. London: Academic Press, 1971.
37. P. Hillebrand, Conductivity variations in donor doped PZT under high field stress. Diploma thesis, Vienna University of Technology, Institute for Chemical Technologies and Analytics, Research group Electrochemistry, Vienna, 2010.
38. R.W. Schwartz, J. Ballato, and G.H. Haertling, *Piezoelectric and Electro-optic Ceramics*, in *Ceramic Materials for Electronics*. Third Edition., R.C. Buchanan, Editor. 2004, Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel.
39. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd Edition. Edited by A. J. Moulson and J. M. Herbert, p: 339-340 & 2003 John Wiley & Sons, Ltd: ISBN 0 471 49747 9 (hardback) 0 471 49748 7 (paperback)
40. Piezoelektrizität <http://de.wikipedia.org/wiki/Piezoelektrizit%C3%A4t>
41. *Piezoelectricity - Evolution and Future of a Technology* - Wersing, Heywang - 2008
42. R.W. Schwartz, J. Ballato, and G. H. Haertling, *Piezoelectric and electrooptic ceramics*, *Ceramic Materials for Electronics*, 2004, p. 207-315.
43. Frank Thueselt: *Physik der Halbleiterbauelemente: Einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker*. Springer, 2005, S. 65
44. Rolf Sauer: *Halbleiterphysik: Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2008, S. 336
45. R.L. Holman and R. M. Fulrath, Intrinsic nonstoichiometry in the lead zirconate-lead titanate system determined by Knudsen effusion, *Journal of Applied Physics*, Dec. 1973, vol. 44, pp. 5227-5236.

46. D. Zheng, J. Swingler, and P. M. Weaver, Electrical conduction mechanisms in piezoelectric ceramics under harsh operating conditions, *Sensors and Actuators A: Physical*, May 2011, vol. 167, pp. 19-24.
47. I. Lipscomb, P. Weaver, J. Swingler, and J. McBride, The effect of relative humidity, temperature and electrical field on leakage currents in piezo-ceramic actuators under dc bias, *Sensors and Actuators A: Physical*, Apr. 2009, vol. 151, pp. 179-186.
48. D. Lupascu and J. Rödel, Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials, *Advanced Engineering Materials*, Oct. 2005, vol. 7, pp. 882-898.
49. M. V. Slinkina, G. I. Dontsov, and V. M. Zhukovsky, Diffusional penetration of silver from electrodes into PZT ceramics, *Journal of Materials Science*, 1993, vol. 28, no. 19, pp. 5189-5192.
50. F. Zheng, J. Xu, L. Fang, M. Shen, and X. Wu, Separation of the Schottky barrier and polarization effects on the photocurrent of Pt sandwiched  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$  films, *Applied Physics Letters*, Oct. 2008, vol. 93, pp. 172101-172101-3.
51. F. Chen, R. Schafranek, W. Wu, and A. Klein, Formation and modification of Schottky barriers at the PZT/Pt interface, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Nov. 2009, vol. 42, p. 215302.
52. J. Xu, D. W. Cao, L. Fang, F. G. Zheng, M. R. Shen, and X. L. Wu, Space charge effect on the photocurrent of Pt-sandwiched  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$  film capacitors, *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, p. 113705.
53. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Orazem, Tribollet, 2008
54. E. Völkl, Conductivity variations in donor doped PZT under high field stress. Ph.D. thesis, Vienna University of Technology, Institute for Chemical Technologies and Analytics, Research group Electrochemistry, Vienna, 2011
55. L. Andrejs, in preparation. Ph.D. thesis, Vienna University of Technology, Institute for Chemical Technologies and Analytics, Research group Electrochemistry, Vienna, 2012.
56. R.N. Torah, S.P. Beeby, M.J. Tudor, N.M. White, Thick-film piezoceramics and devices. *Journal of Electroceramics*, 2007. 19(1), p. 95-110.
57. Perovskite ABO<sub>3</sub> unit cell.  
<http://www.physics.ohiostate.edu/~trivedi/groupresearchb.html>, May 2011.
58. Piezoelectricity. Wikipedia: The Free Encyclopedia [cited 2010 -12-08]; Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity> respectively <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Perovskite.svg>.
59. Mehr Leistung und längere Lebensdauer. Components [cited 2010 -08-13]; Available from: <http://www.epcos.de/web/generator/Web/Sections/Components/Page.locale=nn,r=247996,a=1436096.html>

60. A.K. Opitz and J. Fleig, Investigation of O<sub>2</sub> reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance. *Solid State Ionics*, 2010. 181(15-16), p. 684-693.