

Charakterisierung von PZT-Dünnschichten auf Metallsubstraten

Dissertation
zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt
von
Anke Dutschke
aus
Otterndorf

Eingereicht am: 7. November 2006
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerd Müller
2. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Neder
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerd Müller
2. Prüfer: Prof. Dr. Reinhard Neder
3. Prüfer: Prof. Dr. Ralph Claessen
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 2. Februar 2008

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Nur Beharrung führt zum Ziel
Nur die Fülle führt zur Klarheit
Und im Abgrund
Wohnt die Wahrheit

Schiller
Sprüche des Konfuzius

Meinem Vater

Kurzzusammenfassung

Das Mischkristallsystem $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) gehört durch seine ausgeprägten piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften zu den meist verwendeten Funktionskeramiken. In Form von Dünnschichten auf flexiblen Metallsubstraten können sie für unterschiedlichste Anwendungen als Tastschalter, Vibrationsdämpfer, Mikroaktuator oder Ultraschallwandler eingesetzt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Gefügebau und den Phasenbestand von PZT-Schichten, die in einem mehrstufigen Sol-Gel-Prozeß auf Blechen der säure- und temperaturbeständigen Chrom-Nickel-Legierung Hastelloy abgeschieden worden sind, zu analysieren und mit ihren ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften zu korrelieren.

Es wird nachgewiesen, daß das Gefüge gezielt mittels verschiedener Temperaturbehandlungen und unterschiedlicher Neodymdotierung variiert werden kann. Durch Nd-Dotierung wird das Maximum der Keimbildungsrate zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben und die Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber undotierten Schichten verringert.

Die Kristallisation in dotierten und undotierten Schichten ist heterogen und erfolgt bevorzugt an den Grenz- und Oberflächen sowie an den Porenrändern im Innern der Schichten.

Die Zusammensetzung der PZT-Sol-Gel-Beschichtungen liegt im Bereich der morphotropen Phasengrenze ($x=0,53$) zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase. Erstmals wurde die während der Temperaturbehandlung auftretende Gradientenbildung im Zr/Ti-Verhältnis systematisch mit dem Gefüge und dem Phasenbestand auf Nanometerskala in Verbindung gesetzt.

Hierbei konnte aufgezeigt werden, dass langreichweitige Zr:Ti-Fluktuationen vorrangig während der Kristallisation der Pyrochlorphase entstehen. Bei der nachfolgenden Perowskitkristallisation wachsen die Kristalle über die entmischten Bereiche hinweg, so daß Schwankungen im Zr:Ti-Verhältnis innerhalb der Kristallite erhalten bleiben.

Es wird dargelegt, daß die Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis infolge der starken Spannungen innerhalb der Schicht nur geringe Auswirkungen auf den Verzerrungsgrad der Kristallite und die Zugehörigkeit zur rhomboedrischen oder tetragonalen Perowskitphase haben.

Beim Übergang in den ferroelektrischen Zustand ist das Ausmaß der Gitterverzerrung unabhängig von der Kristallitgröße und in Nd-dotierten Schichten generell geringer als in undotierten Schichten.

Es wird die Ausbildung einer Zwischenschicht zwischen Metallsubstrat und PZT-Schicht untersucht, die die resultierenden elektrischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst. Sie wird als Oxidschicht identifiziert, bestehend aus kristallinem NiO und NiCr_2O_4 , verschiedenen Chromoxiden und $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)_2\text{O}$, die als nicht-ferroelektrisches Dielektrikum die resultierende Dielektrizitätskonstante des Substrat-Schichtverbundes stark herabsetzt.

Durch Aufbringen einer unterstöchiometrischen $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ULSM) - Elektrodotierung vor der PZT-Beschichtung gelingt es, die Kontaktierung zu verbessern, die (001)-Orientierung in undotierten Schichten zu steigern und sehr schmale P-E-Hysteresekurven zu erhalten.

Abstract

Lead zirconate titanate ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT) is one of the most applied ceramic materials because of its distinctive piezo- and ferroelectric properties.

Prepared as thin films on flexible, metallic substrates it can be used for various applications as strain gauges, key switches, vibration dampers, microactuators and ultrasonic transducers.

The aim of this work is to analyze the microstructure and the phase-content of PZT-thin films deposited on temperature- und acid-resistant hastelloy-sheets, to correlate the results with the ferroelectric and dielectric properties.

It is demonstrated, that the specific variation of the microstructure can be achieved by different thermal treatments and the selective addition of Neodymium as dopant. Nd-doping leads to a shift of the maximum nucleation rate towards reduced temperatures and a decrease in the rate of growth compared to undoped films.

The PZT-films are prepared by a sol-gel-process in fourfold multilayers with a composition near the morphotropic phase boundary, where the tetragonal und rhombohedral perovskite-phases coexist. The crystallisation in Nd-doped and undoped films takes place heterogeneously, preferentially at the interfaces and on the surface of the multilayered films as well as on the inner surface of pores within the films.

For the first time, the Zr:Ti fluctuation phenomena emerging in sol-gel derived PZT films is related to the microstructure and the local phase content on a nanometer scale.

In this connection it is proved, that long-distance Zr:Ti gradients arise preferentially before and during the crystallisation of the pyrochlore phase. During the following crystallisation of the perovskite phase, the crystallites grow across these gradients without modifying them.

It is pointed out that the fluctuation in the Zr:Ti ratio has only minor influence on the amount of the tetragonal or rhombohedral distortion of the crystallites after the transition from the para- to the ferroelectric state due to strong stresses within the films.

The magnitude of the lattice distortion is independent of the crystallite size and its extent is generally smaller for crystallites in Nd-doped films than for such in undoped films.

After the detailed analysis of the development of the boundary layer between metal substrate and PZT-film, it is identified as a non-ferroelectric, dielectric buffer-layer containing crystalline NiO und NiCr_2O_4 , different chromiumoxides and $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ between the PZT film and the conductive substrate significantly diminishing the resulting dielectric properties of the system.

By applying a non-stoichiometric $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (ULSM) – electrode below the PZT-film, a better electrical contact is achieved, the (001)-orientation in undoped films is enhanced and narrow P-E-hysteresis loops can be obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Kristallstruktur	3
2.1.1	PZT in der kubischen Pyrochlorphase	5
2.2	Kristallisation	6
2.2.1	Einfluß des Bleigehaltes	6
2.2.2	Fluktuationen im Zr/Ti-Verhältnis aufgrund unterschiedlicher Kristallisationstemperaturen	7
2.3	Ferroelektrische Eigenschaften	10
2.3.1	Einfluß von Dotierungen	12
2.3.2	PZT-Schichten auf Metallsubstraten	13
3	Schichtherstellung	14
3.1	Beschichtungssole	14
3.2	Substrat	15
3.3	Abscheidung dünner Filme	15
4	Untersuchungsmethoden	17
4.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	17
4.1.1	Probenpräparation	17
4.1.2	Beugung	20
4.1.3	Abbildungsverfahren	21
4.1.4	Energiedispersive Röntgenanalyse	22
4.2	XRD	25
4.3	Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	26
4.4	Messung der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften	28
5	Ergebnisse	29
5.1	Einfluß der thermischen Behandlung auf die Gefügeentwicklung	29
5.1.1	Direkt getemperte Schichten	30
5.1.2	PZT-Schicht auf elektrodiertem Blech	35
5.1.3	XPS-Tiefenprofile	36
5.1.4	Nachgetemperte Schichten	40
5.2	Untersuchung der Kristallstruktur mittels Elektronenbeugung (ED) und Röntgendiffraktometrie (XRD)	49
5.2.1	Direkt getempert	49
5.2.2	Nachgetempert	50
5.2.3	Einfluß der Zusammensetzung	53
5.2.4	Einfluß der Kristallitgröße	56
5.2.5	Einfluß einer thermischen Entspannung	58

5.3	Grenzschicht zwischen Substrat und Schichtsystem	63
5.3.1	Oxydierte Hastelloybleche	63
5.3.2	Direkt beschichtete Metallsubstrate	65
5.3.3	PZT-Schicht auf elektrodierten (ULSM) Substraten	68
5.3.4	Grenzfläche nachgetempelter PZT-Schichten auf Metallsubstraten	70
5.4	Ferroelektrische Eigenschaften	73
5.4.1	Direkt getemperte Schichten	73
5.4.2	Nachgetemperte Schichten	76
6	Diskussion	79
6.1	Gefügeausbildung in PZT-Sol-Gel-Schichten	79
6.1.1	Trocknung und Pyrolyse	80
6.1.2	Porenbildung	81
6.1.3	Direkt getemperte, undotierte PZT-Schichten	82
6.1.4	Direkt getemperte PZT-Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen	84
6.1.5	Direkt getemperte, neodymdotierte PZT-Schichten	84
6.1.6	Nachgetemperte, neodymdotierte Schichten	88
6.1.7	Nachgetemperte, undotierte Schichten	90
6.1.8	Nachgetemperte Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen	92
6.1.9	Diffusion in PZT-Mehrfachschichten auf Metallsubstraten	92
6.1.10	Zusammenfassung des Kristallisationsmodells	95
6.2	Phasengehalt von PZT-Dünnschichten auf Metallsubstraten	98
6.2.1	Abhängigkeit der Gitterverzerrung in PZT-Dünnschichten von der Kristallitgröße	99
6.2.2	Einfluß der Spannungen in PZT-Schichten auf Metallsubstraten	101
6.2.3	Neodymdotierung	102
6.2.4	Textur	105
6.2.5	Domänen	108
6.3	Diffusionsprozesse an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und PZT-Schicht	113
6.3.1	Aufbau der Grenzschicht	113
6.3.2	Wachstum der Grenzschicht durch fortschreitende Oxidation	114
6.3.3	Chromdiffusion	114
6.3.4	Diffusion aus der ULSM-Elektrode in die PZT-Schicht	116
6.4	Korrelation mit ferroelektrischen Eigenschaften	117
6.4.1	Zusammenfassung der Gefügeuntersuchungen	117
6.4.2	Einfluß von Nebenphasen	119
6.4.3	Höhe der Koerzitivfeldstärke	119
6.4.4	Polarisierbarkeit	120
6.4.5	Einfluß der Kristallitgröße auf die Polarisation	120
6.4.6	Form der Hystereseschleife	122
6.4.7	Dielektrizitätskonstante	122
7	Zusammenfassung	124
8	Literaturverzeichnis	126

9 Anhang	134
9.1 Absorption von Röntgenstrahlen in Schichtsystemen	134
9.2 Diffusionskoeffizienten in keramischen Materialien	137
9.3 Probenübersicht	138
9.4 Abkürzungsverzeichnis	143
Danksagung	145
Lebenslauf	147
Erklärung	149

1 Einleitung

Das Mischkristallsystem $\text{Pb Zr}_x \text{Ti}_{1-x} \text{O}_3$ (PZT) bildet neben Bariumtitanat die Basis der meist verwendeten Funktionskeramiken. Seine besondere Bedeutung gewann es durch seine ausgeprägten piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften ([Hir 93], [Wer93], [Bro95a]). Ferroelektrika zeichnen sich durch das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisierung nach Unterschreiten der Curie-Temperatur aus.

Im Allgemeinen sind die piezoelektrischen Eigenschaften in Ferroelektrika weitaus stärker ausgeprägt als in Nicht-Ferroelektrika.

Ähnlich wie ferromagnetische Materialien weisen Ferroelektrika Bereiche gleicher Polarisierung, sogenannte Domänen auf. Durch Anlegen eines äußeren Feldes lassen sich diese Domänen annähernd gleich ausrichten und es entsteht ein makroskopisch meßbares permanentes elektrisches Dipolmoment. Dieses Verhalten macht ferroelektrische Materialien für die Verwendung als Speichermedien interessant. Der Einsatz in der Mikrosystemtechnik macht die Entwicklung von Verfahren notwendig, die es erlauben, PZT in Form von dünnen Schichten von wenigen 10 nm bis einigen Mikrometern Dicke auf den unterschiedlichsten Substraten abzuscheiden. Die Prozeßparameter müssen dabei mit den Erfordernissen der Unterlage kompatibel sein.

Des Weiteren kann man die piezoelektrischen Eigenschaften von PZT-Funktionskeramiken auf flexiblen Substraten ausnutzen, beispielsweise als Mikroaktuatoren, Dehnmeßstreifen oder Tastschalter. Die Abscheidung auf Metallegierungen ermöglicht spätere Anwendungen als Vibrationsdämpfer im Niederfrequenzbereich, als Mikroaktuatoren [Jin05] oder als Ultraschallwandler [Zou01].

Aufgrund dieser technischen Anwendungsmöglichkeiten ist man bestrebt, PZT-Dünnschichten großflächig auf flexiblen Metallsubstraten abzuscheiden.

Eine Möglichkeit hierzu bieten Sol-Gel-Verfahren. Sie erlauben die Aufbringung dünner Schichten in homogener, definierter Zusammensetzung unter vergleichsweise niedrigen Prozeßkosten gegenüber anderen Beschichtungsverfahren wie beispielsweise Laserablation, CVD oder herkömmlichen Mixed Oxide Verfahren.

In den letzten Jahren fanden verstärkt Aktivitäten statt, die großflächige Beschichtung flexibler Metallsubstrate in einem Sol-Gel-Tauchverfahren zu ermöglichen.

Aufgrund der quasi zweidimensionalen Geometrie und dem Einfluß der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat kann es während des Schichtwachstums oder unter mechanischer Belastung Unterschiede im Spannungsabbau senkrecht zur Oberfläche geben, so daß die resultierenden physikalischen Eigenschaften von denen einer Bulkkeramik abweichen können.

Die Gefügecharakterisierung und Analyse des Phasenbestandes von PZT-Dünnschichten ist unerlässlich für das Verständnis ihrer piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften.

Die Herstellungsparameter, der Gefügebau und die resultierenden elektrischen Eigenschaften dünner PZT-Schichten, die auf elektrodierten Siliziumwafern abgeschieden worden sind, sind bereits eingehend untersucht worden ([Rea94a], [Gri95b]). PZT-Schichten auf elektrodierten Aluminiumoxidsubstraten, die

nach einem am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung entwickeltem Sol-Gel-Prozess [Spo95] hergestellt wurden, sind ebenfalls ausführlich analysiert worden [Wah98].

Das Kristallisationsverhalten auf metallischen Substraten wurde bislang kaum untersucht. Erste Ergebnisse finden sich in den Arbeiten von Miyazawa und Wahl ([Miy94], [Wah98]). Metallische Substrate bieten jedoch aufgrund ihrer Verformbarkeit und Flexibilität interessante Anwendungsmöglichkeiten, speziell in der Mikrosensorik. Außerdem könnte man auf eine Elektrodierung des Substrates verzichten, was zur Senkung der Prozeßkosten führt.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Gefügebrau von PZT-Schichtsystemen auf Blechen einer temperatur- und säurebeständigen Chrom-Nickel-Legierung mit ihren ferroelektrischen Eigenschaften zu korrelieren. Dazu wurden Schichtsysteme charakterisiert, die im konventionellem Ofen mehrstufige Sinterprogramme erfahren haben.

Ein besonderes Interesse galt der Untersuchung der Grenzfläche zwischen keramischer Schicht und Substrat, die, möglicherweise durch Diffusion von Substratmaterial in die PZT-Keramik und Ausbildung einer Zwischenschicht, die resultierenden elektrischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen kann.

Des weiteren wird der Einfluß von Dotierungen auf das Gefüge und die elektrischen Eigenschaften untersucht. Hierbei wurde exemplarisch Nd-Dotierung ausgewählt, die höhere Dielektrizitätskonstante, geringere Koerzitivfeldstärke, eine Modifizierung der Gitterverzerrung, Homogenisierung des Gefüges und eine höhere Dichte bewirken soll ([Tan92], [Car94], [Gar99], [Sha99] [Maj01]).

In früheren Arbeiten von Wahl, Merklein und Seifert ([Wah98], [Sei96], [Mer94]) wurden abhängig vom verwendeten Sinterprogramm Fluktuationen in der Zusammensetzung der Schichten beobachtet. Aus der Untersuchung von Bulkkeramiken war bekannt, daß an der morphotropen Phasengrenze zwischen rhomboedrischer und tetragonaler Modifikation bei einem Zirkoniumgehalt von $x = 0,53$ die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von PZT ihr Optimum erreichen [Jaf71].

Es lag darum nahe, den Einfluß dieser Fluktuationen auf den Phasenbestand innerhalb der Schichten und ihre resultierenden ferroelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet darum die Untersuchung der lokalen chemischen Zusammensetzung und gezielte Gefüge- und Phasenanalyse im Nanometermaßstab.

Die lokale chemische Zusammensetzung innerhalb der Schichten wurde dabei systematisch mit der auftretenden Gitterverzerrung und der Kristallitgröße in Beziehung gesetzt. Ziel war das Studium des Einflusses lokaler Spannungen, die zum einen von den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von PZT-Schicht und Metallsubstrat herrühren, zum anderen treten im Gefüge an den Kristallitgrenzen Spannungen auf, die maßgeblich die Gitterverzerrung im PZT-Kristalliten beeinflussen.

2 Kenntnisstand

2.1 Kristallstruktur

Perowskite bilden die wichtigste Gruppe ferroelektrischer Materialien. Die kubische Perowskitstruktur beschreibt u. a. ternäre Oxide der Form $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$. Die zweiwertigen A-Atome liegen auf den Eckpunkten der kubischen Elementarzelle und das vierwertige B-Atom in ihrem Zentrum. Die Sauerstoffatome befinden sich in der Mitte der Begrenzungsflächen (Abbildung 2.1.1). Die Ionenradien der beteiligten Atome müssen innerhalb der Toleranzen der „Goldschmidtschen Regel“ (Gleichung 2.1.1) liegen.

$$R_A + R_O = t \cdot \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad \text{Gleichung 2.1.1}$$

Der Toleranzfaktor t bewegt sich zwischen 0,75 und 1. Außerhalb des Toleranzbereiches findet keine Perowskitbildung statt.

$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) kristallisiert oberhalb der Curietemperatur in der kubischen Perowskitstruktur. Die Bleiatome besetzen die A-Plätze, im Zentrum der Elementarzelle liegt ein Zirkonium-, bzw. Titanion.

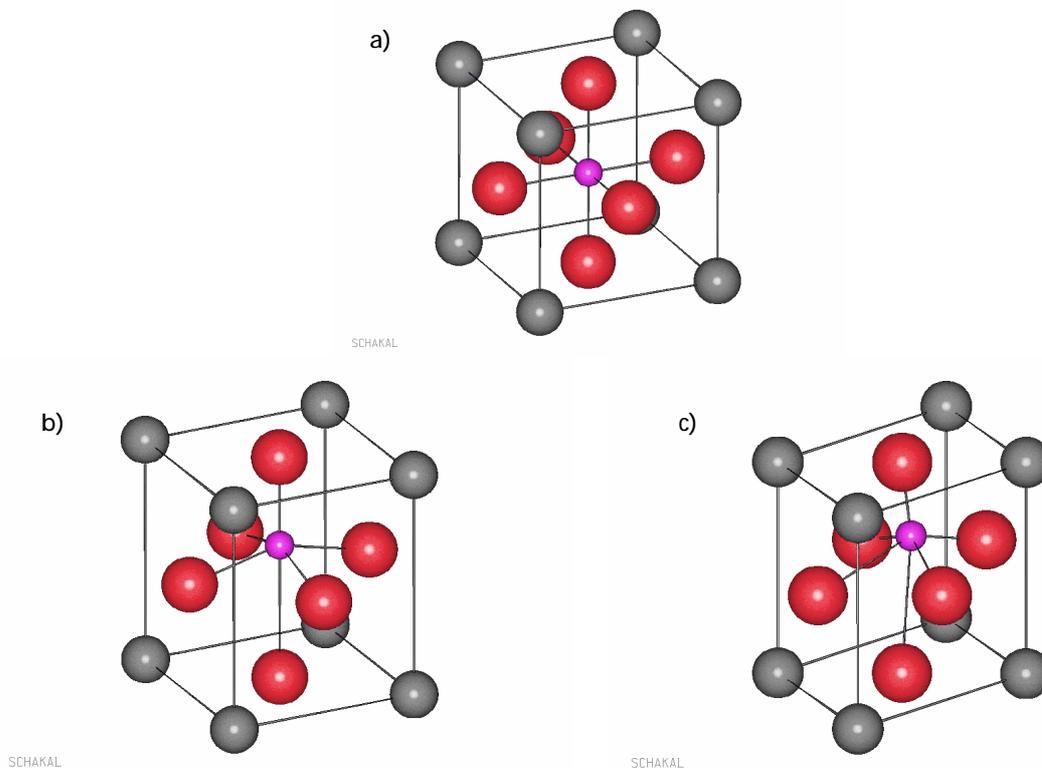


Abbildung 2.1.1 a) Skizze der kubischen Perowskitstruktur
 b) tetragonal verzernte Elementarzelle
 c) rhomboedrisch verzernte Elementarzelle
 Durch Delokalisierung der Sauerstoff- und Ti- oder Zr-Ionen in [001],
 bzw. [111]-Richtung ergibt sich ein permanentes elektrisches Dipolmoment

In Abbildung 2.1.2 ist das Phasendiagramm von PZT in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ti-Gehalt dargestellt: Unterhalb der vom Zirkonium:Titan-Verhältnis abhängigen Curietemperatur liegt PZT in tetragonal, orthorhombisch oder rhomboedrisch verzerrter Form vor und zeigt ferroelektrische, bzw. antiferroelektrische Eigenschaften.

In c -Richtung bzw. in Richtung der Raumdiagonalen kommt es beim Phasenübergang zu einer Verschiebung der Blei- und Titan-, bzw. Zirkoniumionen relativ zu den Sauerstoffionen und damit zu einem permanenten elektrischen Dipolmoment der Elementarzelle [Dam01].

Bei einem Zirkoniumanteil von $x=0,53$ an der morphotropen Phasengrenze liegen nebeneinander die rhomboedrische und tetragonale Phase F_R und F_T vor. Nahe reinem Bleizirkonat existiert bis zu einem Titan-gehalt von 7 Mol % bei Raumtemperatur die antiferroelektrische orthorhombische Phase [Jaf71].

Mit steigendem Titangehalt erhöht sich die rhomboedrische Verzerrung geringfügig (s. Abbildung 2.1.3). Die Gitterkonstante a verringert sich. Jenseits der morphotropen Phasengrenze unter tetragonaler Verzerrung sinkt der Wert des Gitterparameters a weiter ab. Die Ausdehnung der Elementarzelle in c -Richtung steigt mit zunehmendem Titangehalt an und führt zu einer stärkeren tetragonalen Verzerrung.

Neuere Arbeiten legen eine Modifikation des Phasendiagramms nahe. Speziell bei geringen Temperaturen bis 50 K existiert bei einem Titangehalt nahe 47 mol% eine monokline Zwischenphase, deren Gitterparameter die Verbindung zwischen rhomboedrischer und tetragonaler Verzerrung bilden [Noh00].

Für dünne Schichten wurde eine generell geringeres c/a -Verhältnis und eine rhomboedrische Verzerrung nahe 0° festgestellt [Kle92].

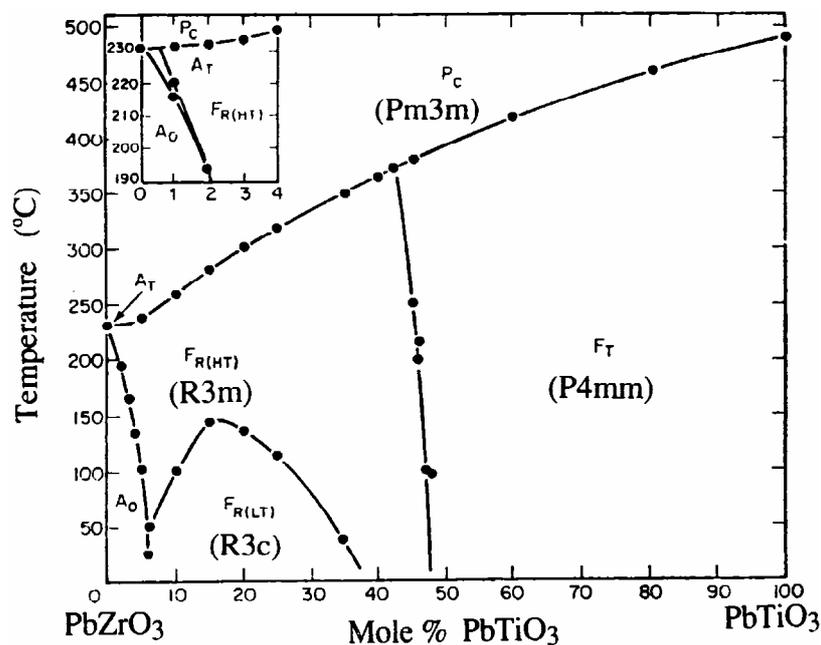
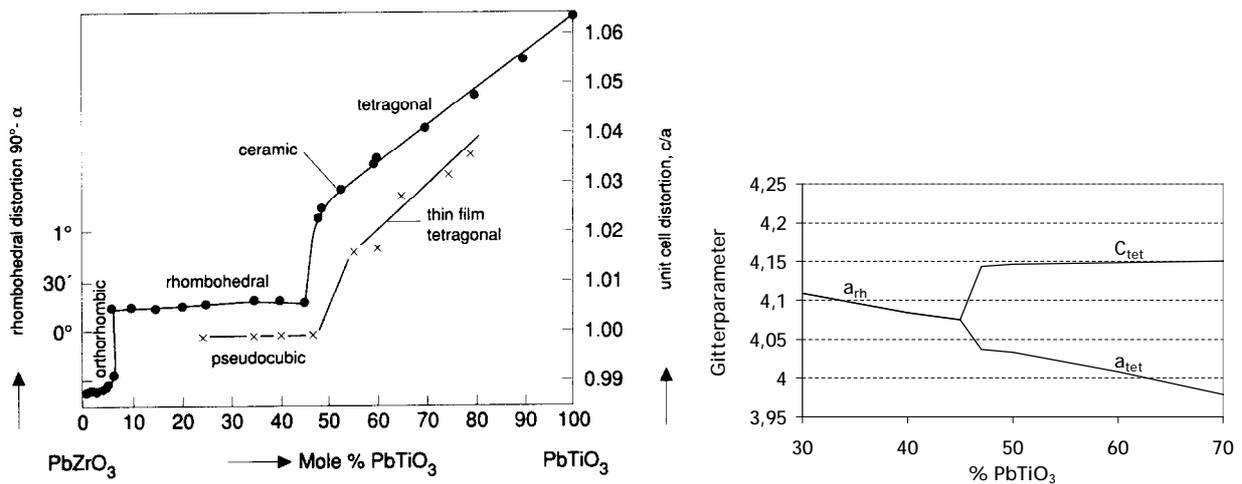


Abbildung 2.1.2 Phasendiagramm des Mischkristallsystems $\text{PbZrO}_3 / \text{PbTiO}_3$ (nach [Jaf71])

- A_0 : Antiferroelektrisch, orthorhombisch.
- $F_{R(LT)}$: Ferroelektrisch, rhomboedrisch, Tieftemperaturphase.
- $F_{R(HT)}$: Ferroelektrisch, rhomboedrisch, Hochtemperaturphase.
- F_T : Ferroelektrisch, tetragonal.
- P_c : Paraelektrisch, kubisch.



Abbildungung 2.1.3 Einfluß des Titangehaltes auf die Gitterparameter für PZT-Bulkkeramiken (-.-) und dünne PZT-Schichten (-x-). (nach [Kle92], [Fus67] und [Jaf71])

2.1.1 PZT in der kubischen Pyrochlorphase

Bei der Herstellung von PZT-Keramiken über einen Sol-Gel-Prozeß ist nach der Pyrolyse die Bildung einer metastabilen Pyrochlorphase zu beobachten. Erst bei höheren Temperaturen entsteht die Perowskitphase ([Mer98], [Kwo92]).

Die ideale Pyrochlorstruktur hat die chemische Zusammensetzung $A_2B_2O_7$. Die A- und B-Atome sind auf den Positionen eines kubisch flächenzentrierten Grundgitters alternierend entlang der [110]-Richtungen angeordnet. Die Sauerstoffatome sind so um die A- und B-Atome positioniert, daß sie das B-Gerüst stabilisieren, welches strukturbestimmend wirkt. So führen auch A- und sauerstoffarme Stöchiometrien der Form $A_{2-y}B_2O_{7-x}$ zu stabilen Pyrochlorokristallen [Maj95].

Von PZT existiert darum eine metastabile Pyrochlorphase, die durch Sauerstoffstellen eine Stöchiometrie nahe $A_2B_2O_6$ besitzt [Lev98]. Die Bleiatome befinden sich auf den A-Plätzen, Zirkonium, bzw. Titan auf den B-Plätzen. Der Pyrochlorphase ist es möglich in einem Umfang Bleifehlstellen zu tolerieren, der bei PZT in der Perowskitphase nicht möglich wäre. Dort wird von einem Toleranzbereich von lediglich 1-2 Atomprozent gesprochen [Bur94].

Es gibt Arbeiten, die die Möglichkeit einer metastabilen Fluoritphase diskutieren, die der Umwandlung zur Perowskitphase voraus geht ([Lef96], [Pol00], [Nor03]). Im Falle der Fluoritphase wird kein Unterschied in der Besetzung der A- und B-Plätze gemacht. Bei der sauerstoffdefizitären Fluoritphase sind die Blei, Zirkonium und Titanatome statistisch auf den Positionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters verteilt, in dem sechs Sauerstoffatome (acht im Falle einer idealen Fluoritstruktur) angeordnet sind.

Das Unterscheidungskriterium besteht im Streuverhalten der Elementarzelle. Die Höhe der Intensität des (222)-Reflex im Beugungsdiagramm der Pyrochlorphase ist für die Fluoritphase innerhalb des entsprechenden (111)-Reflexes abgeschwächt.

2.2 Kristallisation

Die Temperatur, bei der die Kristallisation in die Pyrochlor- bzw. Perowskitphase einsetzt ist stark vom Zr:Ti-Verhältnis abhängig. Umfangreiche Untersuchungen sind an PZT-Pulverpräparaten durchgeführt worden, die über einem Sol-Gel-Prozeß hergestellt wurden [Mer98] (Abbildung 2.2.1).

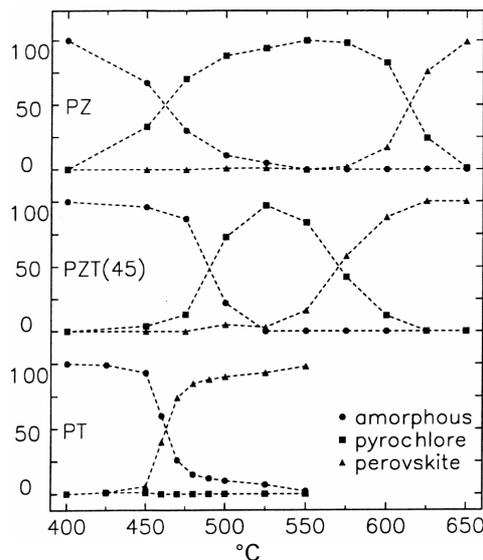


Abbildung 2.2.1 Phasenverteilung in Pulverpräparaten von PbTiO_3 (PT) nach PbZrO_3 (PZ) über $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ nach drei Stunden Sinterung bei verschiedenen Temperaturen [Mer98]. Die Proben wurden über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt.

Bei reinem Bleititanat bildet sich die Perowskitphase bereits ab 460 °C. Je höher der Zirkoniumanteil, um so eher kristallisiert PZT in der Pyrochlorphase und die Umwandlung in die Perowskitphase findet bei immer höheren Temperaturen statt. Bei Temperaturen um 650 °C ist die Keimbildung von Perowskit in Ti-reichen Solen höher als in Zr-reichen [Kwo93].

Bei schnellen Heizraten von 100 K/min. wird insbesondere bei hohen Temperaturen ein Überspringen der Pyrochlorphase beobachtet. Die Perowskitbildung setzt direkt in der amorphen Phase ein, selbst bei Zr:Ti-Verhältnissen von 53:47. Außerdem wird eine Erhöhung Keimbildungsrate bei höheren Temperaturen beobachtet [Man95]. Die Bildung der Pyrochlorphase läßt sich umgehen, wenn die Sinterung in reduzierender Atmosphäre stattfindet [Bur94]. Sie wird insbesondere dann vermieden, wenn die *Precursor*-Lösung frei von Inhomogenitäten ist [Kum98].

2.2.1 Einfluß des Bleigehaltes

Da der Dampfdruck von Blei und Bleioxid auch für niedrige Temperaturen vergleichsweise hoch ist (Tabelle 2.2.1), kommt es während der Sinterung zu einem Bleiverlust in den PZT-Keramiken. Durch das hohe Oberflächen zu Volumenverhältnis bei dünnen Schichten fällt dort der während der Sinterung auftretende Bleiverlust besonders hoch aus.

Eine Folge davon ist die unvollständige Kristallisation der Perowskitphase, da die Abnahme des Bleigehaltes bis zu 25 % betragen kann [Car91], ohne daß die Ausbildung der Pyrochlorphase beeinträchtigt wird. Für die Perowskitphase wird bei einem Zirkonium zu Titan Verhältnis von 60/40 eine maximal mögliche Abweichung im Bleigehalt von 1,6 % angegeben, bei zirkoniumärmeren Zusammensetzungen, z. B. $Zr/Ti = 50/50$ findet sich eine tolerierbare Abweichung von 2,5 % [Hol73].

Tabelle 2.2.1 Abhängigkeit des Dampfdruckes von Blei und Bleioxid von der Temperatur [Gme71]

Temperatur in °C	400	500	600	700
Dampfdruck Pb in Pa	$91 \cdot 10^{-7}$	$10,9 \cdot 10^{-4}$	$4,33 \cdot 10^{-2}$	0,81
Dampfdruck PbO in Pa	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,36

Zu hoher oder zu niedriger Bleigehalt, sowie die Bildung höheren Oxidationsstufen des Bleis und damit die Anwesenheit von Pb^{4+} -Kationen begünstigen die Bildung der unerwünschten Pyrochlorphase [Car91] und verzögert die Perowskitbildung [Bur94].

Durch schnelle Heizraten kann der Bleiverlust vermindert werden [Gri95a,b]. Außerdem kann dem Ausgangssol ein geeigneter Bleiüberschuß zugefügt werden, daß im Endprodukt die gewünschte Stöchiometrie erreicht wird.

Bei sehr viel höherer Prozeßtemperatur ab 1100°C kann es an der morphotropen Phasengrenze zu einem höheren rhomboedrischen Anteil kommen, da sich TiO_2 verstärkt in PbO lösen kann und nicht mehr für die Kristallisation zur Verfügung steht [Kag95]. Bei den hier verwendeten Prozeßtemperaturen von maximal 600°C sind solche Einflüsse auf das Phasengemisch nicht bekannt.

Im Zusammenhang mit der Umwandlung einer Pyrochlor- bzw. Fluoritstruktur in die Perowskitstruktur wird die Möglichkeit diskutiert, das Pb^{4+} -Ionen auf die Plätze der Ti^{4+} , bzw. Zr^{4+} -Ionen gehen könnten und somit eine stabile Perowskitstruktur bilden, die keine überschüssigen PbO-Anteil mehr besitzt [Pol00]. Es wurden jedoch nur Pulver bis zu einem Bleiüberschuß von 10% untersucht. Laut den Autoren fand bei höheren Bleiüberschüssen neben Perowskitbildung auch die Bildung einer Fluoritphase statt. Mit steigendem Titan-gehalt setzte die Perowskitbildung bei niedrigeren Temperaturen ein. Ein höherer Bleigehalt verschiebt sie wiederum zu höheren Temperaturen. Es wird eine höhere tetragonale Verzerrung bei steigendem Bleiüberschuß gefunden.

2.2.2 Fluktuationen im Zr/Ti-Verhältnis aufgrund unterschiedlicher Kristallisationstemperaturen

Es ist bekannt, daß nicht nur die Bildung der Perowskitphase sondern auch die Bildung der Pyrochlorphase in titanreichen PZT-Keramiken bei geringeren Temperaturen einsetzt [Mer98].

Wilkinson findet für $PbTiO_3$ eine Temperatur von 390°C und für $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ 500°C [Wil94]. Je niedriger die Kristallisationstemperatur ist, um so höher ist die Keimbildungsrate. Die Wachstumsrate hingegen steigt mit der Temperatur.

Bei einer nominellen Zusammensetzung von $PbZr_{0,55}Ti_{0,45}O_3$ beginnt nach Kwok bei einer Temperatur von 525°C die Perowskitphase aus der Pyrochlorphase zu kristallisieren. Das Maximum der Keimbildungsrate in

Abhängigkeit von der Haltezeit setzt bei Erhöhung der Sintertemperaturen auf 575°C zusehends früher ein und steigt dabei um eine Größenordnung [Kwo94].

Amanuma untersuchte PZT-Schichten auf elektrodierten Siliziumwafern, die mehrstufige Sinterprogramme durchlaufen haben [Ama94]: Im ersten Prozeß wurden die Filme nach dem Auftrag bei 250°C, im zweiten Prozeß bei 400°C pyrolysiert und anschließend bei 600 °C kristallisiert. Es kommt in beiden Filmen zu einem Anstieg des Zr/Ti-Verhältnisses in Richtung Oberfläche. Die Perowskitkristallisation setzt mit titanreichem PZT an der Grenzfläche zur darunter liegenden Schicht ein.

Impey et al untersuchten PZT 30/70 Sol-Gel-Mehrfachschichten auf platinieren Siliziumwafern [Imp98]. Jede Schicht wurde bei 510 °C auf einer Heizplatte gesintert. Die einzelnen Lagen sind um 100 nm hoch und dicht. An der Basis einer jeden Lage kristallisiert dabei zunächst titanreiches PZT und die Kristallisation erfolgt in Richtung Oberfläche mit abnehmendem Titangehalt.

Die Heizrate hat einen großen Einfluß auf die Kristallisationstemperatur [Hu93]. Bei 10K/min beginnt in amorphen PZT 50/50 die Bildung der Pyrochlorphase bei 470 °C, die der Perowskitphase bei 600°C. Werden die Schichten mit 100K/sec aufgeheizt, sinken die Kristallisationstemperaturen auf 340°C bzw. 415 °C. Die Vollständigkeit der Umwandlung in die Perowskitphase hängt ebenfalls signifikant von den verwendeten Heizraten ab. Bei schnellen Heizraten auf Temperaturen um 600°C ist sogar ein Überspringen der Pyrochlorbildungphase möglich.

Die Entstehung der Keime, sowie die Anlagerung weiterer Atome erfolgt durch zufällige thermische Fluktuationen der Atome, so daß die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate und des Kristallitwachstums einer Boltzmannstatistik folgt mit E_n und E_u als zugehörige Aktivierungsenergien.

$$u = u_0 \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}} \quad , \quad n = n_0 \cdot e^{-\frac{E_n}{RT}} \quad \text{Gleichung 2.2.1}$$

Die Literaturangaben zur Aktivierungsenergie von Keimbildung und Wachstum der kristallinen Phasen sind möglicherweise aufgrund der Schwierigkeit, einen einheitlichen Kristallisationsmechanismus zugrunde zu legen [Lef96], eher widersprüchlich.

Eine Übersicht der in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien für unterschiedliche Zr:Ti-Verhältnisse und Bleigehalte ist in Tabelle 2.2.2 gegeben. Wird nur ein Wert angegeben, so bezieht er sich auf scheinbare Aktivierungsenergien die unter der Annahme einer gleich hohen Aktivierungsenergie für Keimbildung und Wachstum E_n und E_u bestimmt werden.

Wird jede Veröffentlichung gesondert betrachtet, ergibt sich eine höhere Aktivierungsenergie für die Bildung zirkoniumreicheren PZTs aus der Pyrochlorphase.

Die Änderung im Zr/Ti-Verhältnis kann also während des Kristallisationsprozesses stattfinden, indem sich bei niedrigen Temperaturen titanreiche Kristallisationskeime bilden, deren Wachstum durch Diffusion von Titan aus dem umgebenden Material an die Kristallisationsfront vonstatten geht. Der Zirkoniumgehalt der Umgebung steigt an. Erhöht sich die Temperatur auf die für diese zirkoniumreicheren Bereiche erforderliche Kristallisationstemperatur, kann die Kristallisation fortschreiten. Ein Modell, was diesen Mechanismus qualitativ beschreibt, ist von Wahl [Wah98] für die Perowskitkristallisation entwickelt worden.

Tabelle 2.2.2 Aktivierungsenergien für Keimbildung und Wachstum von PZT-Kristalliten in der Pyrochlor- und Perowskitphase

Referenz	Zr/Ti	Pb-Überschuß	Aktivierungsenergie [kJ/mol] amorph -> Pyrochlorphase		Aktivierungsenergie [kJ/mol] Pyrochlor -> Perowskitphase	
			Keimbildung	Wachstum	Keimbildung	Wachstum
[Mer98]	30/70	0			250	
[Mer98]	35/65	0	550	280	330	260
[Mer98]	45/55	-15%	500		300	
[Mer98]	45/55	0	500	280	300	
[Mer98]	45/55	15%	410		300	
[Mer98]	53/47	0	500		305	
[Kwo92]	53/47	10%			441	112
[Pen92]	60/40	0	182	48	286	83
[Pen92]	80/20	0	193	52	296	76

Merkle et al [Mer98] stellen fest, daß bei einem relativen Titangehalt von 80-100 Atom% gegenüber dem Zirkoniumgehalt die Bildung der Pyrochlorphase unterdrückt wird (s. Abbildung 2.2.1). Die Aktivierungsenergien für die direkte Bildung der Perowskitphase liegen in Bleititanatsolen bei 340 kJ/mol und in Solen mit 20 % Zirkoniumgehalt bei 360 kJ/mol.

Die Aktivierungsenergien für die Kristallisation in die Pyrochlorphase liegen damit in titanreichen Proben über denen der Perowskitphase und in zirkoniumreichen darunter, was mit der Unterdrückung der Bildung der Pyrochlorphase in stark titanhaltigen Proben korreliert.

Die Reaktionsenthalpie bei der Perowskitbildung aus der amorphen Phase sinkt mit dem Titangehalt. Die Werte liegen zwischen -5 kJ/mol bei einem Zr:Ti-Verhältnis von 53:47 und -20 kJ/mol für Zr:Ti=0:100.

Bei den geringen Temperaturen unter denen sich in Sol-Gel-Schichten die Pyrochlorphase zu bilden beginnt, ist die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Platzwechselfrequenz [Kit96] der Atome nicht hoch genug, um bereits die höher geordnete Perowskitstruktur auszubilden, trotz des Umstandes, daß hierfür laut Merkle et al eine geringere Aktivierungsenergie erforderlich ist.

Die Aktivierungsenergie für die Bildung der Perowskit- aus der Pyrochlorphase bleibt von 0% bis 35% Titangehalt in der Nähe von 300 kJ/mol und sinkt zu höheren Titangehalten hin ab. Die Aktivierungsenergie für die Bildung der Pyrochlorphase zwischen 45% und 65% Titangehalt liegt bei 500 kJ/mol.

Für ein Zr:Ti-Verhältnis von 35:65 werden die Aktivierungsenergien für Keimbildung und Wachstum E_n und E_u gesondert bestimmt. Die Pyrochlorphase besitzt Aktivierungsenergien von $E_n=550$ kJ/mol und $E_u=280$ kJ/mol mit Vorfaktoren von $n_0=1,33 \cdot 10^{34} 1/(m^3sec)$ und $u_0=1,7 \cdot 10^{17} nm/sec$. Für die Perowskitphase werden Aktivierungsenergien von $E_a=330$ kJ/mol und $E_g=260$ kJ/mol und Vorfaktoren von $n_0=7,4 \cdot 10^{11} 1/(m^3sec)$ und $u_0=6,7 \cdot 10^{15} nm/sec$ angegeben [Mer98].

2.3 Ferroelektrische Eigenschaften

Ferroelektrische Materialien zeichnen sich dadurch aus, daß beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur ein Phasenübergang stattfindet, bei dem sich die Ladungsschwerpunkte der Ionen in der Elementarzelle gegeneinander verschieben und ein permanentes elektrisches Dipolmoment entsteht.

Voraussetzung hierfür ist eine Kristallstruktur, die einer Kristallklasse ohne Symmetriezentrum mit einer polaren Achse angehört.

Der Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Dielektrischen Verschiebung in einem Medium nach anlegen eines äußeren Feldes E_0 für eine Richtung lautet:

$$P = \varepsilon_0 \chi E = \chi \cdot (\varepsilon_0 E_0 - N_{\text{Dep}} \cdot P) \quad \text{Gleichung 2.3.1}$$

ε_0 bezeichnet die Dielektrizitätskonstante, χ die dielektrische Suszeptibilität und N_{Dep} den Depolarisationsfaktor, der die Stärke des durch die Polarisation hervorgerufenen Feldes entgegengesetzt der Richtung des äußeren Feldes beschreibt (s. Abbildung 2.3.1). Er ist normalerweise stark richtungsabhängig außer in isotropen Medien oder kubischen Kristallen.

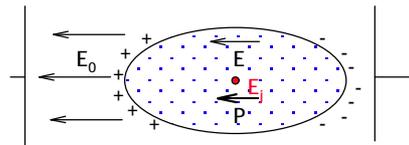


Abbildung 2.3.1 Skizze des Zusammenhangs zwischen dem äußeren Feld, der Polarisation in einem anisotropen Medium und dem resultierendem makroskopischem Feld E .

Das lokale Feld am Ort eines bestimmten Atoms j in der Gitterstruktur wird sowohl vom makroskopisch vorhandenen Feld, als auch von den Feldern der ihn umgebenden Dipole beeinflusst. Es ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$E_j = E + \frac{P}{3\varepsilon_0}. \quad \text{Gleichung 2.3.2}$$

Analog zum Ferromagnetismus sind die Dipole in Ferroelektrika nicht statistisch verteilt, sondern bereichsweise parallel, so daß sich die resultierende Polarisation erst makroskopisch kompensiert.

Die Polarisationsrichtung dieser Domänen kann mit Anlegen eines äußeren Feldes ausgerichtet und die makroskopisch meßbare Polarisation maximiert werden. Die Polung der Keramik erfolgt üblicherweise bei Temperaturen etwas unterhalb der Übergangstemperatur und Feldstärken, die um ein Vielfaches höher als die Koerzitivfeldstärke E_c liegen.

Die Polarisation aufgetragen über die von außen angelegte Feldstärke beschreibt eine Hysteresekurve (Abbildung 2.3.2a)). Nach Abschalten des äußeren Feldes bleibt eine bestimmte Polarisation (remanente Polarisation P_R) erhalten. Die Umkehrung der Polarisationsrichtung auf makroskopischer Ebene erfolgt erst ab einer bestimmten Feldstärke (Koerzitivfeldstärke E_c).

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich in der Abhängigkeit der mechanischen Deformation vom angelegten elektrischen Feld (Abbildung 2.3.2b)). Nachdem sich das Material aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften mit Erhöhung des elektrischen Feldes ausgedehnt hat, bleibt nach Abschalten des Feldes noch eine

remanente Dehnung vorhanden, die erst durch Anlegen eines entgegengesetzt gerichteten Feldes kompensiert werden kann.

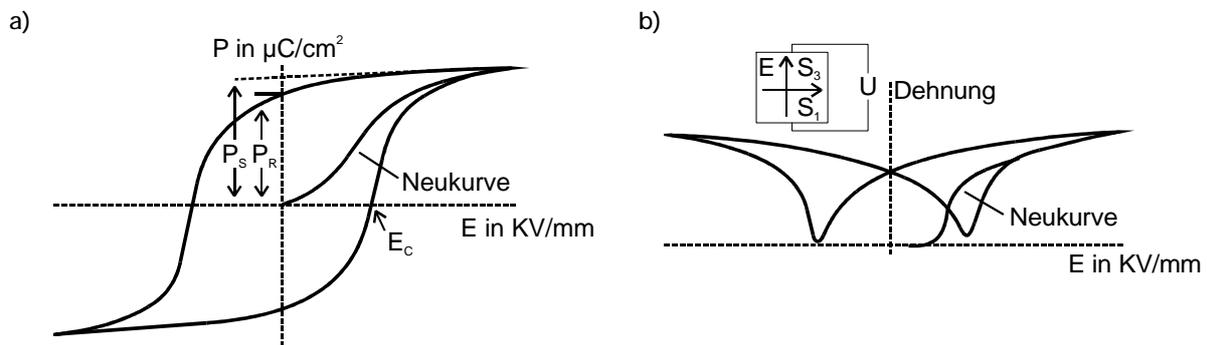


Abbildung 2.3.2 Typischer Verlauf von Polarisation und mechanischer Dehnung in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke in ferroelektrischen Materialien.

Die Ausrichtung nach dem äußeren Feld erfolgt durch Umklappprozesse innerhalb der Domänen und dem Anwachsen günstig orientierter Bereiche durch Verschiebung der Domänenwände (Abbildung 2.3.3). Die erforderliche Energie für den Umklappvorgang und die Beweglichkeit der Domänenwände ist von makroskopischen Störungen im Gefüge abhängig wie Ausmaß, Art und Anteil der Korngrenzen, sowie der Porosität. Eine weitere Beeinflussung ist durch mikroskopischen Störungen wie Gitterbaufehler und eingebrachte Fremdatome gegeben [Ran98].

Ferroelektrika besitzen oft sehr hohe, stark temperaturabhängige Werte der dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten, besonders in der Nähe der Übergangstemperatur und in Bereichen starker Gitterverzerrung.

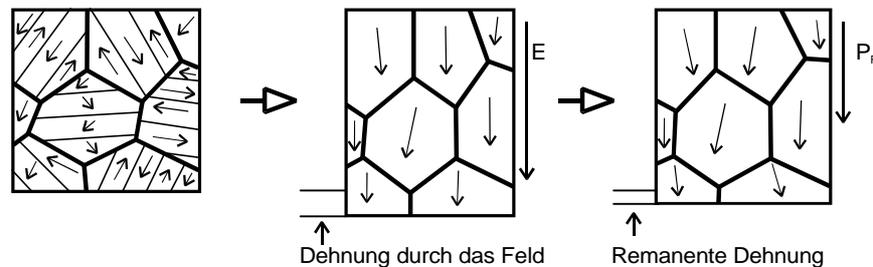


Abbildung 2.3.3 Veranschaulichung der Ausrichtung der einzelnen Domänen in einem ferroelektrischen Kristall nach Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, sowie der verbleibenden Polarisation und resultierenden remanenten Dehnung nach Abschalten des Feldes.

In der Nähe der morphotropen Phasengrenze ($x=53$), an der die tetragonale und rhomboedrische Modifikation koexistieren, weisen viele physikalische Parameter Extremwerte auf. Beispielsweise wird die Dielektrizitätskonstante maximal [Jaf71]. Die guten piezoelektrischen Eigenschaften sind auf die hohe Anzahl von möglichen Polarisationsrichtungen zurückzuführen, die die gleichgerichtete Ausrichtung einzelner Kristallite untereinander erleichtern ([Ran98], [Dam01]).

Der Zusammenhang zwischen angelegtem Feld E , Polarisation P , dielektrischer Verschiebung D , dielektrischer Suszeptibilität χ und der dielektrischen Konstante ϵ ist durch Gleichung 2.3.3 gegeben.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 E + P}{\varepsilon_0 E} = \frac{D}{E} = 1 + \chi = \varepsilon_{\text{Re}} + i\varepsilon_{\text{Im}} \quad \text{Gleichung 2.3.3}$$

Sie besteht aus einem Real- und einem Imaginärteil, dessen Tangens üblicherweise als Dielektrischer Verlust bezeichnet wird. Da in einem Dielektrikum nach Anlegen einer elektrischen Wechselfeldes, die Dipole üblicherweise mit einer gewissen Verzögerung reagieren, ergibt sich eine Phasenverschiebung zwischen anregender und im Dielektrikum resultierender elektromagnetischer Welle.

$$E = E_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad D = D_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}, \quad \tan \delta = \frac{\varepsilon_{\text{Im}}}{\varepsilon_{\text{Re}}} \quad \text{Gleichung 2.3.4}$$

Aus diesem Grunde ist die Dielektrizitätskonstante auch frequenzabhängig. Diese Abhängigkeit ist um so stärker, je schwieriger es für die Dipole ist, sich gleich auszurichten. Starke lokale Felder von Inhomogenitäten können hierfür die Ursache sein, ebenso die Nähe von Domänenwänden und Kristallitgrenzen, hinter denen andere Feldvorzugsrichtungen existieren, die das lokale Feld um das Atom herum stören und so die Schwingung dämpfen können.

Im Falle dünner Schichten können die gemessenen Dielektrizitätskonstanten erheblich von den Werten für Bulkkeramiken abweichen. Durch Reaktionen an der Grenzfläche zum Substrat oder Diffusion von Substratmaterial in die Schicht kann es zur Ausbildung von Zwischenschichten mit anderer Dielektrizitätskonstante kommen ([Dan91], [Sum98]). Die Schicht kann wie zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren der Kapazitäten C_1 und C_2 mit den Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 behandelt werden, deren Plattenabstand d_1 und d_2 beträgt. Die resultierende Kapazität und Dielektrizitätskonstante läßt sich nach Gleichung 2.3.5 berechnen.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (d_1 + d_2)}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \quad \text{Gleichung 2.3.5}$$

2.3.1 Einfluß von Dotierungen

Für manche technische Anwendungen ist es wichtig, daß die Ferroelektrika eine möglichst steile und schmale Hysterese mit hoher remanenter Polarisation und geringer Koerzitivfeldstärke zeigen. Durch Einbringen von Dotierungen könne die elektrischen Eigenschaften von PZT modifiziert werden. Durch Platzierung von Akzeptoren wie z. B. Fe^{3+} und Sc^{3+} auf die Zr^{4+} - bzw. Ti^{4+} -Plätze, steigt die Koerzitivfeldstärke.

Mit Donatoren dotiertes PZT zeigt eine höhere Dielektrizitätskonstante, geringere Curietemperatur und Koerzitivfeldstärke und rechteckige Hysteresekurven. Im Kristallgitter werden dabei entweder die Pb^{2+} -Ionen durch z.B. La^{3+} oder Nd^{3+} -Ionen ersetzt oder die Zr^{4+} - bzw. Ti^{4+} -Ionen durch z. B. Nb^{5+} .

Werden Mn, Cr oder Ni auf Zwischengitterplätzen eingebaut, sinkt die Dielektrizitätskonstante und die Koerzitivfeldstärke steigt an [Hey70]. Außerdem wird ein verringerte Tetragonalität beobachtet [Ouc66].

Niobdotierung unterdrückt die Keimbildung und das Kornwachstum der Perowskitphase gegenüber der Pyrochlorphase. Bei 2% Niobdotierung sind die elektrischen Eigenschaften optimal. Ein höherer Anteil an Nb verschlechtert die Qualität gegenüber undotierten Schichten ([Car91], [Kli95]).

Bei Neodymdotierung von PZT sinkt die Curietemperatur ab einem Neodymgehalt von 2 Mol% von 330 °C auf 290 °C [Tan92]. Garg findet die geringste Porosität, maximale Dichte und Bruchfestigkeit für

2 Mol% Nd. Die tetragonale Verzerrung und der Wert der Dielektrizitätskonstanten erreicht bei diesem Nd-Gehalt ihr Maximum [Gar99].

2.3.2 PZT-Schichten auf Metallsubstraten

Üblicherweise werden dünne PZT-Filme auf elektrodierten Siliziumwafern abgeschieden, da sie in integrierten Schaltkreisen Verwendung finden sollen. Die Struktur und die Eigenschaften solcher Filme sind eingehend untersucht worden. Die Abscheidung auf reinen Metallfolien ist erst in jüngster Zeit weiter verfolgt worden ([Cor05], [Ben03]). Da sich der Sol-Gel-Prozess gut für die Beschichtung auch nicht-planarer Objekte eignet, wurden unter anderem PZT beschichtete Metalldrähte untersucht [Sed92].

Für die Entwicklung von Kondensatoren werden die Effekte untersucht, die auftreten, wenn PZT direkt auf Ti- oder Ag-Bleichen abschieden wird. Die Abscheidung auf TiNi-Legierungen oder rostfreiem Stahl ermöglicht später Anwendungen als Vibrationsdämpfer im Niederfrequenzbereich, als Mikroaktuatoren [Jin05] oder als Ultraschallwandler bei Frequenzen von einigen 10 MHz [Zou01].

Ein großes Problem scheint die Diffusion von Cr- oder Ni-Ionen aus dem Metallsubstrat in die PZT-Schicht zu sein, die deren Polarisierbarkeit erheblich einschränkt und zu einer geringeren dielektrischen Konstante führt. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß keramischer Bufferlayer untersucht, die die Diffusion unterdrücken sollen.

Die Ausbildung einer Grenzschicht zwischen Substrat und PZT-Schicht soll längere Umklappzeiten für die Polarisationsrichtung innerhalb der Domänen zur Folge haben [Sur94]. Oftmals werden eine relativ geringe Dielektrizitätskonstante mit starker Frequenzabhängigkeit beobachtet, was auf diese Zwischenschicht zurückgeführt wird [Cze96]. Auf chromhaltigem Stahl bildet sich beim Sintern unter Temperaturen über 600°C an der Grenzfläche kristallines $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ [Koi98].

In ersten Veröffentlichung bezüglich PZT-Schichten auf Metallsubstraten, die in ihrer Herstellungsweise weitgehend den in dieser Arbeit untersuchten Schichtsystemen entsprechen [Sei96] wurde ein Absinken der Koerzitivfeldstärke mit steigender Schichtdicke bis zum Erreichen einer Sättigung beobachtet. Die reziproke Kapazität steigt linear mit der Schichtdicke an. Werden die Schichtsysteme bei Temperaturen über 600 °C nachgesintert, fällt die Steigung geringer aus und ein Offset in der linearen Abhängigkeit ist zu sehen. Beides sind Hinweise auf ausgeprägte Randschichteffekte. XRD-Messungen lassen jedoch keine eindeutigen Schlüsse bezüglich nichtferroelektrischer Nebenphasen, beispielsweise der Pyrochlorphase, zu. Die gemessenen Werte für die Koerzitivfeldstärke erreichen 10 V/ μm und die maximal erreichte Polarisation beträgt 35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Auch in der Nähe der Durchschlagspannung wird noch keine Sättigung der Polarisation erreicht.

Wird die Diffusion zwischen PZT-Schicht und Substrat durch Pufferschichten unterdrückt und relativ dicke Schichten untersucht, werden Grenzschichteffekte abgeschwächt. Andere Gruppen messen auf diese Weise an 20 μm dicken PZT-Schichten Koerzitivfeldstärken von 3,5 V/ μm , eine remanente Polarisation von 22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und eine maximale Polarisation von 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Li01].

3 Schichtherstellung

3.1 Beschichtungssole

Die PZT – Schichten werden über einen Sol – Gel – Prozeß [Spo95], bei dem man die Stöchiometrie gezielt variieren und relativ einfach Dotierungen einbringen kann, auf Metallsubstrate aufgebracht.

Die Methode zu Herstellung der Beschichtungssole beruht auf einem Verfahren, welches im Rahmen der Dissertation von Merklein [Mer94] entwickelt wurde:

Zirkon- und Titanalkoholate werden nach dem gewünschten Zr:Ti-Verhältnis gemischt und mit einem Äquivalent Acetylaceton komplexiert. Nach Verdünnung mit 1,3 Propandiol wird die Lösung mit einem Anteil Bleiacetat-Trihydrat versetzt, so daß die Zielstöchiometrie erreicht wird. Nach der Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile durch Destillation im Vakuum bei 80°C und eine anschließende weitere Verdünnung erhält man das Beschichtungssol mit gewünschtem Feststoffgehalt. Es ist möglich durch weitere Einengung der Vorstufe ein langzeitstabiles Pulver zu erhalten.

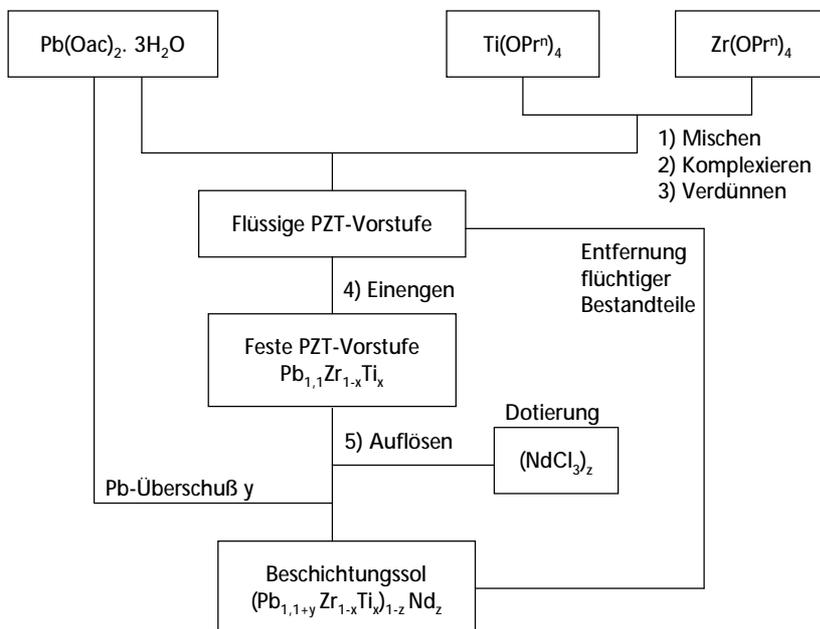


Abbildung 3.1.1 Flußdiagramm der Solherstellung

Die Beschichtungssole der in dieser Arbeit untersuchten Nd-dotierten Schichten wurden nach dem in Abbildung 3.1.1 dargestellten Verfahren hergestellt. Vorgefertigtes PZT-Pulver der Zusammensetzung $(\text{PbO})_{1,1}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_2$ und zusätzlich Bleiacetat um einen Bleiüberschuß von 25% zu erhalten, werden unter Erwärmung in einer Mischung aus 1,3 Propandiol, Triethanolamin und Wasser im Verhältnis 6:1:3 gelöst.

Vorab wird eine geeignete Menge NdCl_3 in das Lösemittelgemisch gegeben. Bei undotierten Schichten wird statt 1,3 Propandiol 1,3 Butandiol verwendet, der übrige Ablauf ist identisch.

Bei der Herstellung der Sole unter Variation des Zr:Ti-Verhältnisses wurde auf die Herstellung einer festen Zwischenstufe verzichtet.

3.2 Substrat

Als Substrat wurde die säure- und temperaturbeständige Chrom-Nickel-Legierung Hastelloy gewählt. Die genauen Anteile der Hauptbestandteile und Beimischungen sind in Tabelle 3.2.1 aufgeführt. Die Substrate sind 50 μm , 100 μm oder 200 μm dick und zwischen 10x10 cm^2 und 20x30 cm^2 groß. Wenn nicht anders angegeben fanden die Untersuchungen an Blechen von 200 μm Dicke statt.

Vor dem Beschichten werden die Bleche über nacht in Kirolin (Kiroff), einem kommerziell erhältlichen Reinigungsmittel im Ultraschallbad gereinigt. Unmittelbar vor dem Beschichtungsvorgang werden die Bleche bei 600 °C im vorgeheizten Ofen für 6 Minuten angelassen, um Reinigungsmittelrückstände und Adsorbatschichten, die durch die Lagerung an Luft entstanden sind zu beseitigen. Die Blechoberfläche verfärbt sich dabei bläulich oder gelblich, was ein Hinweis auf die Bildung dünner Oxidschichten ist. Normalerweise werden die PZT-Schichten direkt auf das bei 600°C temperaturbehandelte Blech (s. o.) abgeschieden, das auf der Oberfläche noch bis zu 2 μm tiefe Rillen aus dem Walzvorgang aufweist.

Tabelle 3.2.1 Chemische Zusammensetzung des Hastelloys C-276

		C	S	Si	P	V	Mn	Co	W	Fe	Mo	Cr	Ni
Z		6	16	14	15	23	25	27	74	26	42	24	28
u		12	32	28	31	51	55	59	184	56	96	52	59
Atom %	Min.								1,07	10,4	4,73	18,6	57,67
	Max.					0,47	1,2	2,8	1,6	11,8	8,33	21,13	62,20
Massen %	Min.								3,0	15,0	4,0	14,5	51,025
	Max.	0,01	0,01	0,08	0,03	0,35	1	2,5	4,5	17,0	7,0	16,5	55,025

3.3 Abscheidung dünner Filme

Wie in der Einleitung bereits erwähnt ist für die späteren Anwendungsmöglichkeiten eine PZT-Beschichtung zwischen 2 μm und 3 μm Höhe gewünscht.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, solch hohe Schichtdicken im Sol-Gel-Verfahren zu erreichen: Aufbringung der Sol-Gel-Schicht in einem Beschichtungsschritt und anschließendem Sintern oder sukzessive Erhöhung der Schichtdicke durch Aufbringung mehrerer Schichten.

Die Dicke der einzelnen Schichten hängt zunächst von der Naßfilmdicke ab, diese wiederum ist abhängig von der Viskosität des Soles, dem gewählten Beschichtungsverfahren und dem Feststoffgehalt des Soles.

Die Unterschiede bei Rakel-, Tauch- oder Schleuderbeschichtung und der Einfluß der Solparameter wie Viskosität und Feststoffgehalt sind bereits ausführlich in den Arbeiten von Merklein und Wahl herausgearbeitet worden [Wah98], [Mer94]. Schichten, die in einem Beschichtungsschritt und hoher Naßfilmstärke aufgebracht werden, neigen zu starker Rißbildung und zeigen hohe Porosität.

Die Bildung von unerwünschten Nebenphasen wie PbO oder Pyrochlor scheint durch unvollständige Kristallisation speziell bei dicken Schichtlagen und an der Grenzfläche zum Substrat begünstigt zu werden ([Bro95a], [Rea94a]).

Die Naßfilmdicke ist bei Rakelverfahren üblicherweise höher als bei Tauch- und Schleuderverfahren. Da bei Schleuderverfahren der Bereich homogener Schichtdicke jedoch begrenzt ist und nur spezielle Probengeometrien verwendbar sind, wurde für die Erzeugung von PZT-Filmen auf Metallsubstraten bis zu einer Gesamtschichtdicke von 2 bis 3 µm mehrfach Tauchbeschichtung gewählt.

Für Tauchsole werden üblicherweise ca. 200 ml Lösemittel auf 100 g Feststoff verwendet. Die Naßfilmdicke beträgt bei einer Ziehgeschwindigkeit von 5mm/min. ca. 5 µm. Direkt nach dem Auftrag werden die Filme ohne vorherige Trocknung im vorgeheizten Ofen bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Die Einzelschichtdicken nach dem Sintern liegen zwischen 350 und 500 nm. Effekte einer Temperung des gesamten Schichtverbundes sind ebenfalls untersucht worden.

Wenn nicht anders erwähnt, fanden die Untersuchungen an Vierfachsichten mit einer Dicke zwischen 1,5 und 2µm statt. Die Schwankung in der Schichtdicke kommt durch Unebenheit des Metallsubstrates (Walzriefen) zustande.

Im Zuge des Studiums der Grenzschicht zwischen PZT und Hastelloysubstrat wurden die Bleche in einem weiteren Sol-Gel-Verfahren [Her99] mit einer 100 nm dicken unterstöchiometrischen Sr-dotierten Lanthanmanganatelektrodierung ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, ULSM) versehen. Sie wird in vier Beschichtungsschritten im Tauchverfahren (Ziehgeschwindigkeit 6 cm/min) aufgebracht. Jede Schicht wird direkt nach dem Auftrag 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend für 15 Minuten unter 700 °C im vorgeheizten Ofen gesintert.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie kann das Gefüge und die Mikrostruktur der Schichten bis in den Subnanometerbereich charakterisiert werden. Zur Verwendung kam ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips der Baureihe CM12 mit integrierter Rastereinheit. Mit einer LaB_6 -Kathode wird ein weitgehend monoenergetischer Elektronenstrahl erzeugt.

Zur Bildaufnahme wurde eine CCD-Kamera der Firma Gatan verwendet. Die Nachbearbeitung und Vermessung der Bilder erfolgte mit der Software Digital Micrograph Version 2.5.1 Die Beugungsbilder wurden mit dem Zusatzmodul DiffPack ausgewertet.

Das Gitterebenaufklärungsvermögen des CM12 beträgt nominell 0,2 nm und die Punkt zu Punkt-Auflösung 0,24 nm. Das Auflösungsvermögen wird durch hohe Präparatdicke, Probendrift und externe Felder herabgesetzt.

Bei zu hoher Präparatdicke erhöht sich der Anteil mehrfach gestreuter Elektronen. Die ihnen zugeordnete Welle erhält eine zusätzliche Phasenverschiebung und der Streuuntergrund steigt an. Zusätzlich steigt der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen. Die Intensität des Elektronenstrahls verringert sich, die Belichtungszeit muß entsprechend heraufgesetzt werden und die Abbildung wird empfindlicher gegenüber mechanischen Störungen.

Gerade bei hohen Vergrößerungen macht sich der Einfluß des Astigmatismus innerhalb der Elektronenlinsen bemerkbar. Es ist möglich, ihn durch variable Zusatzfelder zu kompensieren. Kleinste Verunreinigungen des Linsensystems und der Blenden machen dies zum Teil unmöglich und die maximale Vergrößerung kann nicht ausgeschöpft werden.

4.1.1 Probenpräparation

Um elektronentransparent zu sein, müssen die zu untersuchenden Probenbereiche auf eine Dicke von 50 bis 200 nm gebracht werden. Der Durchmesser der Präparate ist durch die Probenhalterung im Mikroskop auf einen Durchmesser von 3 mm begrenzt.

Die Haftung der Schichten auf dem Metallsubstrat reicht nicht aus, um eine für PZT-beschichtete Al_2O_3 -Substrate entwickelte Präparationsmethode (s. [Wah98]) einzusetzen. Aus diesem Grund mußte eine neue Präparationsmethode entwickelt werden.

Die Metallsubstrate sind uneben und oft sphärisch verformt, so daß sie sich nicht plan aufeinander kleben lassen. Sägegrate und Schleifspuren sind wegen der hohen Verformbarkeit des Stahlbleches besonders

ausgeprägt. Aus dem gleichen Grund, insbesondere bei weiter fortgeschrittener Präparation, wenn das Präparat nur noch als flexible Folie von 100 µm Dicke vorliegt, bilden sich in der relativ starren PZT – Keramik leicht Risse und es kommt zu großflächigen Abplatzungen. Mechanisches Dimpeln und Behandlung mit Ultraschall führen zur Zerstörung der Schicht. Chemische Dünnungsverfahren kommen wegen der hohen Säurebeständigkeit des Substrats nicht in Frage.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Verfahren zur TEM–Querschnittspräparation von PZT–Schichten auf Metallsubstraten entwickelt worden, das der mechanischen Empfindlichkeit und Vibrationsanfälligkeit der Proben Rechnung trägt. Es stellt eine der wenigen Möglichkeiten dar, schlecht haftende Substrat–Schicht–Verbände unterschiedlicher Abtragsraten schonend für das TEM zu präparieren (Abbildung 4.1.1).

Die beschichteten Bleche werden zunächst mit einem Seitenschneider in ca. 0,7 – 1 cm² große Stücke geschnitten. Dabei platzt die Beschichtung an den Rändern großflächig ab, weil dort der Biegeradius zu klein wird. Die Rückseite der Bleche wird vorsichtig mit einer Kleinfräse von Beschichtungsrückständen befreit. Die Blechstücke werden in Kunstharz (Epoxy) eingebettet und in knapp 2 mm breite Streifen gesägt. Vorher wird die Oberfläche der Beschichtung mit weichem Wachs geschützt, da das Kunstharz die porösen Schichten infiltrieren und sie beim Herauslösen aus der Einbettung wegen der schlechten Haftung vom Blechsubstrat ablösen kann.

Nach Auflösen der Wachsschicht werden die Blechstreifen mit einem speziell für die Transmissionselektronenmikroskopie entwickelten Zweikomponentenkleber (Gatan G1) „face to face“ aufeinandergeklebt. Er zeichnet sich während der Verarbeitung durch eine niedrige Viskosität aus, so daß sehr schmale Klebefugen möglich sind. Nach dem Aushärten zeigt er geringe Schwindung, hohe Temperaturbeständigkeit und geringe Wärmeausdehnung.

Mit diesem Klebstoff werden die verklebten Bleche in Messingröhrchen von 3 mm Außendurchmesser vergossen. Die Bleche müssen so schmal sein, daß sie ohne Widerstand in die Röhrchen gleiten. Jeglicher Druck führt zu einer Verbiegung der Bleche und Brechen der Klebefugen.

Die Röhrchen werden in 0,7 mm dünne Scheiben gesägt und von beiden Seiten sukzessive mit SiC – Papier einer Körnung von 15 µm, 12 µm, 8 µm bis schließlich 5 µm auf 70 µm Dicke heruntergeschliffen.

Im Lichtmikroskop werden die Proben ausgewählt, bei denen keine Luftblasen im Klebstoff eingeschlossen wurden, eine möglichst dünne Klebefuge zwischen den Schichten besitzen und keine Abplatzungen aufweisen.

Auf die verwertbaren Proben wird eine 30 µm dicke Kupferblende geklebt. Der Innendurchmesser der Blende muß so gewählt werden, daß die Bleche an der Blende haften und durch diese stabilisiert werden.

In einer Ionenstrahlätzanlage (Gatan Dual Ion Mill Modell 600) werden die dünnen Scheiben von beiden Seiten mehrere Stunden lang unter einem Einfallswinkel von 15° relativ zur Oberfläche mit einem fokussierten Argonionenstrahl (6 kV, 1 mA) beschossen.

Um einen gleichmäßigen Abtrag zu gewährleisten, rotiert die Probe unter dem Argonionenstrahl. Um den Energieeintrag möglichst gering zu halten und die Temperatur des Präparates nicht in die Nähe der Phasenübergangstemperatur zu bringen, wird die Probe mit einem Spezialhalter mit flüssigem Stickstoff gekühlt. So wird gewährleistet, daß die ursprüngliche Polarisationsrichtung der Domänen weitgehend beibehalten wird.

Es gibt Untersuchungen, die den Einfluß mechanischer Schleifvorgänge auf die Ausrichtung oberflächennaher Domänenverbände in ferroelektrischen Materialien untersuchen. Die Störung reicht einige μm tief, das Material darunter soll seine ursprüngliche Ausrichtung behalten. Da die Ionendünung auf beiden Seiten der Scheibe stattfindet, ist davon auszugehen, daß die mechanischen eingetragenen Artefakte beseitigt werden.

Solange die Temperatur während der Präparation und der späteren Untersuchung gering genug bleibt, ist davon auszugehen, das keine Präparationsartefakte auftreten ([Arl85], [Mod94], [Cao95]).

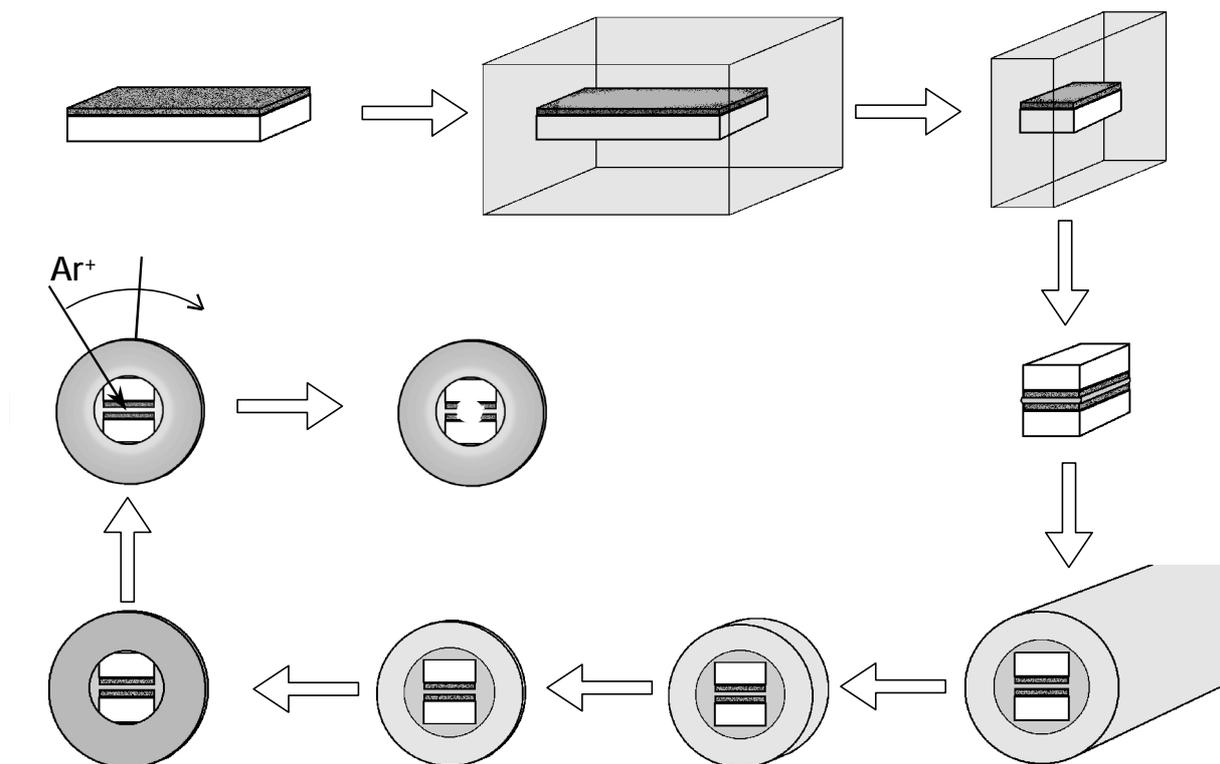


Abbildung 4.1.1 Schematische Darstellung der TEM-Querschnittspräparation von keramischen Schichten auf Metallsubstraten. Aus Gründen der Anschaulichkeit werden die Blech- und Beschichtungsstärke größer dargestellt.

Ein niedriger Einfallswinkel während des Ionenstrahlätzens nivelliert unterschiedliche Abtragsraten bei inhomogen zusammengesetzten Proben, führt jedoch zu einem generell geringeren Abtrag und Bildung einer amorphisierten Haut auf der Probe. Andererseits lassen sich nur auf diese Weise großflächig durchstrahlbare Bereiche erzielen.

Um den Abtrag senkrecht zur Grenzfläche des Substrat-Schichtverbundes zu erhöhen, werden bei fortgeschrittener Präparation die Scheiben sektorweise langsamer unter dem Ionenstrahl hinweggedreht. Der Einfallswinkel des Ionenstrahls sollte nicht mehr als 10° betragen. Bildet sich ein Loch in der optisch durchsichtigen PZT-Schicht, ist das Präparat an dessen Rändern elektronentransparent.

Sehr gute Ergebnisse bei der Querschnittspräparation lassen sich bei Verwendung der von Strecker entwickelten Querschnittspräparatshalter erzielen [Str93]. Dabei werden die wie oben beschrieben zusammengeklebten Blechstreifen zwischen zwei Aluminiumoxidhalbzylinder in ein Röhrchen von 3 mm Durchmesser des gleichen Materials eingebettet.

Die weitere Vorgehensweise ähnelt der für Messingröhrchen, allerdings dürfen die Scheibchen auf Diamantschleifscheiben nur bis zu einer Dicke in der Größenordnung von 120 µm heruntergeschliffen werden. Danach werden mit Bornitritschleifpaste einer Körnung von 6 µm beidseitig 40 µm tiefe Mulden hineingedimpelt, bevor man wie oben erwähnt mit der Argonionendünnung beginnt. Durch die geringe Abtragsrate des Aluminiumoxids beim Schleifen sowie unter Beschuß durch die Argonionen, werden die duktilen Bleche nachhaltig gestützt und vorzeitiger Abtrag der Schicht vermieden.

Bei der späteren Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wird das Präparat mit einem fokussierten Elektronenstrahl durchstrahlt. Auf diese Weise kommt es zu Aufladungen, die die Aufbringung einer dünnen, leitfähigen Schicht notwendig machen. Da schwere Elemente wie Gold oder Chrom wie sie in der Rasterelektronenmikroskopie zur Beleitfähigkeit Verwendung finden, in der Durchstrahlung einen starken zusätzlichen Kontrast liefern können, wird eine dünne Schicht Kohlenstoff auf die Präparate gedampft.

4.1.2 Beugung

Die Beugung von Elektronen am Kristallgitter wird durch elastische Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit den Kristallatomen verursacht. Jedem Elektron kann, unter Berücksichtigung der relativistischen Massenzunahme bei hohen Beschleunigungsspannungen nach deBroglie eine Wellenlänge zugeordnet werden [Ale97]. Ist die zugeordnete Wellenlänge kleiner oder in der Größenordnung der Gitterkonstanten des Kristalls, treten Beugungseffekte auf, mit denen sich die Kristallstruktur analysieren läßt. Bei allen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde eine Beschleunigungsspannung von 120 kV verwendet. Dies entspricht einer zugeordneten Wellenlänge von $\lambda=3,35$ pm.

Zur Bestimmung der Gitterparameter werden die Abstände S der Beugungsreflexe zum Mittelpunkt des Elektronenbeugungsbildes vermessen und nach Gleichung 4.1.1 [Ale97] die zugehörigen Netzebenenabstände d_{hkl} berechnet. Die Kameralänge D entspricht der Vergrößerung, das heißt dem fiktiven Abstand zwischen Probe und Film, bzw. Detektorchip.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\arctan\left(\frac{S}{D}\right)}{2}\right)} \approx \lambda \cdot \frac{D}{S} \quad \text{Gleichung 4.1.1}$$

In Feinbereichsbeugung (FB) lassen sich von Kristalliten ab einem Durchmesser von 200 nm Beugungsdiagramme aufnehmen. Das Präparat wird dabei von einem parallelem Elektronenstrahl getroffen und die nicht relevanten Bereiche ausgeblendet.

Für kleinere Kristallite, insbesondere ab einem Kristallitdurchmesser von 50 nm wird konvergente Beugung (KVB) benutzt. Der Elektronenstrahl wird dabei auf der Probe fokussiert. Sein Durchmesser beträgt nominell 20 nm. Das Beugungsbild zeigt keine scharfen Reflexe mehr, sondern Scheiben, deren Durchmesser

vom Öffnungswinkel des Strahls abhängen. Die Bestimmung der Gitterebenenabstände erfolgt über Vermessung des Abstands ihrer Mittelpunkte.

Es soll möglichst nur ein Kristallit durchstrahlt werden. Aufgrund der hohen Präparatdicke sind nur wenige isoliert liegende Kristallite zugänglich. Diese liegen nicht unbedingt in einer niedrig indizierten Durchstrahlungsrichtung, die direkten Zugang zu den Gitterparametern erlaubt. Nach Abschnitt 2.1 liegt PZT bei Raumtemperatur und einem Zr:Ti-Verhältnis in der Nähe der morphotropen Phasengrenze entweder in rhomboedrischer oder tetragonal verzerrter Perowskitstruktur vor. Die rhomboedrische Verzerrung ist mit $\alpha \approx 89,75^\circ$ sehr gering und im Rahmen der Meßgenauigkeit auf Elektronenbeugungsaufnahmen kaum von einer kubischen Symmetrie zu unterscheiden.

Deshalb wird bei der Auswertung grundsätzlich eine tetragonale Verzerrung angenommen. Die gemessenen Gitterebenenabstände werden durch Variation der Gitterkonstanten a und c simuliert bis die höchste Übereinstimmung erreicht ist. Der Fehler in der relativen Verzerrung $c/a - 1$ kann auf diese Weise bis zu 25% betragen. Bei diesem Verfahren erscheint eine rhomboedrische Verzerrung mit $a_{rh} = 4,05$ und $\alpha = 89,75^\circ$ als tetragonal verzerrte Elementarzelle mit $a = 4,05$ und $c = 4,075$. Das entspricht einem c/a -Verhältnis von $1,006 \pm 0,003$.

4.1.3 Abbildungsverfahren

Bei Interpretation der Aufnahmen aus transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, ist es wichtig, die verschiedenen Möglichkeiten der Kontrastentstehung zu betrachten. Sie lassen sich grob in vier Bereiche einteilen: Den Absorptionskontrast, den Materialkontrast, den Beugungskontrast und den Phasenkontrast.

Die Wechselwirkung mit der Elektronenhülle erfolgt im allgemeinen inelastisch und bewirkt einen diffusen Streuhintergrund. An den Atomkernen kommt es zu elastischen Streuprozessen. Da das Streuvermögen von Atomen höherer Kernladungszahl größer ist, ist auch ihr Anteil an Mehrfachstreuung größer. Zur Abbildung der Präparatbereiche mit einem höheren Anteil schwerer Elementen können entsprechend weniger Elektronen herangezogen werden. Materialien mit einer höheren Kernladungszahl pro Volumen erscheinen darum dunkler als die mit einer niedrigeren.

Mit dem Ausblenden des Streuuntergrundes durch die Objektivblende läßt sich dieser Materialkontrast noch verstärken. Je kleiner die Objektivblende gewählt wird, um so größer wird die Kontrastverstärkung.

Wird bei kristallinen Proben nur der Primärstrahl zur Abbildung verwendet, spricht man von Hellfeldabbildung (HF). Dabei tragen sämtliche abgebeugten Strahlen nichts zum Bild bei. Alle Kristallite, deren Zonenachsen näherungsweise parallel zur Einstrahlrichtung der Elektronen stehen, erscheinen dunkel. Der Beugungskontrast kann zur Bestimmung der Kristallinität und der Ausrichtung der Probe relativ zur Einstrahlrichtung benutzt werden.

Bei der Dunkelfeldabbildung (DF) wird im Gegensatz dazu mit der Objektivblende ein Beugungsreflex ausgewählt und dessen Elektronen zur Abbildung verwendet.

Unter Verwendung des Primärstrahls und ausgewählter abgebeugter Strahlen ist es möglich die Gitterebenen parallel zum Elektronenstrahl direkt abzubilden.

4.1.4 Energiedispersive Röntgenanalyse

Wird eine dünne Probe im Transmissionselektronenmikroskop mit Elektronen hoher Energie durchstrahlt, so können einige von ihnen die Elektronen der in der Probe befindlichen Atome auf höhere Energieniveaus anregen. Beim Übergang in tiefer liegende Niveaus oder den Grundzustand, wird eine für die Kernladungszahl der Atome charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Da der Übergang zwischen diskreten Energieniveaus erfolgt, setzt sich das Spektrum aus einzelnen Linien zusammen, deren Breite durch die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den einzelnen Niveaus, deren Energieunschärfe und die Detektorempfindlichkeit bestimmt ist.

An dem in dieser Arbeit verwendeten Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips ist ein EDX-System der Firma EDAX angeschlossen. Die aus der Probe emittierten Röntgenquanten werden mit Hilfe eines Detektors aufgenommen, der ständig unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff steht. Um die Ausbeute zu maximieren muß die Probe um 20° in Richtung des Detektors gekippt werden. Der Abnahmewinkel α des Detektors beträgt 40° .

Die aufgenommenen Daten werden in der Analysesoftware PV9900 weiter verarbeitet. Um Absorption durch das Detektorfenster zu vermeiden und auch niedrigere Energien bis hinunter auf 200 eV detektieren zu können (CK_α -Linie), wird ein dünnes Fenster aus einem Spezialpolymer verwendet. Die Energieauflösung des EDX-Systems beträgt 154 eV.

In allen Proben lassen sich in Schichtbereichen, die erheblich vom Substrat entfernt liegen, Chrom und Nickel in einem Anteil von 1,5 At%, bzw. 6 At% nachweisen. Während des Ionenätzens kommt es zu einer permanenten Ablagerung bereits abgesputterten Materials auf der Probenoberfläche. Aus diesem Grund wird der Neodymnachweis in dotierten Proben erschwert, da die Neodym-L- mit den Chrom-K-Linien überlappen.

Zur quantitativen Auswertung der Zusammensetzung des PZT werden die OK-, TiK-, PbL- und ZrK-Linien verwendet. Im Falle des Substrates werden die NiK- und CrK- Linien hinzugezogen. Durch die Überlappung mit dem Chromsignal ist eine Auswertung der Neodymlinien nur sinnvoll, wenn der Neodymgehalt signifikant über dem Chromgehalt liegt und eine klare Unterscheidung der Linien möglich ist.

Das gleiche gilt für die Elektrodenmaterialien Lanthan und Mangan. Die innerhalb des Energiebereiches zwischen 0 und 20 kV zugänglichen LaL-Linien liegen unmittelbar unter den TiK- und CrK-Linien. Das MnK-Signal findet sich direkt unter CrK_β . Einzig die SrK-Linie liegt relativ isoliert und kann ausgewertet werden.

Bei leichten Elementen und allen Linien, die im Bereich bis ca. 4 keV liegen muß die Absorption der Röntgenstrahlung innerhalb des durchstrahlten Bereichs berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere für Probenbereiche über 150 nm Dicke.

Zur quantitativen Auswertung der Spektren wird das Analyseprogramm PV THIN verwendet. Darin werden die Form des Untergrundes mit Hilfe des Energiespektrums von Röntgenbremsstrahlung und die Peaks der charakteristischen Röntgenstrahlung mit einer Gauß-förmigen Energieverteilung angenähert. Die Fläche unter den Kurven I_A gibt die Intensität des Signals des Element A an.

Das Konzentrationsverhältnis zweier Elemente innerhalb einer Probe, die nur aus den Elementen A und B zusammengesetzt ist, ist durch Gleichung 4.1.2 gegeben.

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad \text{Gleichung 4.1.2}$$

Dieser lineare Zusammenhang wird im Allgemeinen als Cliff-Lorimer Modell bezeichnet.

Die Proportionalitätskonstante K_{AB} ist das Verhältnis der Nachweisempfindlichkeiten der beteiligten Elemente im verwendeten Detektorsystem und ist unter anderem von der Anregungsenergie der Elektronen, der Detektorempfindlichkeit, dem Wirkungsquerschnitt für die Ionisation und dem Atomgewicht abhängig. Die K-Faktoren für verschiedene Anregungsenergien sind im Auswertprogramm tabelliert und werden zur quantitativen Analyse herangezogen.

Nach Angabe der Probendicke t , der theoretischen Dichte der Probe ρ und des Abnahmewinkels β werden die K-Werte bezüglich der auftretenden Absorption korrigiert. Darüber hinaus müssen die Massenabsorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen der charakteristischen Energie des Elements A, beziehungsweise B μ_A und μ_B hinzugezogen werden. Für ein beliebiges Material läßt sich der Massenschwächungskoeffizient μ aus den Gewichtsprozenten X_j der vorkommenden Elemente j und deren Massenschwächungskoeffizienten μ_j berechnen. Die Massenschwächungskoeffizienten der Elemente des Periodensystems für bestimmte Photonenergien finden sich in verschiedenen Tabellenwerken.

$$\mu = \sum_j X_j \mu_{MSKj} \quad \text{Gleichung 4.1.3}$$

Unter der Annahme, daß in jeder Probentiefe gleich viele Röntgenstrahlen generiert werden, was bei dünnen TEM-Proben der Fall ist, da die Zahl der absorbierten Elektronen im Vergleich zur Gesamtintensität gering ist, kann man die K-Faktoren bezüglich der Absorption korrigieren:

$$K_{AB}^* = K_{AB} \cdot \frac{\mu_A}{\mu_B} \cdot \frac{1 - e^{-\mu_B \rho t}}{1 - e^{-\mu_A \rho t}} \quad \text{Gleichung 4.1.4}$$

Das Programm berechnet iterativ die nötigen Korrekturen. Auf diese Weise werden die Konzentrationen ausgewählter Elemente im durchstrahlten Bereich bestimmt und können miteinander in Beziehung gesetzt werden. Ein Beispiel für die quantitative Analyse entlang eines Schichtquerschnittes ist in Abbildung 4.1.2 dargestellt. Die Meßpunkte für die Elementanalyse werden entlang einer ungleichmäßig keilförmig gedünnten PZT-Schicht gesetzt.

Tabelle 4.1.1 Einige Materialkonstanten für PZT, Hastelloy und NiO und Si wenn nicht anders angegeben nach [Gme66], CRC94], [Bro96] und [Rom98].

Material	Hastelloy C-276 DIN NiMo16Cr15W	PZT	NiO	Si
Dichte in g/cm ³	8,89	8,05	6,67	2,33
Elastizitätsmodul in Gpa	205	78	87	250
Wärmeausdehnungsbeiwert in 10 ⁻⁶ 1/K	11,2	4-8 [Bro96]	11	3,5
Wärmeleitfähigkeit in W/(mK)	9,2	1,25	9,2	83,7
Schmelzbereich in °C	1323-71	>1350	1984	1410-2355
Poissonzahl ν	0,28	0,3 [Rom98]		

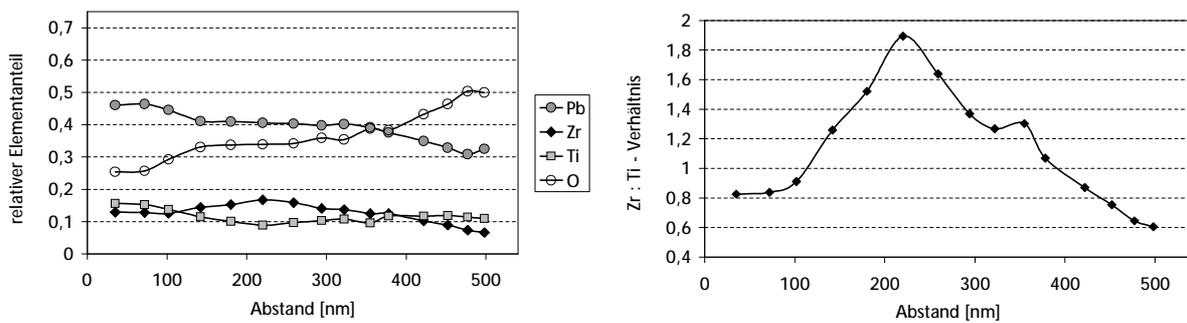
Der anregende Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von 7,5 nm. Durch die Kippung der Probe wird eine Fläche von $7,5/\cos(20^\circ) \approx 8\text{ nm}$ bestrahlt. Je dicker die Probe ist, um so mehr Sekundäranregungen können durch gestreute Elektronen stattfinden, so daß die laterale Auflösung effektiv auf 30 bis 50 nm begrenzt ist.

Für die Absorptionskorrekturen der Röntgenstrahlen werden die in Tabelle 4.1.1 angegebenen Dichten eingesetzt. Die Probendicke wird derart abgeschätzt, daß nach der Korrektur ein Blei: Sauerstoff-Verhältnis von näherungsweise 1:3 erhalten wird, welches der theoretischen Stöchiometrie innerhalb des PZT entspricht. Die geschätzte Probendicke liegt üblicherweise zwischen 50 und 150 nm.

Die Präparatdicke nimmt mit der Schichthöhe ab. Analog erhöht sich signifikant das Sauerstoffsignal. Nach der Präparatdickenkorrektur erhöht sich der relative Titananteil und das Zr:Ti-Verhältnis wird mit zunehmender Probendicke geringer. Die Abweichung beträgt in den dicksten Bereichen 10 %.

Auffällig ist der hohe Bleigehalt. Der stöchiometrische Bleianteil in den Solen beträgt $\text{Pb}:(\text{Zr}+\text{Ti})=1,25$, das gemessene Verhältnis liegt jedoch höher.

a)



b)

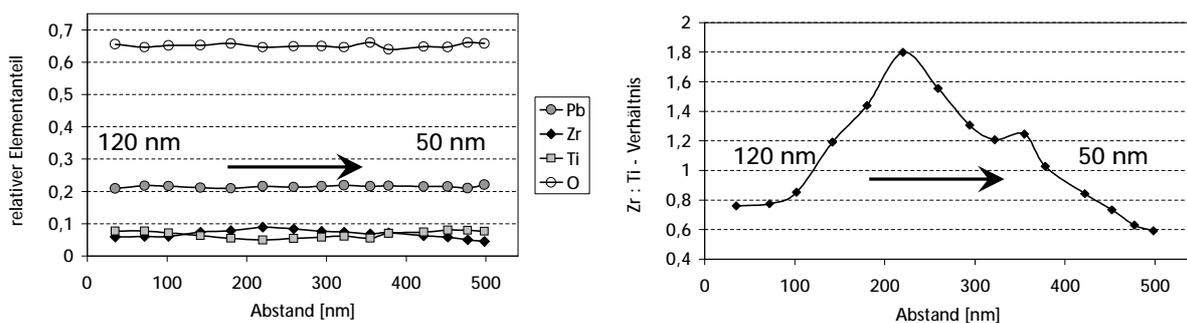


Abbildung 4.1.2 Einfluß der Präparatdickenkorrektur auf die Anteile leichter und schwerer Elemente in PZT:
Die Meßpunkte für die Elementanalyse werden entlang einer keilförmig gedünnten PZT-Schicht (s. Abschnitt 4.1.1) gesetzt:
a) ohne Korrektur
b) Präparatdicke substrateitig 120 nm, an der Probenoberfläche 50 nm

4.2 XRD

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können die Schichten hinsichtlich ihres Phasenbestandes und ihrer Texturierung untersucht werden. Nebenphasen lassen sich ab einem Anteil von ca. 4 Vol.-% und einer Korngröße von einigen 10 nm Durchmesser bestimmen.

Bei der Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (*Grazing Incident X-Ray Diffraction, GIXRD*), wird wegen der geringen Eindringtiefe des Primärstrahls das Signal aus dem Substratmaterial unterdrückt und das Diffraktogramm der Schicht verstärkt.

Durch Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln ist es möglich, anhand der unterschiedlichen Eindringtiefen des Primärstrahls und damit der Herkunftstiefen des gestreuten Strahls, qualitative Aussagen über das Tiefenprofil des Phasenbestandes eines Schichtsystems zu machen.

Die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse vom Einfallswinkel läßt Rückschlüsse auf die vertikale Verteilung der in dem Schichtsystem auftretenden Phasen zu.

Einfallende Röntgenstrahlung der Intensität I_0 wird gemäß Gleichung 4.2.1 nach einer Wegstrecke l in Materie i eines linearen Schwächungskoeffizienten μ_i auf die Intensität I_l abgeschwächt.

$$I_l = I_0 \cdot e^{-\mu_i l} \quad \text{Gleichung 4.2.1}$$

Der lineare Schwächungskoeffizient ergibt sich aus der Dichte ρ_i und dem Massenschwächungskoeffizienten μ_{MSK_i} . Analog zu den Überlegungen während der Präparatdickenkorrektur bei EDX läßt sich der lineare Schwächungskoeffizient μ_i für ein beliebiges Material aus den Massenschwächungskoeffizient μ_{MSK_i} nach Gleichung 4.2.2 berechnen.

$$\mu_i = \rho_i \cdot \mu_{MSK_i} = \rho_i \cdot \sum_j X_j \mu_{MSK_j} \quad \text{Gleichung 4.2.2}$$

Im Anhang (Tabelle 9.1.1) sind die Massenschwächungskoeffizienten und Gewichtsanteile der Elemente zusammengestellt, die in den untersuchten Schichtsystemen vorliegen.

Der Massenschwächungskoeffizient von PZT ($\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$) beträgt nach Gleichung A.2 $\mu_{MSK_PZT} = 184,58 \text{ cm}^2/\text{g}$ und der lineare Schwächungskoeffizient $\mu_{PZT} = 0,148 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ bei einer theoretischen Dichte von $\rho_{PZT} = 8,006 \text{ g/cm}^3$. Setzt man als maximale Reichweite die Strecke an, nach der die Intensität der Röntgenstrahlung auf 1/1000 des ursprünglichen Wertes abgeschwächt worden ist, ergibt sich $R_{\text{max}}(\text{PZT}) = 4,67 \text{ }\mu\text{m}$.

In Hastelloy beträgt der Massenschwächungskoeffizient $\mu_{MSK_{\text{Hast}}} = 118,93 \text{ cm}^2/\text{g}$, die Dichte $\rho_{\text{Hast}} = 8,89 \text{ g/cm}^3$ und der lineare Schwächungskoeffizient $\mu_{\text{Hast}} = 0,106 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$. Das ergibt eine maximale Reichweite der Röntgenstrahlung von $R_{\text{max}}(\text{Hastelloy}) = 6,53 \text{ }\mu\text{m}$.

4.3 Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Analyse der chemischen Struktur oberflächennaher Bereiche der Schichten erfolgt mittels Photoelektronenspektroskopie. Mit Hilfe dieser Analysemethode lassen sich Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung und die Bindungszustände der Atome in der Probe ziehen.

Im Falle der röntgenangeregten Photoelektronenspektroskopie werden die durch Photoionisation aus dem Festkörper herausgelösten Valenzelektronen und rumpfnahen Elektronen spektroskopiert.

Die Größe der angeregten Fläche liegt in der Größenordnung von 10^3 bis $10^5 \mu\text{m}^2$. Es handelt sich also im Vergleich zu der bei den TEM-Untersuchungen verwendeten EDX um ein mittelndes Verfahren.

Die mittlere freie Weglänge der im Festkörper freigesetzten Elektronen ist von der Dichte des durchquerten Materials, den Streuquerschnitten der darin vorkommenden Atome und der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Daher liegt die Informationstiefe der XPS lediglich bei 1 bis 2 nm [Ste88].

Die Messungen werden mit einer Small Spot XPS-Anlage von Surface Science Instruments durchgeführt. In ihr ist es möglich die Probenoberfläche durch Ionensputtern abzutragen und so ein Tiefenprofil der Elementkonzentrationen aufzunehmen.

Die zur Anregung verwendete Röntgenquelle besitzt eine Aluminium-Anode. Die Energie der Aluminium – Hauptlinie beträgt $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ mit $0,85 \text{ eV}$ Halbwertsbreite. Die Energieverteilung der herausgelösten Elektronen wird mit einem konzentrischen Halbkugelanalysator gemessen.

Die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen setzt sich wie folgt zusammen:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \Phi_{\text{p}} \quad \text{Gleichung 4.3.1}$$

Die Bindungsenergie eines Elektrons E_{B}^{F} ist im wesentlichen durch das anziehende Potential des Kerns und durch die Coulombabstoßung der anderen Elektronen bestimmt. Sie wird normalerweise auf das Fermi-niveau bezogen. Φ_{p} bezeichnet die Austrittsarbeit aus der Probe und ist mit dem Potentialunterschied zwischen Probenoberfläche und Elektronenspektrometer gleichzusetzen.

Der Anteil eines Elementes in einer bestimmten Verbindung im untersuchten Probenmaterial ist proportional zur Fläche des Peaks der zugehörigen Bindungsenergie. Analog zur EDX (Abschnitt 4.1.4) besitzt der Detektor verschiedene Ansprechwahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Energien. Bei der Berechnung der relativen Elementanteile wird dies durch entsprechende *Sensitivity*-Faktoren berücksichtigt.

Die an der Oberfläche gemessenen Eigenschaften können sich grundlegend von denen des Bulkmaterials unterscheiden. Auf der Oberfläche können sich Adsorbat- und Oxidschichten befinden. Bei der Vorbehandlung der Proben können bereits unerwünschte Oberflächenreaktionen stattfinden. Aus diesem Grund müssen in der Analyse kammer extrem gute Vakuumbedingungen herrschen, damit sich nicht zu viele Restgasatome an die Oberfläche anlagern und die Messung verfälschen. Der Druck in der Analyse kammer liegt in der Größenordnung von 10^{-8} Pa . Die Hochvakuumbedingungen während der Messung können dazu führen, daß sich flüchtige Substanzen leichter aus dem Festkörperverbund herauslösen.

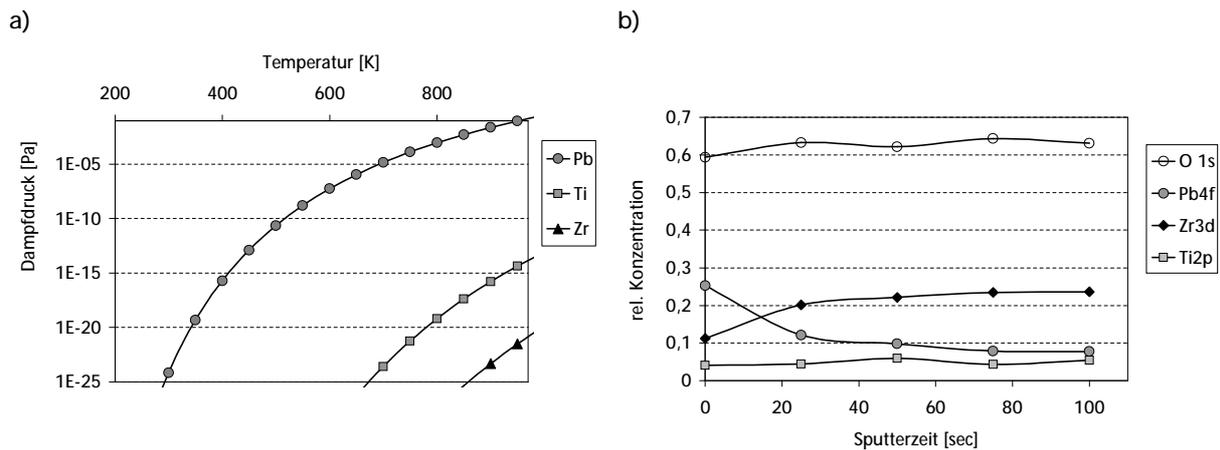


Abbildung 4.3.1 a) Theoretische Dampfdruckkurven der im PZT vorkommenden Elemente
 b) Oberflächennahes Tiefenprofil einer Schichtoberfläche
 Das dynamische Gleichgewicht hat sich nach 100s eingestellt. Es werden vermehrt Blei- und Titanatome abgetragen

Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen werden die Oberflächen mit Argonionen von 4,6 kV besputtert. Durch den Energieeintrag werden Elemente mit erhöhtem Dampfdruck und hohem Schmelzpunkt verstärkt aus dem Festkörper gelöst. Der Ausgangszustand wird derart verändert, daß nach Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts nur qualitative Aussagen über den Konzentrationsverlauf möglich sind. Für PZT bedeutet dies, daß der Bleigehalt auf der gesputterten Oberfläche signifikant abnimmt (Abbildung 4.3.1b). Der relative Zr-Gehalt erhöht sich. Der Dampfdruck von Zirkonium und Titan ist bei den in der Anlage herrschenden Temperaturen vernachlässigbar (Abbildung 4.3.1 a). Während des Sputterns werden dennoch vermehrt Titanatome abgetragen.

Die vertikale Auflösung ist durch die Unebenheit der Probe begrenzt und sinkt mit zunehmender Sputtertiefe. Deshalb werden in der XPS nur Tiefenprofile von PZT-Schichten aufgenommen, die auf polierten Bleche abgeschieden worden sind.

Die Nachweisempfindlichkeit der XPS für ein bestimmtes Element liegt bei 0,1-1 Mol%. Aufgrund verschiedener Überlappungen ist der Nachweis der Nd-Dotierung nicht möglich. Das Gleiche gilt für die Elemente Strontium und Lanthan in der Elektrolierung. Sie ist nur durch das in ihr vorkommende Element Mangan nachweisbar.

4.4 Messung der dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften werden mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Impedanzanalysator der Firma Hewlett-Packard (HP 4194 A) vermessen.

Auf die beschichteten Bleche werden mehrere ungefähr $2 \times 2 \text{ mm}^2$ große Elektroden aufgedampft. Sie bestehen aus einer dünnen Titanschicht direkt auf der Oberfläche und einer darüberliegenden Goldschicht. Die Maskierung vor dem Sputterprozess erfolgt manuell mit gut haftenden Klebestreifen. Das Blech wird an einer von Beschichtung freigelegten Stelle und der Elektrode mit Meßstiften kontaktiert und eine Wechselspannung von 100 mV mit Frequenzen zwischen 1kHz bis 1MHz angelegt.

Der Aufbau kann als Reihenschaltung von einem Kondensator und einem ohmschen Widerstand betrachtet werden. Aus der Höhe des gemessenen Stroms zum Aufbau der Ladung auf den Kondensatorplatten und dessen Phasenverschiebung zur angelegten Spannung läßt sich die Kapazität C des Kondensators, die Impedanz Z des Gesamtsystems und der dielektrische Verlust ableiten. Der imaginäre Widerstand des Kondensators kommt durch anfänglich hohe Aufladeströme und deren Verringerung bis zum Erreichen der Maximalspannung zustande. Ohne den ohmschen Widerstand des Messaufbaus würde dies eine Phasenverschiebung um $-\pi/2$ bewirken. Die tatsächliche Phasenverschiebung gibt ein Maß für den Widerstand innerhalb des Dielektrikums zwischen den Kondensatorplatten an.

Aus der gemessenen Kapazität läßt sich mit Kenntnis der Schichtdicke d und der Elektrodenfläche A die Dielektrizitätskonstante ϵ_r der PZT-Schicht berechnen.

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gleichung 4.4.1}$$

Die Elektrodenfläche ist mit einem relativen Fehler von 15% bestimmbar. Der Fehler in der Schichtdickenmessung liegt aufgrund der hohen Schwankungen bei ebenfalls bei 15%. Es ergibt sich ein relativer Fehler bei der Kapazitätsmessung von bis zu 18 %.

Zur Bestimmung der ferroelektrischen Kenndaten wie maximaler und remanenter Polarisation sowie der Koerzitivfeldstärke, werden zwischen Elektrode und Blech Wechselspannungen von mehreren hundert Volt angelegt. Die Meßfrequenz beträgt üblicherweise 10 Hz. Die an den Kontakten durch Polarisation entstandene Ladungsmenge läßt sich durch Integration des dort abgegriffenen Stromes über die Zeit messen. Mit Hilfe der bekannten Elektrodenfläche läßt sich die Oberflächenladungsdichte und damit die Höhe der Polarisation P innerhalb der Schicht bestimmen (Gleichung 4.4.2). Aus dem Verlauf der Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der entsprechenden Feldstärke nach $E=U/d$, kann die Koerzitivfeldstärke ersehen werden. Der Fehler beträgt bis zu 15 % analog zu der Messung der Elektrodenfläche, bzw. der Schichtdicke.

$$P = \frac{\int_0^t I d\tau}{A} \quad \text{Gleichung 4.4.2}$$

5 Ergebnisse

5.1 Einfluß der thermischen Behandlung auf die Gefügeentwicklung

Um den Einfluß verschiedener Temperaturbehandlungen auf die Gefügeentwicklung zu untersuchen, wurden die Schichten nach zwei unterschiedlichen Programmen gesintert. Im ersten Prozeß wird jede Sol-Gel-Schicht direkt nach dem Auftrag, ohne Trocknung, bei 600 °C im vorgeheizten Ofen für 5 Minuten gesintert. Diese Schichten sollen im Folgenden als direkt getemperte Schichten bezeichnet werden. Schichten, die einen zweistufigen Sinterprozeß erfahren haben sollen zwischengetemperte, bzw. nachgetemperte Schichten genannt werden. In ihrem Fall wird jede Lage nach der Tauchbeschichtung bei 525 °C für 5 Minuten im vorgeheizten Ofen thermisch behandelt und anschließend das gesamte Schichtsystem bei 600 °C gesintert.

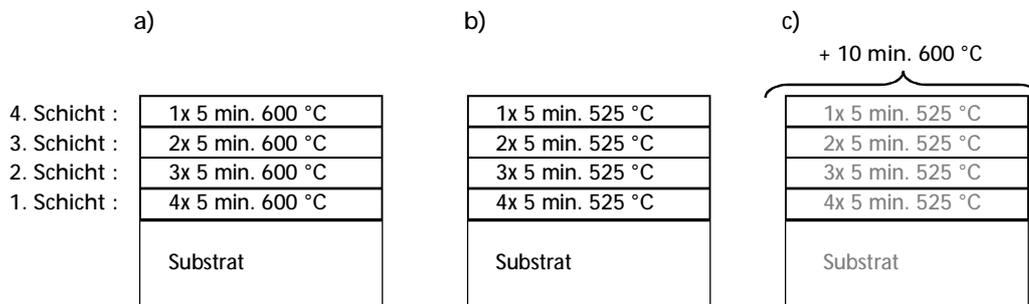


Abbildung 5.1.1 Schematischer Aufbau der Sinterprogramme für

- a) direkt getemperte Schichten,
- b) zwischengetemperte Schichten
- c) nachgetemperte Schichten

5.1.1 Direkt getemperte Schichten

In Abbildung 5.1.2 ist die TEM-Übersichtsaufnahme einer neodymdotierten, direkt bei 600 °C getemperten Vierfachsicht auf Hastelloy zu sehen. Zwischen dem Schichtsystem und dem Substrat existiert eine dünne poröse Schicht, auf der sich kleine Kristallite befinden. Die genaue Analyse dieser Grenzflächenschicht erfolgt in Abschnitt 5.3.

Die PZT-Schichten bestehen aus Perowskitkristalliten von durchschnittlich 300 nm Ausdehnung. Einige erstrecken sich über zwei Lagen hinweg und erreichen Durchmesser von 500 nm und mehr (s. hierzu auch Abbildung 5.1.3). Die Porenverteilung ist inhomogen. Die Schicht an der Grenzfläche zum Substrat ist poröser als die darüber liegenden und besitzt kleinere Kristallite um 200 nm Ausdehnung. Auf der Oberfläche und an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen der Schicht befinden sich dichte Bereiche.

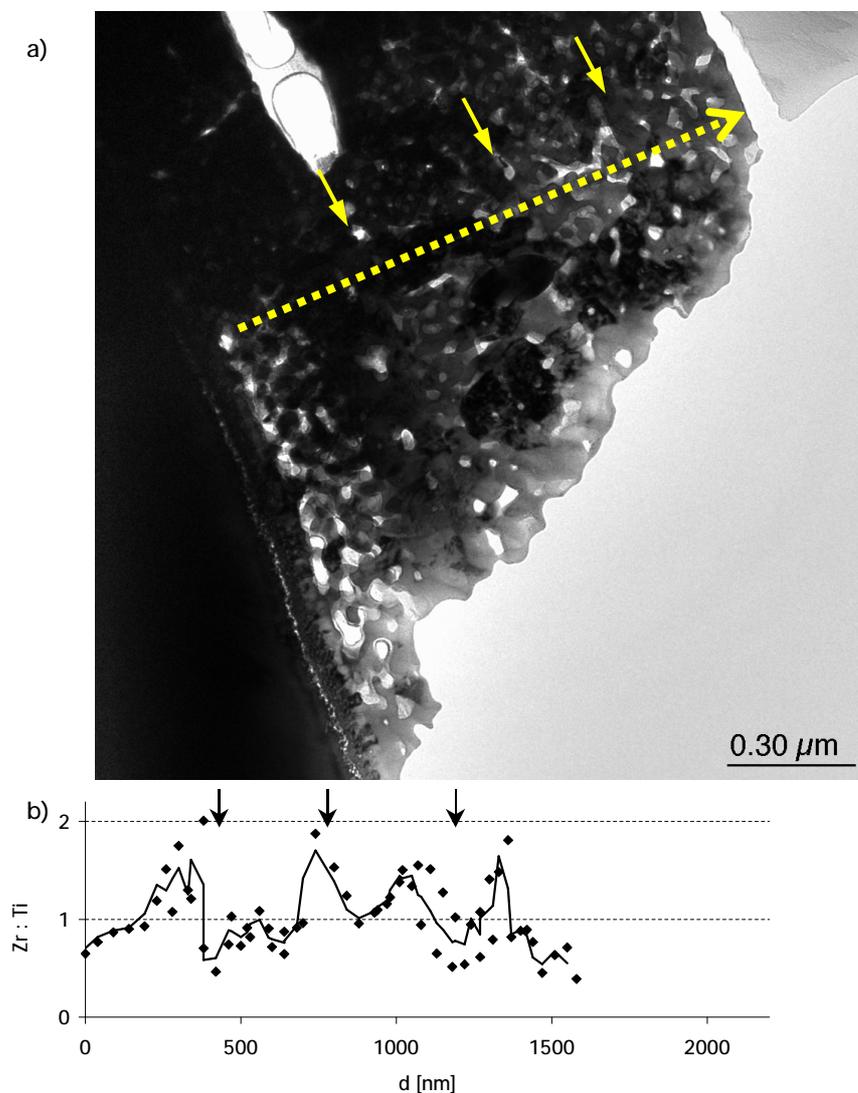


Abbildung 5.1.2 a) Übersicht-TEM-Hellfeldaufnahme einer Nd-dotierten, direkt getemperten PZT-Vierfachsicht
 Kristalle erscheinen als schwarze, Poren als helle Bereiche im Schichtsystem.
 b) EDX-Profil des Zr:Ti-Verhältnisses entlang des Querschnitts (gestrichelter, langer Pfeil in a))
 Die Lage der Grenzflächen zwischen den Schichtlagen ist mit kleinen Pfeilen markiert.

Die Zusammensetzung der Sol-Gel-Schicht senkrecht zur Oberfläche entlang des Schichtquerschnittes ist mit EDX bestimmt worden. Der Bleigehalt bleibt über den gesamten Schichtquerschnitt konstant, ebenso der Neodymgehalt. Gäbe es im Neodymgehalt starke Schwankungen, könnte davon ausgegangen werden, daß sie selbst unter Berücksichtigung der im Vorfeld diskutierten Schwierigkeiten beim Neodymnachweis erkennbar wären.

Es zeigen sich dagegen starke Änderungen im Zr:Ti-Verhältnis (Abbildung 5.1.2 b). Vom Substrat aus betrachtet steigt es bis kurz vor den Schichtgrenzflächen bzw. der Oberfläche stark an. An der Oberfläche jeder Lage kommt es zu einem steilen Abfall im Zirkoniumgehalt.

An einem Kristallit, der sich über die Grenzfläche zwischen 3. und 4. Beschichtungslage erstreckt, ist die Fluktuation im Zr:Ti-Verhältnis entlang des dichten Bereiches an der Grenzfläche und senkrecht dazu gemessen worden (Abbildung 5.1.3 b)).

Im Zentrum des Kristalliten beträgt das Zr:Ti-Verhältnis 0,5 und steigt in Richtung seines Randes an. Bereiche einer höheren Porosität wie zu Beginn der Meßstrecke parallel zur Oberfläche und in der Mitte der 3. Schicht zeichnen sich durch einen besonders hohen Zirkoniumgehalt aus.

Die Dunkelfeldaufnahme Abbildung 5.1.3 c) zeigt, daß der Kristallit sich über die gesamte 3. Schicht erstreckt und somit den dichten Bereich an deren Oberfläche, sowie die Reihe eng beieinanderliegender Poren in der Mitte der Schicht einschließt. Das Beugungsbild Abbildung 5.1.3 d) bestätigt, daß es sich um einen Einkristall handelt, der relativ zur Einstrahlrichtung in $[331]$ -Richtung orientiert ist.

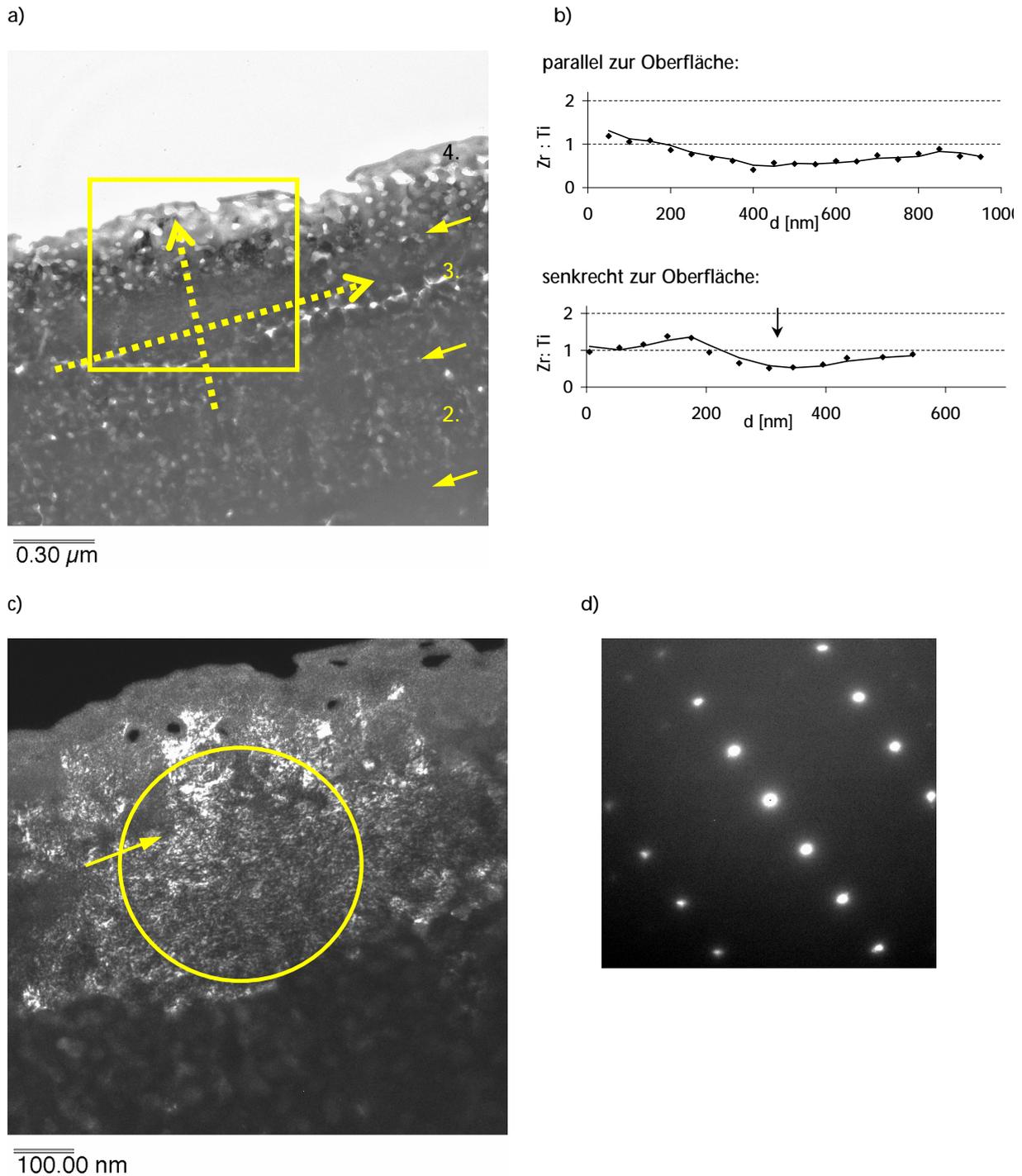


Abbildung 5.1.3 a) Übersichtshelldfeldaufnahme einer direkt getemperten, neodymdotierten Vierfachsicht. Die Grenzflächen zwischen der einzelnen Lagen sind mit kleinen Pfeilen markiert.
 b) Zr:Ti Verhältnis aus energiedispersiver Röntgenanalyse parallel zur Oberfläche und senkrecht dazu (s. gestrichelte Pfeile in a))
 c) Dunkelfeldaufnahme eines Kristalliten aus a), der sich zwischen 3. und 4. Schicht erstreckt
 d) Zugehöriges Beugungsbild (Feinbereichsbeugung an dem in c) eingekreisten Bereich)

Aufgrund der hohen Präparatdicke und der den Kristalliten umgebenden, porösen, unterschiedlich stark elektronenabsorbierenden Probenbereiche, ist der Beugungscontrast, speziell in der Dunkelfeldaufnahme, nicht einheitlich.

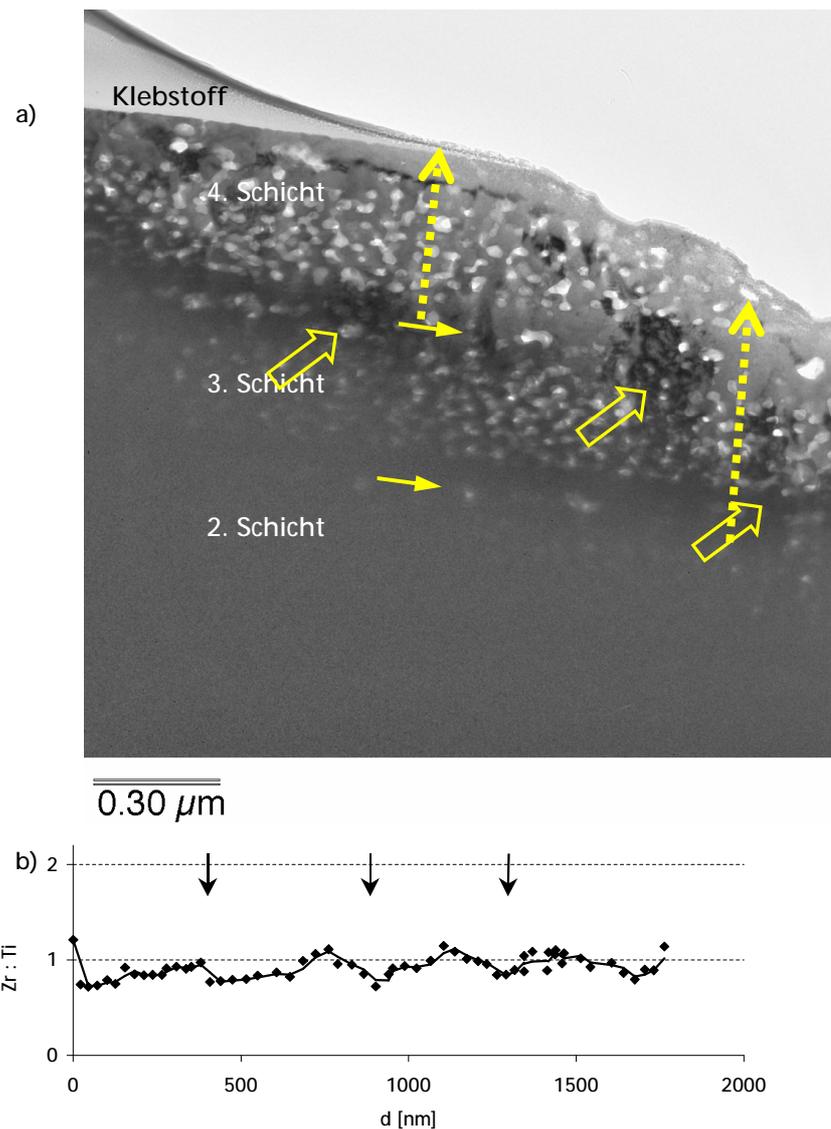


Abbildung 5.1.4 a) TEM-Hellfeldaufnahme der letzten beiden Lagen einer undotierten, direkt getemperten PZT-Vierfachsicht
 b) EDX-Profil des Zr:Ti-Verhältnisses entlang des gesamten Schichtquerschnitts

Kolumnare Kristallite, die sich über die Grenzfläche einzelner Lagen erstrecken sind mit offenen Pfeilen markiert.

Das Schichtpräparat weist eine extrem keilförmige Geometrie auf, so daß bei der auf der obigen Aufnahme verwendeten Vergrößerung nur die ersten beiden Schichten durchstrahlbar sind. Der Verlauf der EDX-Messung für diese Schichten ist mit gestrichelten Pfeilen eingezeichnet. Die Ergebnisse aus den sich in der Schichthöhe überlappenden Bereichen sind in b) gemittelt worden.

Die Lage der Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichtlagen ist mit kleinen Pfeilen markiert.

In Abbildung 5.1.4 a) ist eine Übersichtsaufnahme der letzten drei Schichten einer undotierten, direkt getemperten PZT-Schicht dargestellt. Jede einzelne Lage wird von einem verdichteten Bereich von ungefähr 100 nm Dicke eingeschlossen. In der Mitte beobachtet man eine homogene Porositätsverteilung. Direkt an den Grenzflächen existieren einzelne Poren. Die Oberfläche des Schichtsystems ist weitgehend dicht. Es lassen sich vereinzelt Poren finden.

Das Zr:Ti-Verhältnis unterliegt geringeren Schwankungen als in dotierten Schichten. An den Grenzflächen zwischen einzelnen Lagen ist es geringfügig niedriger und erhöht sich zur Mitte hin.

Die Kristallite innerhalb der Schicht besitzen kolumnare Struktur und erstrecken sich zum Teil über die Grenzflächen hinweg. Die Breite der Kristallite liegt üblicherweise zwischen 50 und 150 nm. Ihre Länge variiert stärker, liegt aber nicht über 400 nm.

Ein detailliertes Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.1.5 gegeben. Die Dunkelfeldaufnahme zeigt einen Bereich, in dem sich längliche Perowskitkristallite zwischen der 3. und 4. Beschichtungslage befinden. Das Zr:Ti-Verhältnis längs der Kristallite verändert sich kaum. Es findet eine geringfügige Erhöhung zu Beginn der 4. Schicht statt. Aus dem Beugungsbild ersieht man, daß es sich um zwei Kristallite handelt, deren (002)- und (012)- Gitterebenen annähernd parallel stehen, so daß sie vom Elektronenstrahl in [100]-, bzw. [1-10]-Richtung durchstrahlt werden. Der diffuse Ring mit einem Radius, der dem Gitterebenenabstand $d=3\text{\AA}$ zugeordnet werden kann, stammt vermutlich von Resten der Pyrochlorphase oder Bleioxid.

In der Gitterebenenabbildung des Grenzflächenbereichs erkennt man durchgehende Linien mit 0,41 nm Abstand. Das bedeutet, daß näherungsweise epitaktisches Wachstum an der Grenzfläche zwischen 3. und 4. Schicht stattgefunden hat.

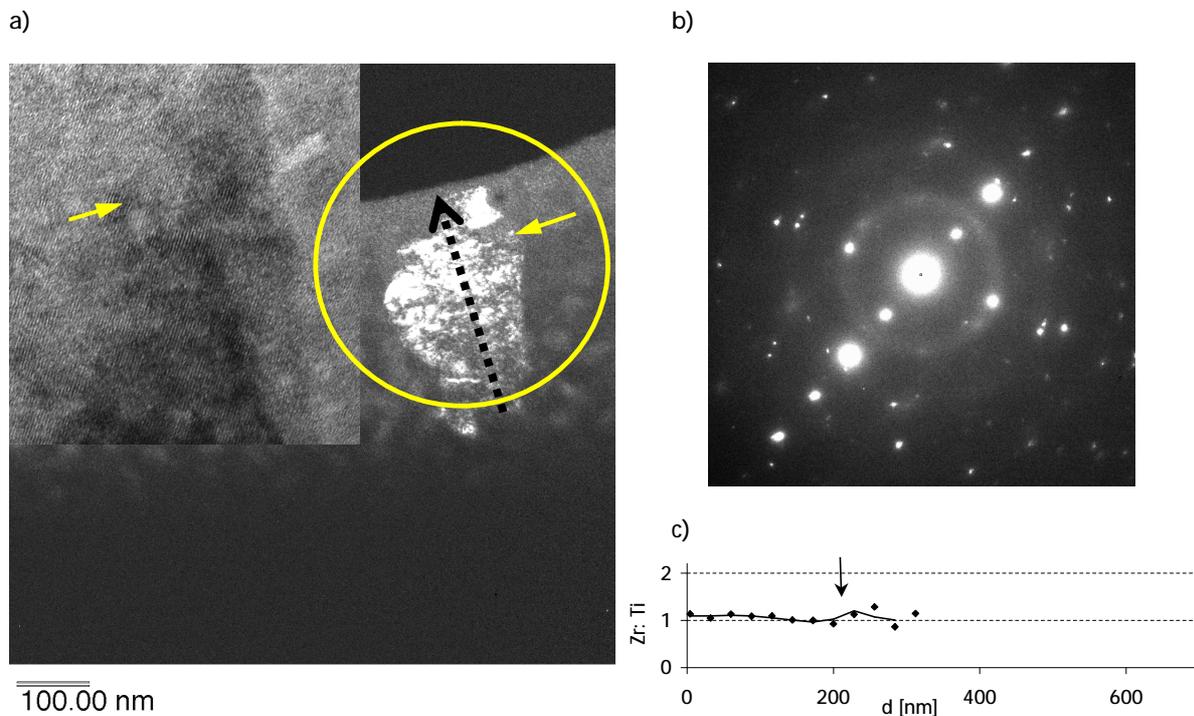


Abbildung 5.1.5 a) Dunkelfeldaufnahme und Gitterebenenabbildung von Perowskitkristalliten in einem direkt getemperten, undotierten Schichtsystem, die sich über die 3. und 4. Schichtlage erstrecken.
 b) Zugehöriges Beugungsbild (eingekreister Bereich in a))
 c) Zr:Ti-Verhältnis längs der Kristallite
 (die Richtung wird durch den gestrichelten Pfeil in a) angegeben, die Grenzfläche zwischen 3. und 4. Schicht ist mit kleinen Pfeilen markiert)

5.1.2 PZT-Schicht auf elektrodiertem Blech

Es soll der Einfluß einer zusätzlichen Elektrodiierung des Hastelloybleches auf die Gefügeausbildung und die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Besondere Bedeutung kommt der Untersuchung von Diffusionsprozessen während der Sinterung zu. Das hauptsächliche Interesse dabei ist, inwieweit sich eine mögliche Diffusion von Substratmaterial in die PZT-Schicht (s. Abschnitt 5.3.) durch die Elektrodiierung unterdrücken läßt und ob andererseits eine Diffusion des Elektrodenmaterials in die PZT-Schicht stattfindet.

Die Untersuchungen fanden an undotierten, direkt getemperten PZT-Vierfachsichten statt. Es konnten die erste und der Beginn der zweiten Schicht auf der ULSM-Elektrodiierung elektronentransparent präpariert werden. Die ausführliche Untersuchung des Grenzflächenbereiches folgt in Abschnitt 5.3.

Der Aufbau der PZT-Schichten auf den elektrodierten Blechen ähnelt denen, die direkt auf dem Metallsubstrat abgeschieden werden. Auch hier finden sich verdichtete Bereiche zwischen den einzelnen Lagen und in deren Mitte eine homogene Porenverteilung.

Der grundsätzliche Unterschied besteht in der stärker ausgeprägten kolumnaren Struktur. Abbildung 5.1.6 a) zeigt die Dunkelfeldaufnahme eines Perowskitkristalliten, der sich über die gesamte 1. Schicht und weiter über den der Messung zugänglichen Bereich der 2. Schicht erstreckt. Seine Breite liegt zwischen 50 und 100 nm.

Das zugehörige Beugungsbild ist in [010]-Einstrahlrichtung aufgenommen worden. In einer Richtung sind die {100}-Reflexe aufgespalten und schließen einen Winkel von $4,2^\circ$ ein. Die {101}-Reflexe liegen parallel. Die Auswertung der Gitterebenenabstände ergibt ein c/a -Verhältnis von 1,01.

Die Aufspaltung kommt nicht durch die Ausbildung von Domänen zustande. Würden die Domänen parallele {101}-Ebenen besitzen, würden bei einer derartigen tetragonalen Verzerrung die a - und die c -Achse benachbarter Domänen einen Winkel von $0,6^\circ$ einschließen. Die Hauptachsen wären bei der Ausbildung von 90° -Domänen um $4,2^\circ$ verkippt, wenn die tetragonale Verzerrung $c/a = 1,077$ betragen würde, was weit über der stärksten bei PZT vorkommenden tetragonalen Verzerrung liegt.

Eine mögliche Erklärung liegt darin, daß zwei Kristallite, deren Hauptachsen um $4,2^\circ$ gegeneinander verdreht sind, gleichzeitig durchstrahlt werden.

Das EDX-Profil der Zusammensetzung längs der Kristallite zeigt ein erhöhtes Zr:Ti-Verhältnis direkt an der Grenzfläche zur Elektrode. Es sinkt zur 2. Schicht hin kontinuierlich ab, wenn man die auftretenden Schwankungen der Messungengenauigkeit zuschreibt. Ab der 2. Schicht beginnt es wieder leicht anzusteigen.

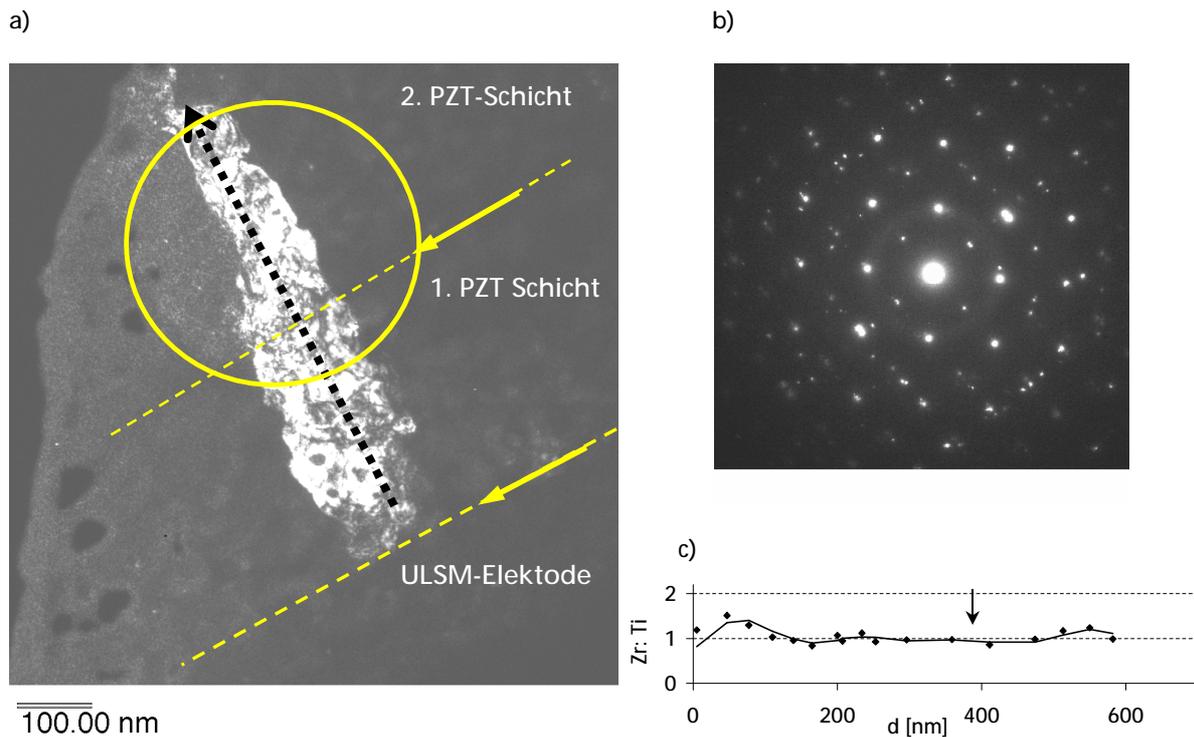


Abbildung 5.1.6 a) Dunkelfeldaufnahme von Perowskitkristalliten in einem direkt getemperten, undotierten Schichtsystem auf einem ULSM-elektrodiertem Blech
 b) Zugehöriges Beugungsbild
 c) Zr:Ti-Verhältnis längs der Kristallite (die Richtung wird durch den gestrichelten Pfeil in a) angegeben, die Grenzflächen sind mit Pfeilen markiert)

5.1.3 XPS-Tiefenprofile

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen sind dazu geeignet, das Gefüge lokal zu untersuchen, die Art einzelner Kristallite zu bestimmen und Diffusionsprozesse mittels EDX auf nm-Skala zu untersuchen.

Aufgrund der präparativen Schwierigkeiten ist es jedoch nicht immer möglich, die gesamte Schicht elektronentransparent vorliegen zu haben (s. Abbildung 5.1.4).

Die Zusammensetzung der Schicht und die Phasenanalyse kann auch mit integrierenden Methoden bestimmt werden. Dies ist mit XRD unter streifendem Einfall (die Ergebnisse folgen in den nächsten Abschnitten) und XPS geschehen. Gerade die Diffusion von Chrom beziehungsweise Nickel aus dem Substrat in die PZT-Schicht läßt sich mit EDX im TEM nur schwer charakterisieren. Die apparativ bedingte Kontamination während des Ionendünnungsprozesses suggeriert Nickel- und Chromvorkommen selbst in den obersten Schichten der Filme.

Bei der Aufnahme der XPS-Tiefenprofile ist hingegen keine Kontamination zu erwarten. Es ist lediglich zu berücksichtigen, daß die Konzentrationsprofile einen rein qualitativen Verlauf der Elementzusammensetzung darstellen und die Ortsauflösung mit zunehmender Sputterzeit und damit der Schichttiefe abnimmt.

In den folgenden Abbildungen sind die XPS-Tiefenprofile direkt getemperter PZT-Vierfachsichten dargestellt. Außerdem wurde daraus der Verlauf des Zr:Ti-Verhältnisses mit zunehmender Sputterzeit berechnet. Neodym-dotierte Schichten (Abbildung 5.1.7) zeigen in den oberen drei Lagen jeweils eine hyperbelförmige Erhöhung des Zr:Ti-Verhältnisses in Richtung der Oberfläche, welches an der Grenzfläche abrupt absinkt. In der ersten Schicht unmittelbar auf dem Substrat ist die Form der Kurve gegenläufig. Die Erhöhung des Zr:Ti-Verhältnisses verläuft in Richtung des Substrates. Dabei wächst es eher linear und der Abfall an der Grenzfläche ist weicher. Der Wert des Zr:Ti-Verhältnisses schwankt zwischen 0,5 und 4,2.

Der Neodymgehalt ist im Tiefenprofil dotierter Schichten aufgrund störender Überlappungen nicht messbar. Nach Einstellung des Sputtergleichgewichtes bleibt der Blei- und Sauerstoffgehalt über die 2. bis 4. Schicht konstant. Chrom und Nickel sind nicht nachzuweisen.

An der Grenzfläche zum Substrat existiert ein Bereich höheren Chromanteils relativ zum Chrom/Nickelverhältnis im Substrat. Gleichzeitig erkennt man eine Erhöhung des Sauerstoffsignals.

Undotierte Schichten (Abbildung 5.1.8) zeigen in den oberen drei Lagen neben einer starken Vergrößerung des Zr:Ti-Verhältnisses in deren Zentrum eine leichte Erhöhung des Zirkoniumgehaltes an den Grenzflächen. In der ersten Schicht direkt auf dem Substrat sinkt der Zirkoniumgehalt kontinuierlich ab bis die Grenzfläche zur zweiten Schicht erreicht ist. Generell sind die Fluktuationen sehr viel schwächer ausgeprägt als in neodym-dotierten Schichten. Das Zr:Ti-Verhältnis schwankt zwischen 2 und 3,5.

Im Tiefenprofil aller beteiligten Elemente erkennt man neben den oben beschriebenen Fluktuationen bei Zirkonium und Titan einen verringerten Bleigehalt an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten. Er korreliert mit der geringfügigen Erhöhung des Zirkoniumgehaltes. Das Sauerstoffsignal ist bis zu dem Bereich konstant, ab dem Chrom und Nickel nachgewiesen werden. Der Anteil von Blei, Zirkonium und Titan sinkt entsprechend der Zunahme bei den Substratmaterialien. Das Chrom:Nickel-Verhältnis an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schichtsystem ist höher als im Substrat.

PZT-Vierfachsichten auf ULSM-elektrodierten Blechen (Abbildung 5.1.9) zeigen eine Verringerung des Zr:Ti-Verhältnisses an den Grenzflächen. Der Wert schwankt zwischen 2 und 3,5. Der Verlauf innerhalb der einzelnen Lagen ist unterschiedlich. In der 2. und 4. Beschichtung liegt das Maximum des Zr:Ti-Verhältnisses im Zentrum der Schicht, in der 1. und 3. Lage ist es in Richtung Schichtoberfläche verschoben. Diese Schichten scheinen auch geringfügig dünner zu sein. Die Fluktuation in der ersten Schicht ist im Vergleich zu den übrigen schwächer ausgeprägt.

Im Tiefenprofil erkennt man analog zu den direkt auf Hastelloy aufgetragenen Schichten einen geringeren Bleigehalt an den Grenzflächen. Das Sauerstoffsignal ist konstant. Im Bereich der ULSM-Elektrode, aufgrund des Mangan-Signals nachweisbar, steigt der Sauerstoffgehalt an. Mit fortschreitender Sputtertiefe erkennt man einen Bereich erhöhten Chromgehaltes. Zirkonium und Titan sind nicht mehr nachweisbar.

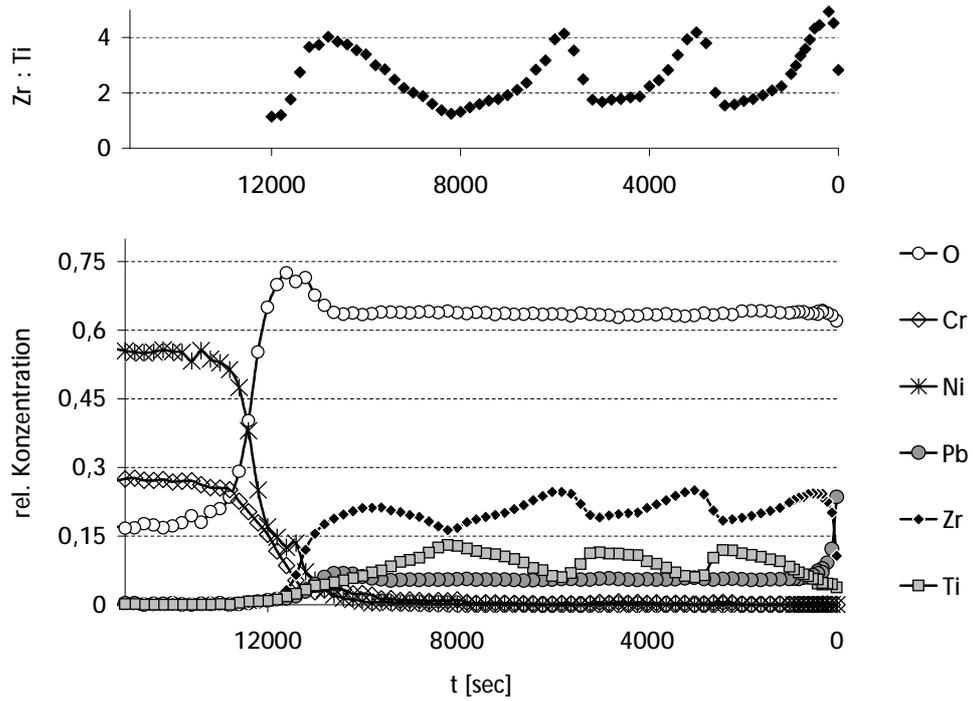


Abbildung 5.1.7 XPS-Tiefenprofile und daraus bestimmtes Zr:Ti-Verhältnis in Abhängigkeit von der Sputterzeit einer neodym-dotierten, direkt getemperten PZT-Vierfachsicht auf Hastelloy

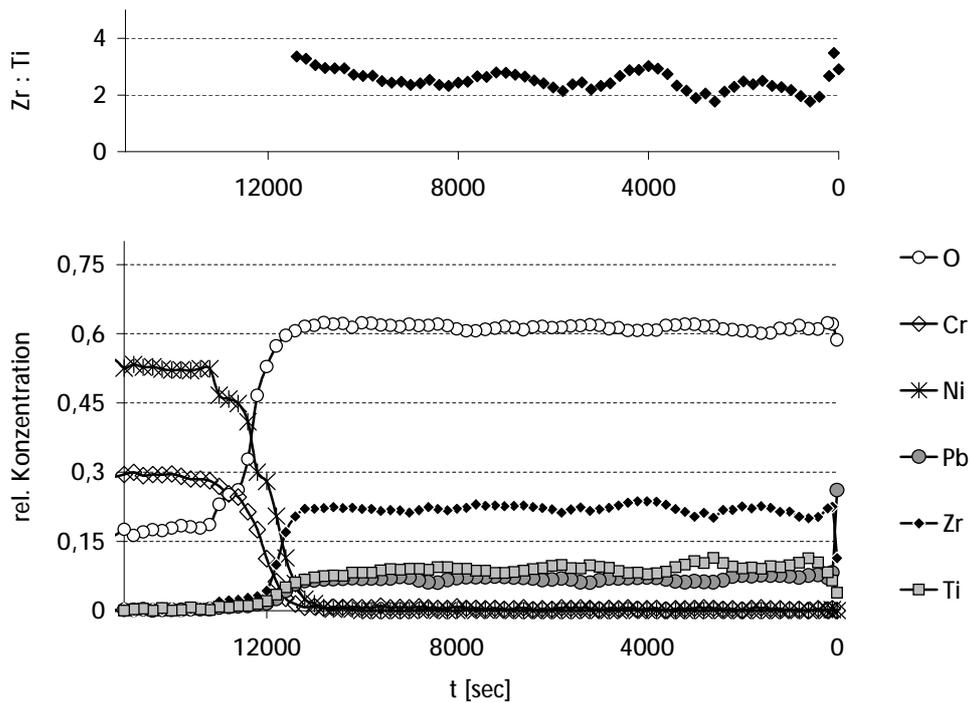


Abbildung 5.1.8 XPS-Tiefenprofile und daraus bestimmtes Zr:Ti-Verhältnis in Abhängigkeit von der Sputterzeit einer undotierten direkt getemperten PZT-Vierfachsicht auf Hastelloy

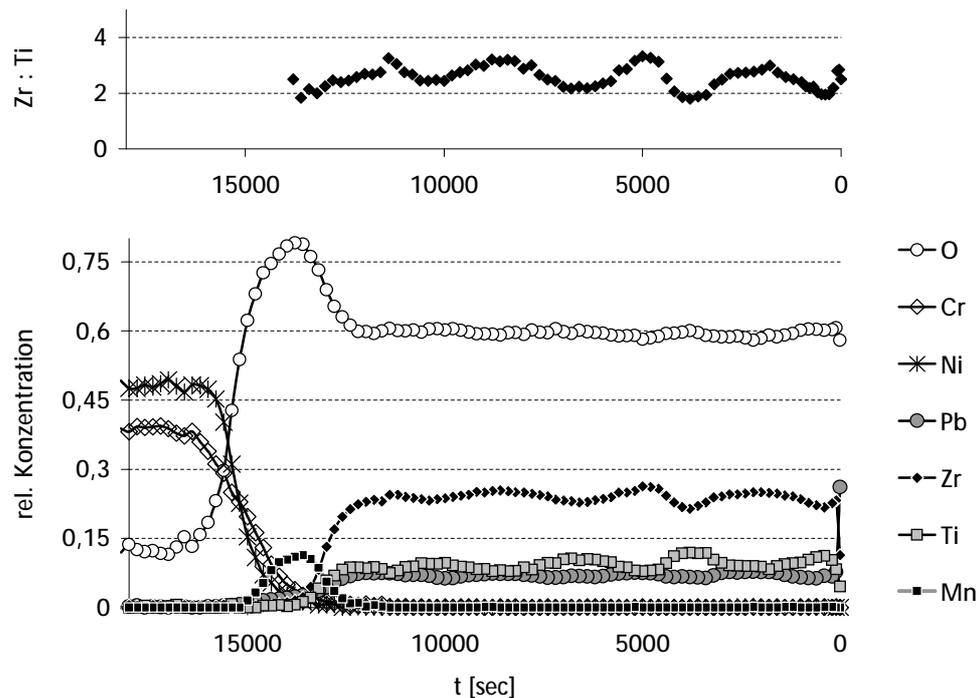


Abbildung 5.1.9 XPS-Tiefenprofile und daraus bestimmtes Zr:Ti-Verhältnis in Abhängigkeit von der Sputterzeit bei einer undotierten direkt getemperten PZT-Vierfachschrift auf ULSM-elektrodiertem Hastelloy

Die in den EDX-Tiefenprofilen meßbaren Chrom- und Nickelgehalte innerhalb der PZT-Schichten können zum größten Teil auf Kontaminationen während der Ionendünnung zurückgeführt werden, da Chrom und Nickel in den XPS-Tiefenprofilen in Höhe der PZT-Schicht nicht nachzuweisen sind (Abbildung 5.1.7 bis Abbildung 5.1.9).

Anders als in EDX-Tiefenprofilen wird bei XPS-Messungen ein ausgeprägtes Sauerstoffmaximum an der Grenzfläche zwischen Substrat und einer neodymdotierten, direkt getemperten Schicht beobachtet (Abbildung 5.1.7 und Abbildung 5.3.2). Es entsteht durch die Überlagerung der aus dem NiO und Pb $Ti_xZr_{1-x}O_3$ freigesetzten Photoelektronen. Durch die Porosität der Schicht werden beide Komponenten gleichzeitig angeregt und der nachgewiesene Sauerstoffgehalt ist gegenüber dem der PZT-Schicht erhöht. Da es in undotierten direkt getemperten Schichten an der Grenzfläche verstärkt zur Bildung von $NiCr_2O_4$ kommt, die poröse Schicht zunimmt und die Grenzfläche unebener wird, ist der Übergang zwischen Oxidschicht und PZT-Beschichtung diffuser (s. auch Abschnitt 5.3). Außerdem ist die PZT-Schicht poröser, was zu ungleichmäßigem Materialabtrag während des Sputtervorganges führt. Das leichte Chrom/Sauerstoff-Plateau in Abbildung 5.1.8 am Beginn der Oxidschicht kommt durch den simultanen Nachweis von Photoelektronen aus Hastelloy und $NiCr_2O_4$ zustande, das folgende Nickelplateau analog durch den Nachweis aus Hastelloy und NiO.

In der XPS sind Lanthan und Strontium nicht simultan mit den anderen vorkommenden Elementen analysierbar (s. Abschnitt 4.3). Darum wird an der ULSM-Schicht in den XPS-Messungen in Abbildung 5.1.9 ein hoher Sauerstoffanteil gemessen.

5.1.4 Nachgetemperte Schichten

Unter nachgetemperten Schichten sind Mehrschichtsysteme zu verstehen, bei denen jede Lage unmittelbar nach dem Auftrag unter 525°C zwischengetempert und anschließend das gesamte Schichtsystem bei 600°C nachgetempert wurde (s. Abbildung 5.1.1).

Im Falle neodymdotierter Schichten ist der Einfluß der Nachtemperaturdauer auf die Gefüge- und Phasenentwicklung exemplarisch untersucht worden. Es zeigt sich, daß bereits nach 5 bis 10 Minuten Haltezeit die Perowskitumwandlung vollständig abgelaufen ist (s. Abschnitt 5.2.2) und die Schichten ferroelektrische Eigenschaften zeigen (Abschnitt 5.4.2). Längere Auslagerungszeiten erbringen keine Verbesserung der ferroelektrischen Eigenschaften.

Aus diesem Grund wurden für vergleichende transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an undotierten Schichten lediglich 10 Minuten nachgetemperte Schichten hinzugezogen.

In Abbildung 5.1.10 ist die Übersichtsaufnahme einer bei 525°C zwischengetemperten neodymdotierten Vierfachsicht zu sehen, die noch nicht nachgetempert wurde. Die gesamte Schicht hat sich im Laufe der TEM-Präparation vom Substrat gelöst.

Die Oberfläche und Basis einer jeden Lage ist über eine Höhe von 100 nm dicht. Auf der vierten Lage erstreckt sich der dichte Bereich sogar über 200 nm. In der Mitte existiert jeweils ein 450 nm hoher Bereich homogener Porosität. Direkt an den Grenzflächen befinden sich einzelne Poren. Die ersten drei Lagen weisen Risse auf, die sich über die gesamte Höhe einer Lage erstrecken. An ihren Rändern befinden sich offene Poren.

Mit Hilfe von EDX wurde die Elementzusammensetzung entlang des Querschnitts senkrecht zur Oberfläche des Schichtsystems bestimmt. Es läßt sich eine Abnahme des Zirkoniumgehaltes im dichten Bereich an der Grenzfläche zwischen zwei einzelnen Lagen feststellen. Zusätzlich kommt es im Unterschied zu direkt getemperten Proben auch im porösen Bereich zu größeren Schwankungen im Zr:Ti-Verhältnis. Der Bleigehalt bleibt über den gesamten Schichtquerschnitt annähernd konstant. Direkt auf der steigt der Bleigehalt bei gleichzeitiger Abnahme des Sauerstoffgehaltes an.

Die Schichten sind vollständig kristallisiert. Im dichten Bereich auf der letzten Schicht (4.) finden sich neben feinkristallinem Pyrochlor einzelne Bleioxidkristallite. Die Radien der Ringe in den Beugungsdiagrammen lassen sich kristallinen Phasen unterschiedlicher Oxidationsgrade zuordnen, daher ist keine genauere Phasenbestimmung möglich. Der poröse Bereich darunter besteht aus PZT in der Pyrochlorphase. Die ersten Perowskitkristallite finden sich im dichten Bereich an der Grenzfläche zwischen dritter und vierter Schicht. Ab der dritten Schicht kann man Perowskitkristallite auch innerhalb des porösen Bereichs in feinkristalliner Pyrochlormatrix nachweisen.

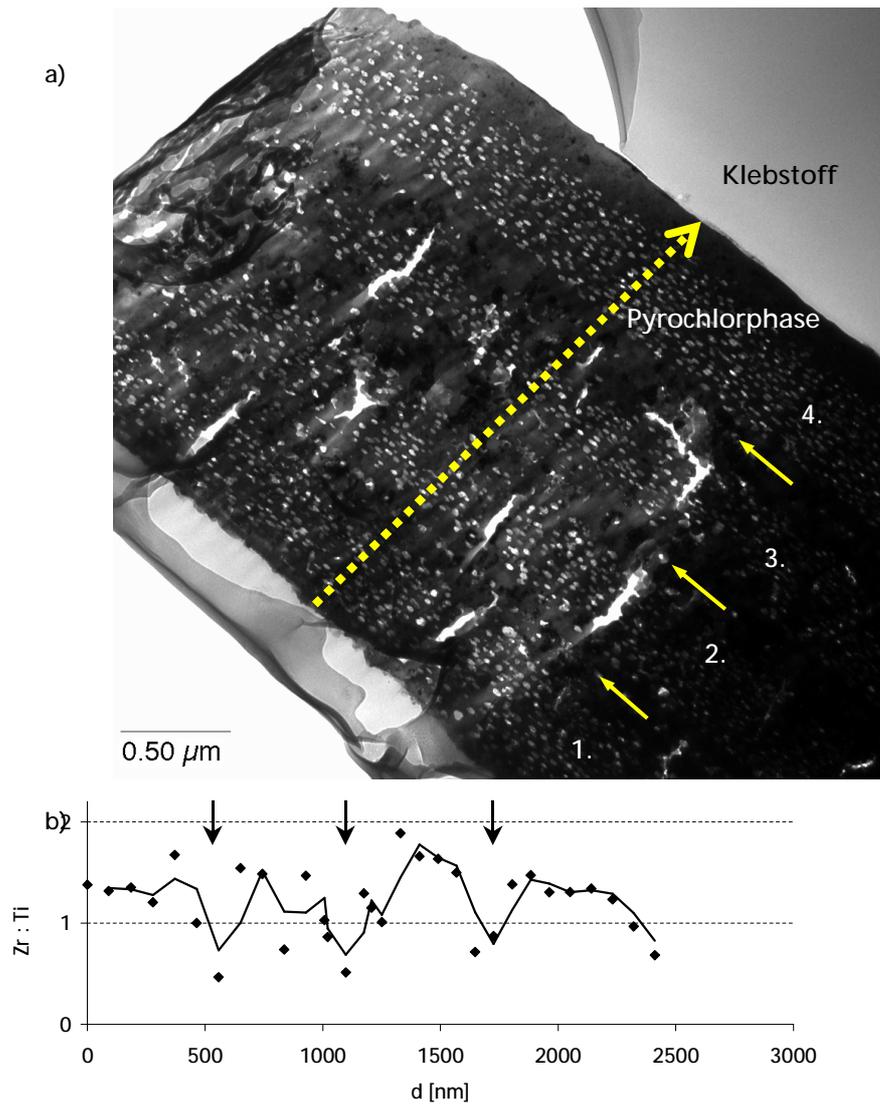


Abbildung 5.1.10 a) TEM-Übersichtsaufnahme einer neodymdotierten, unter 525 °C zwischengeperten, nicht nachgetemperten PZT-Vierfachsicht
 b) EDX-Profil des Zr:Ti-Verhältnisses entlang des Querschnitts (gestrichelter Pfeil in a))
 Die Lage der Grenzflächen zwischen den Schichten ist mit kurzen Pfeilen markiert.

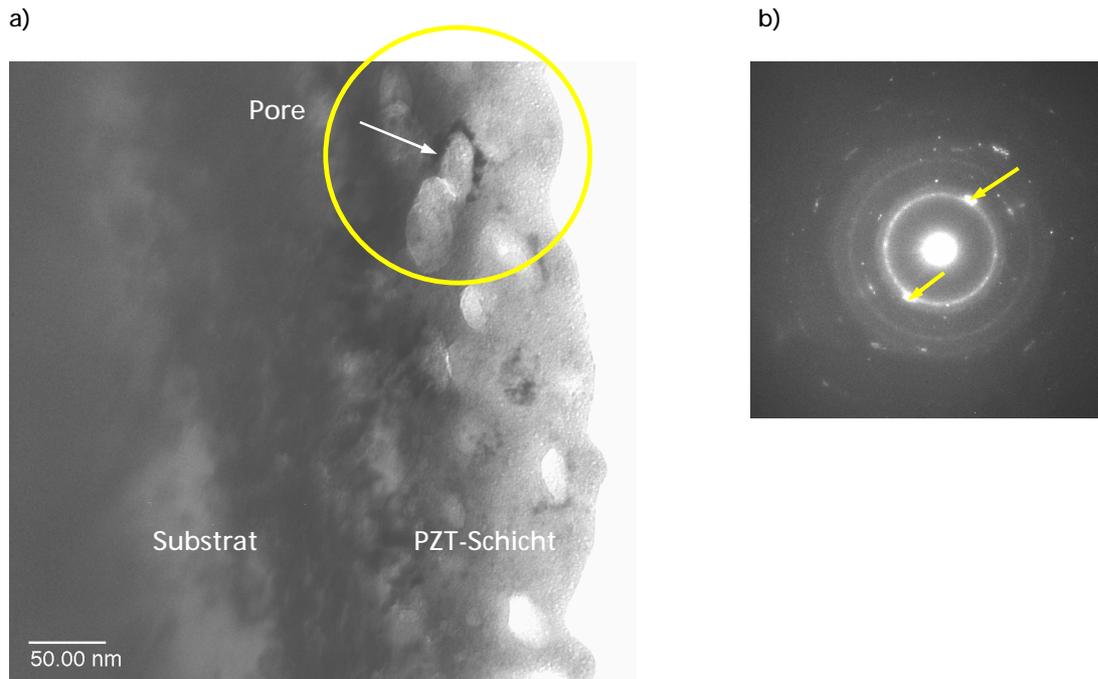


Abbildung 5.1.11 a) TEM-Hellfeld-Aufnahme der einer zwischengetemperten, neodymdotierten PZT-Schicht an der Grenzfläche zum Substrat
 b) Zugehöriges Beugungsbild (eingekreister Bereich in a))
 Ringe lassen sich der Pyrochlorphase, die scharfen, punktförmigen Reflexe der Perowskitphase zuordnen.

Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.1.11 gegeben. In der TEM-Aufnahme ist die Schichtlage dargestellt, die unmittelbar auf dem Substrat abgeschieden, bei 525°C gesintert wurde und drei weitere Temperzyklen bei Auftrag der folgenden Schichten erfahren hat. Eine Pore, welche sich 50 nm über der Grenzfläche befindet, ist von Kristalliten umgeben. Die punktuelle EDX-Analyse ergibt einen signifikant höheren Titan-gehalt am Rand der Pore als im übrigen Gefüge.

Im Beugungsbild sind neben Ringen, deren Durchmesser sich Gitterebenenabständen der Pyrochlorphase zuordnen lassen, am innersten Ring Punkte zu erkennen, die sich in einem geringfügig größeren Abstand vom Primärstrahl befinden. Sie entsprechen den {110}-Gitterebenenabständen der Perowskitphase.

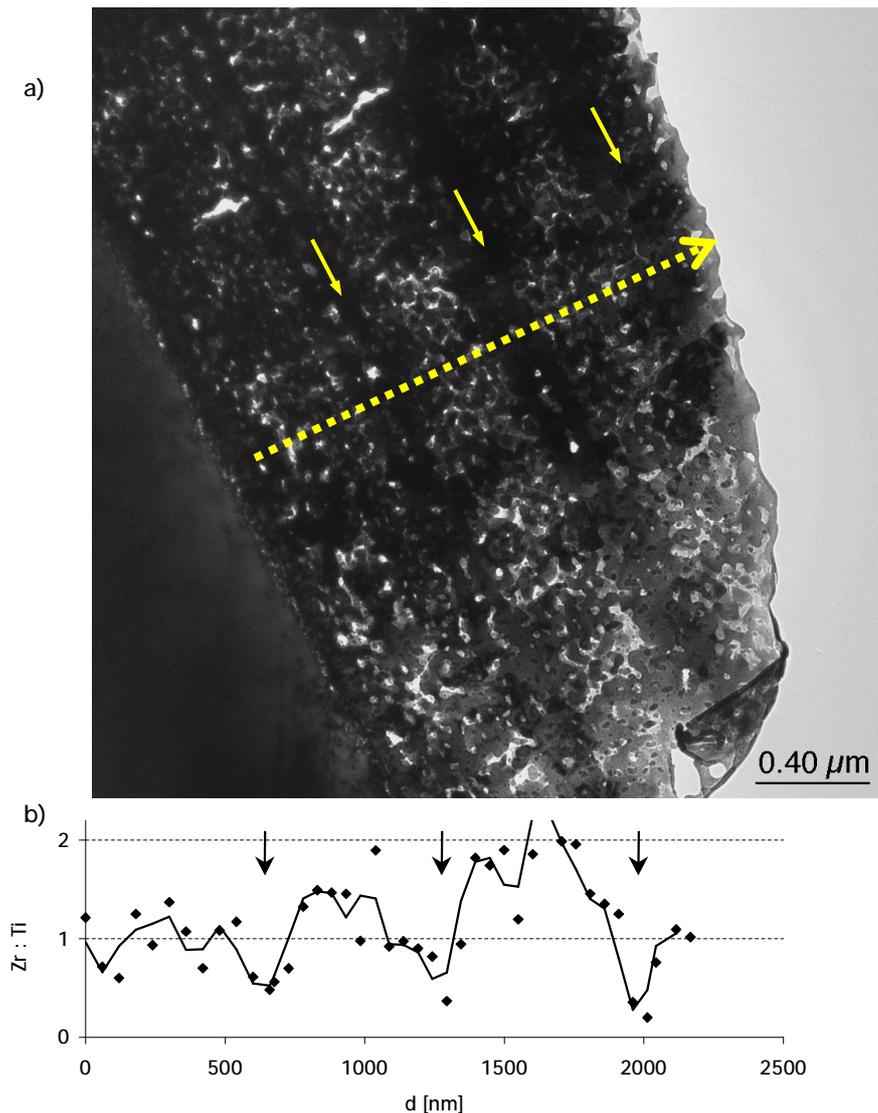


Abbildung 5.1.12 a) Übersicht-TEM-Hellfeldaufnahme einer nachgetemperten, Nd-dotierten PZT-Vierfachsicht
 b) EDX-Profil des Zr:Ti-Verhältnisses entlang des Querschnitts (gestrichelter Pfeil)
 Die Lage der Grenzflächen ist mit kurzen Pfeilen markiert.

In Abbildung 5.1.12 ist eine TEM-Aufnahme der vom Substrat aus gesehen ersten drei Lagen einer nachgetemperten neodymdotierten Vierfachsicht abgebildet.

Sie besitzt ein polykristallines Gefüge, dessen Kristallitgröße um 50 nm Durchmesser liegt. An den Grenzflächen zwischen einzelnen Schichten bilden sich dichte Bereiche aus. Direkt an den Grenzflächen sind eine Reihe einzelner Poren zu erkennen.

Beugungsexperimente belegen, daß die Kristallite statistisch, nicht geordnet gegeneinander ausgerichtet sind und in der Perowskitphase vorliegen. Die Pyrochlorphase ist nach 5 Minuten Nachtemperaturzeit in den mittleren Lagen nicht mehr nachweisbar.

Die Zusammensetzung der nachgetemperten Sol-Gel-Schichten ist mit EDX bestimmt worden. Der Blei- und Neodymgehalt bleibt über den gesamten Schichtquerschnitt konstant. Das Zr:Ti-Verhältnis sinkt in den dichten Bereichen an den Grenzflächen ab. Im porösen Bereich ist das Zr:Ti-Verhältnis höher, unterliegt aber starken Schwankungen.

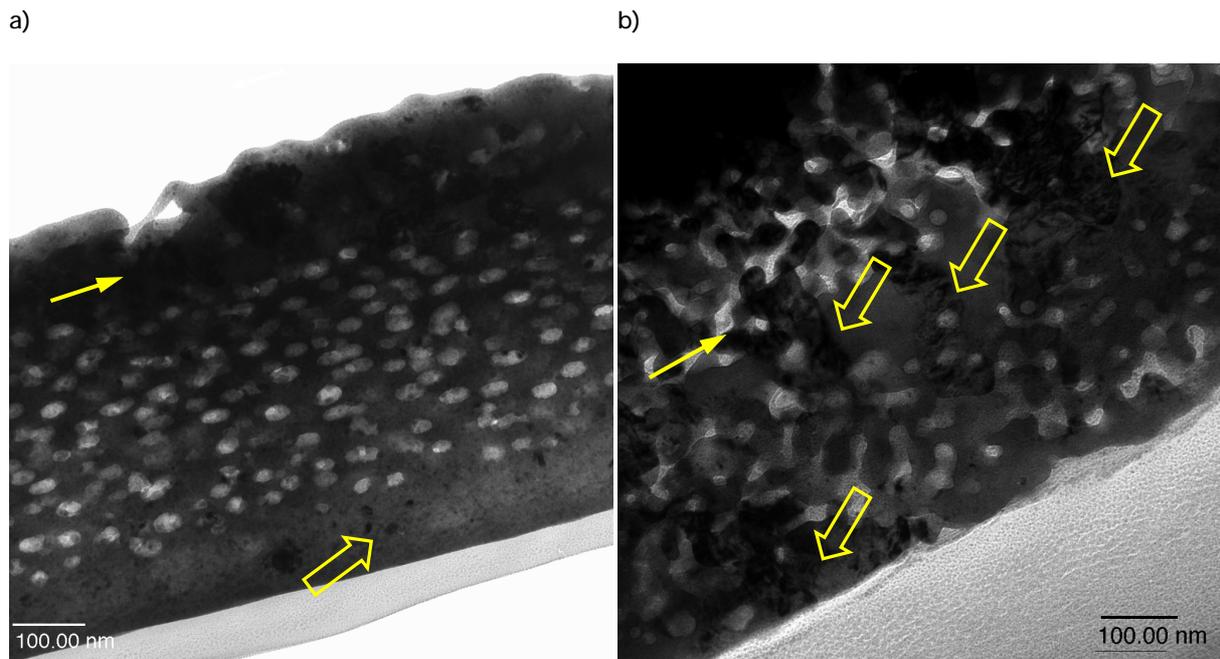


Abbildung 5.1.13 TEM-Hellfeldaufnahmen der Oberflächenschicht von neodymdotierten Vierfachsichten (die Grenzfläche zur 3. Lage ist mit einem Pfeil markert):
 a) 1x 525°C zwischengetempert:
 In der feinkristallinen Pyrochlormatrix sind vereinzelt Bleioxidkristallite nachweisbar (offener Pfeil).
 b) 10 Minuten nachgetempert:
 Kristallite in der Perowskitphase von 50-200 nm Ausdehnung (offene Pfeile).

In der ersten Schicht direkt auf dem Substrat liegen die Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis in der gleichen Größenordnung, die bei den zwischengetemperten Schichten beobachtet wurde. Die Fluktuationen verstärken sich in den vom Substrat weiter entfernten Lagen.

Abbildung 5.1.13 zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen der Oberflächen einer unter 525°C zwischengetemperten Vierfachsicht und einer 10 Minuten bei 600 °C nachgetemperten Vierfachsicht.

In der Oberflächenschicht der nicht nachgetemperten Probe, die lediglich eine thermische Behandlung bei 525 °C erfahren hat, ist die Perowskitphase nicht nachweisbar. Zusätzlich zur Pyrochlorphase ist auch PbO zu beobachten.

Die nachgetemperte Schicht besteht in erster Linie aus Perowskitkristalliten. Direkt an der Oberfläche ist vereinzelt PZT in der Pyrochlorphase nachweisbar.

Der dichte Bereich an der Oberfläche wird porös und es bilden sich polykristalline Bereiche von 50 nm bis 200 nm Ausdehnung, in denen die Kristallite ähnliche Orientierung besitzen und deshalb in der Hellfeldaufnahme insgesamt dunkel erscheinen. Ihre Ränder weisen eine erhöhte Porosität auf.

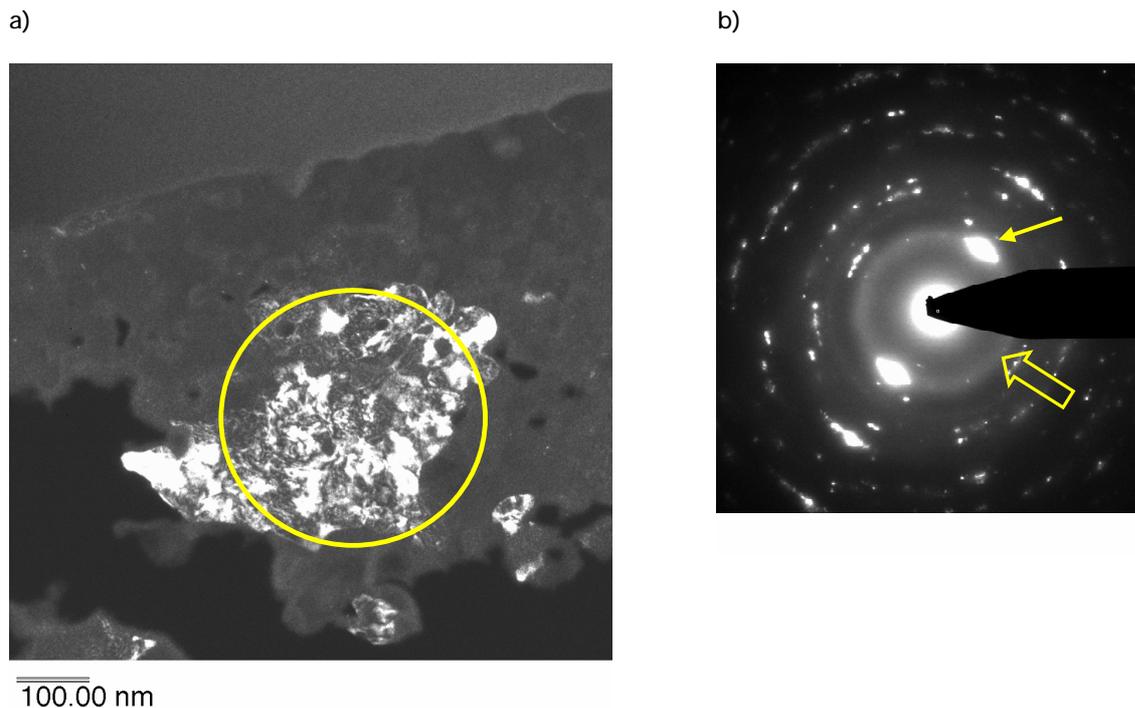


Abbildung 5.1.14 a) TEM Dunkelfeldabbildung der Oberflächenschicht einer neodymdotierten, nachgetemperten PZT-Schicht
 b) Zugehöriges Beugungsbild
 Die Dunkelfeldaufnahme wurde mit der Ansammlung heller Reflexe (kleiner Pfeil) angefertigt. Man erkennt, daß es sich nicht um einen Einkristall, sondern um viele Kristallite ähnlicher Orientierung handelt.
 Der diffuse Ring (offener Pfeil) läßt sich Resten in der Pyrochlorphase zuordnen.

In Abbildung 5.1.14 wird diese Beobachtung noch einmal durch eine Dunkelfeldaufnahme einer nachgetemperten Schicht und das zugehörige Beugungsbild belegt. Die große helle Fläche (Abbildung 5.1.14 a) stammt von mehreren Perowskitkristalliten ähnlicher Orientierung. Der helle diffuse Ring im Beugungsbild (Abbildung 5.1.14 b), offener Pfeil) läßt sich feinkristallinem Pyrochlor zuordnen. Auf ihm lassen sich zusätzliche schwache Reflexe erkennen, die von Kristalliten größerer Ausdehnung stammen.

Anhand von Hellfeldbildern läßt sich der Äquivalentdurchmesser der Kristallite bestimmen, die sich bei verschiedenen Durchstrahlungsrichtungen in Braggstellung befinden. Das Porenvolumen des Gefüges ist ohne genaue Kenntnis der Präparatdicke in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht abschätzbar. Für die Gefügeanalyse in Abbildung 5.1.15 wird der Durchmesser der Poren betrachtet.

Ein mehrphasiges, polykristallines Gefüge erschwert eine genaue Phasenzuordnung der vermessenen Kristallite. In der Darstellung der Verteilung der Kristallit- und Porengröße werden darum alle Kristallite der auftretenden Phasen gleich berücksichtigt. Man kann davon ausgehen, daß für nicht nachgetemperte Schichten in Abbildung 5.1.15 a) die Kristallite in den ersten drei Lagen Perowskite sind, während in der Oberflächenschicht nur Bleioxid und PZT in der Pyrochlorphase vermessen werden.

Die Größe der Poren ändert sich bei mehrmaligem Zwischentempern unter 525 °C nicht. Sie bleibt konstant bei 30 nm. Es ist jedoch eine Zunahme der Kristallitgröße in höheren Schichten zu beobachten. Von der ersten bis zur dritten Schicht steigt sie von 15 auf 35 nm an. In der vierten Schicht, die nur einmal bei 525°C getempert wurde, haben die Kristallite einen Durchmesser von 6 nm.

In Abbildung 5.1.15 b) ist die Verteilung der Kristallit und Porengröße nach unterschiedlich langen Nachtemperzeiten dargestellt. Da das Erscheinungsbild nachgetemperter Schichtsysteme über die vier Lagen einheitlicher ist als direkt nach dem Zwischentempern (Abbildung 5.1.12, Abbildung 5.1.13), werden die Mittelwerte der Kristallit- und Porengröße über alle vier Schichten betrachtet.

Die Größe der Poren bleibt gegenüber der ungetemperten Schicht weitgehend erhalten und liegt bei 30 nm. Die Kristallitgröße steigt nach 10 Minuten Nachtempern von 20 auf 40 nm an. Die Kristallitgrößenverteilung verbreitert sich für längere Nachtemperzeiten.

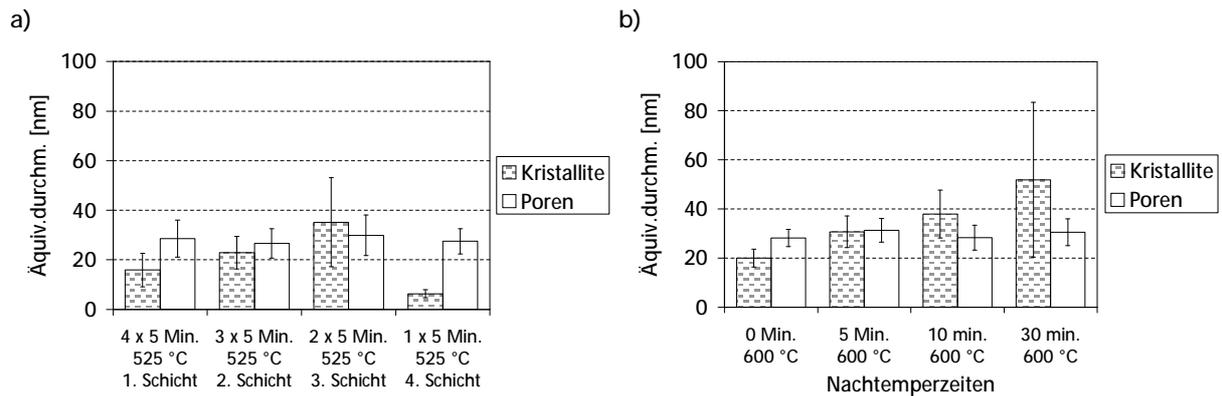
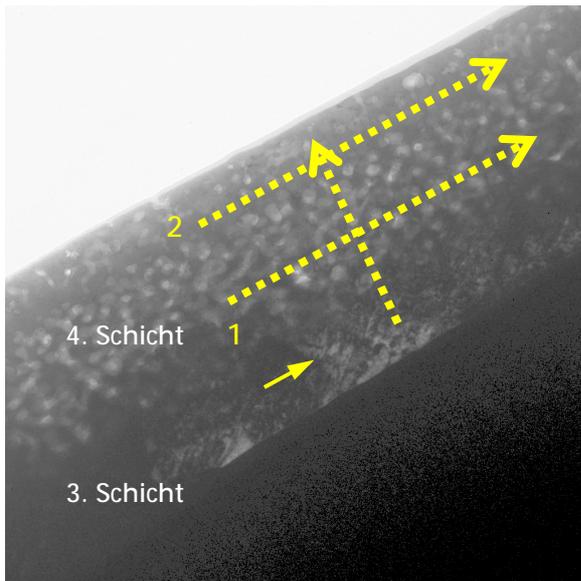


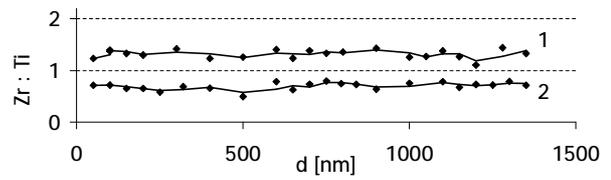
Abbildung 5.1.15 Entwicklung der Kristallit und Porengröße in einem unter 525°C zwischentemperten Schichtsystem (a) und nach unterschiedlich langen Nachtemperzeiten (b)

a)

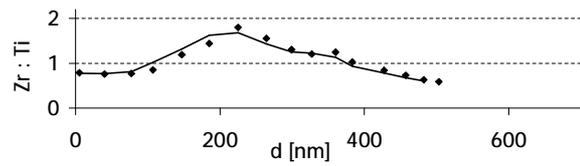
0.20 μm

b)

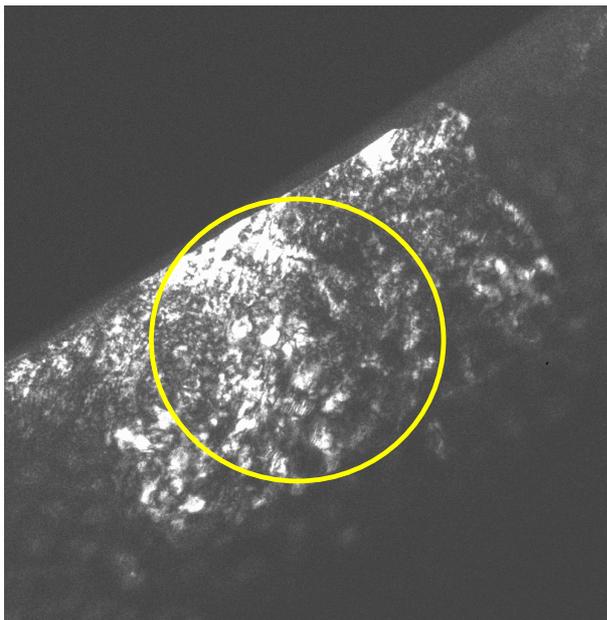
parallel zur Oberfläche:



senkrecht zur Oberfläche:



c)



100.00 nm

d)

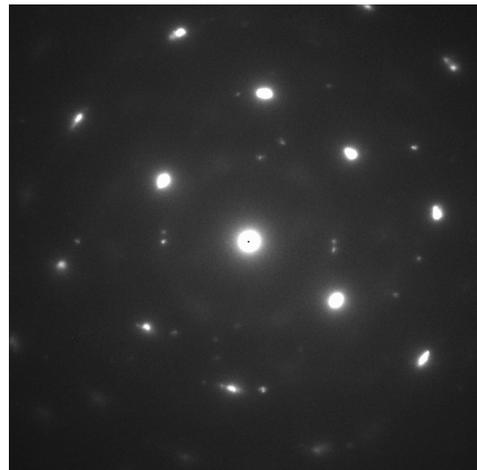


Abbildung 5.1.16 a) TEM-Übersichtshelldfeldaufnahme der Oberflächenschicht einer undotierten, nachgetemperten Vierfachsicht
 b) Zr:Ti Verhältnis parallel zur Oberfläche und senkrecht dazu (1: Poröser Bereich, 2: Oberfläche)
 c) Dunkelfeldaufnahme eines Kristalliten in der Oberflächenschicht
 d) Zugehöriges Beugungsbild (eingekreister Bereich)

Bei nachgetemperten, undotierten Schichtsystemen konnte nur die Oberflächenschicht und ein schmaler Bereich an der Grenzfläche (Abbildung 5.3.6) elektronentransparent präpariert werden.

In Abbildung 5.1.16 ist eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche zu sehen. Unmittelbar an der Oberfläche ist ein verdichteter Bereich von 100 nm Dicke zu erkennen. Aufgrund der schlechten Durchstrahlbarkeit des Präparates lassen sich keine Aussagen über die Dichte unterhalb des porösen Bereiches machen.

Wie in der Dunkelfeldaufnahme c) unter der Übersicht zu erkennen, besteht die Schicht aus quaderförmigen Kristalliten, die vertikal über die gesamte Lage ausgedehnt sind, jedoch nicht über die Grenzfläche reichen. Ihre laterale Ausdehnung kann über $1\mu\text{m}$ betragen. Im Zentrum der Oberflächenschicht beträgt das Zr:Ti-Verhältnis 1,3 und sinkt sowohl in Richtung der Oberfläche, als auch in Richtung Substrat auf einen Wert von 0,7 ab. Parallel zur Oberfläche findet keine Fluktuation statt.

Das zu dem abgebildeten Kristalliten gehörige Beugungsbild bestätigt noch einmal, daß es sich um einen Einkristall handelt. In diesem Beispiel wird der Kristall in Richtung $[2-31]$ durchstrahlt. Aus den Beugungsreflexen läßt sich ein c/a -Verhältnis von 1,025 bestimmen. Führt man mehrere Beugungsexperimente in Feinbereichsbeugung und konvergenter Beugung entlang der EDX-Analyse senkrecht zur Oberfläche aus, so läßt sich im dichten, titanhaltigeren Bereich an der Oberfläche eine stärkere Verzerrung von $c/a=1,029$ feststellen.

Ein benachbarter Kristall, der in $[101]$ -Richtung durchstrahlt wird, hat ein c/a -Verhältnis von 1,005. Der Unterschied im Kippwinkel relativ zum Elektronenstrahl beträgt dabei für die beiden Kristallite nur wenige Grad.

5.2 Untersuchung der Kristallstruktur mittels Elektronenbeugung (ED) und Röntgendiffraktometrie (XRD)

5.2.1 Direkt getempert

In Abbildung 5.2.1 sind die Röntgendiffraktogramme neodymdotierter und undotierter PZT-Vierfachsichten auf 6 Minuten angelassenem Hastelloy abgebildet. Sie wurden unter streifendem Einfall bei variierten Einfallswinkeln aufgenommen, um die auftretenden Phasen qualitativ lokalisieren zu können.

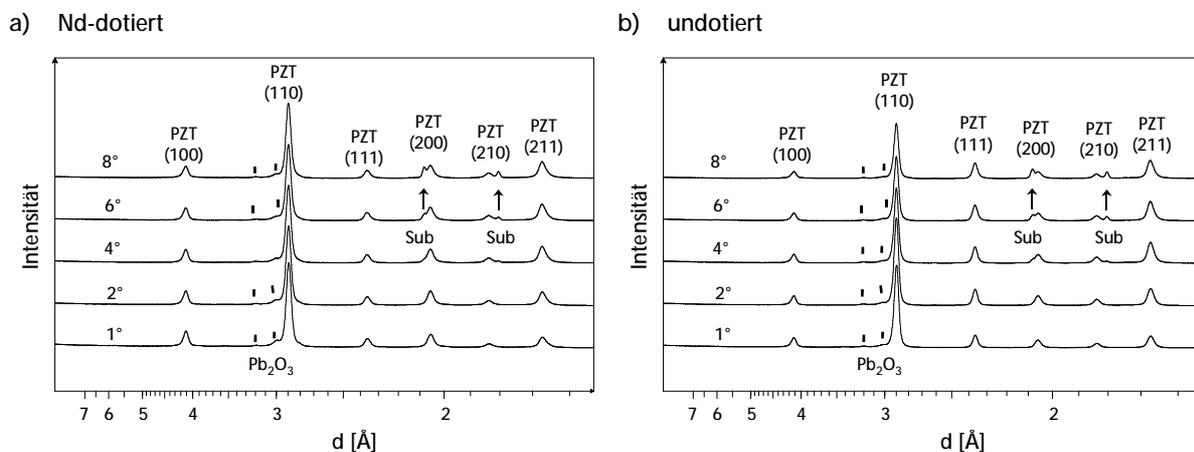


Abbildung 5.2.1 GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von 1° bis 8° direkt bei 600 °C gesinterten PZT-Vierfachsichten:
a) neodymdotiert, b) undotiert.

Die Schichten bestehen hauptsächlich aus PZT in der Perowskitphase. Eine Aufspaltung der Reflexe, die eine Zuordnung zur tetragonalen oder rhomboedrischen Phase ermöglichen würde, ist in keiner der direkt getemperten Schichten zu beobachten. Die Reflexbreite der (001)/(100)- und (011)/(110)-Reflexe, beziehungsweise im Falle einer rhomboedrischen Verzerrung die der (111)-Reflexe ist dafür aufgrund der geringen Kristallitgröße zu hoch.

Der Nachweis der tetragonalen Phase, insbesondere bei den PZT(200/002)- und (102/201)-Reflexen, deren Aufspaltung größer ausfällt, ist wegen der in der Nähe liegenden Substratreflexe nicht möglich.

Zur Indizierung in Abbildung 5.2.1 werden darum kubische Indices verwendet.

An der linken Flanke des PZT (110)-Reflexes sind schwache Reflexe einer Nebenphase zu erkennen. Sie lassen sich kristallinem Pb_2O_3 zuordnen, für dessen Bildung normalerweise ein hoher Sauerstoffpartialdruck nötig ist [Gre90], das aber auch durch thermische Zersetzung von bleihaltigen, organischen Verbindungen unter Normalbedingungen entstehen kann [Deb99]. Die relative Intensität seiner Reflexe ist in den dotierten Schichten ein wenig höher. Es läßt sich keine Abhängigkeit der Intensität vom Einfallswinkel feststellen. Ab einem Einfallswinkel von 4° treten Reflexe des Substrates auf und verstärken sich mit steilerem Einfall. In dotierten Schichten bleibt die Intensität des PZT (110) Reflexes relativ zu den PZT (100) und (111) Refle-

zen mit zunehmendem Einfallswinkel konstant. In undotierten Schichten nimmt sie geringfügig ab. Generell sind die relativen Intensitäten der {100}-Reflexe in dotierten Schichten höher. In undotierten Schichten ist der (111)-Reflex stärker.

Werden die Schichten auf die Metallsubstrate aufgetragen (Abbildung 5.2.12), die zuvor mit einer ULSM-Elektrodierung versehen worden sind, so ähneln die relativen Intensitäten mit dem ausgeprägten (100)-Reflex eher denen der neodymdotierten Schichten. Darüber hinaus ändert sich auch bei Schichten auf elektrodierten Blechen das Verhältnis der Reflexintensitäten nicht mit dem gewählten Einfallswinkel.

5.2.2 Nachgetempert

Bei nachgetemperten Schichten wurde jede einzelne Lage direkt nach dem Auftrag zunächst für 5 Minuten unter 525°C gesintert. Die Diffraktogramme unter streifendem Einfall (Abbildung 5.2.2) zeigen im Falle neodymdotierter Schichten eine Erhöhung der PZT-Perowskitreflexe mit zunehmendem Einfallswinkel relativ zu denen der Pyrochlorphase. PZT liegt demnach in den oberen Schichtlagen vorzugsweise in der Pyrochlorphase vor. In undotierten Schichtsystemen ist die Perowskitphase nach 525°C Zwischentempern nicht nachweisbar. Sowohl in dotierten als auch in undotierten Schichtsystemen treten die Substratreflexe ab einem Einfallswinkel von 6° auf.

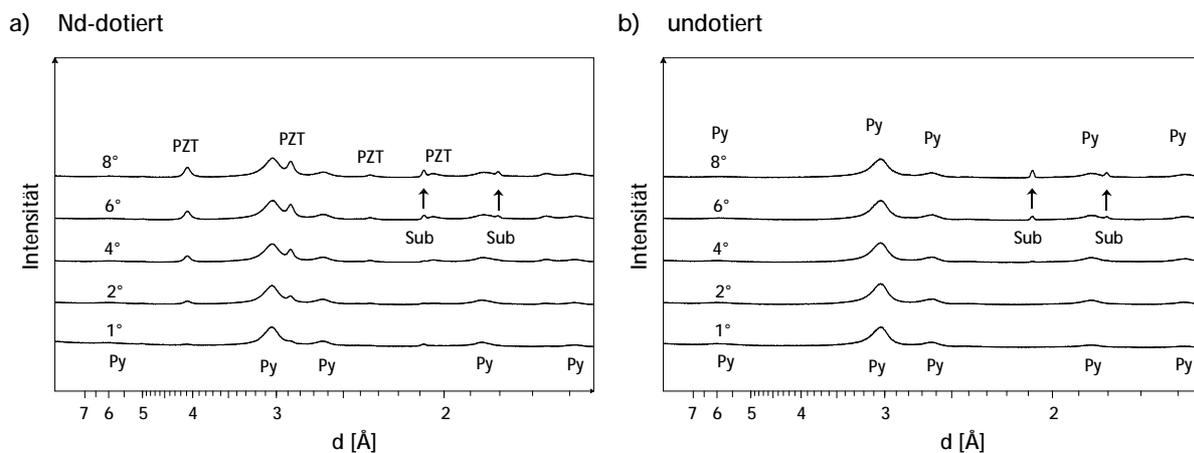


Abbildung 5.2.2 GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von 1° bis 8° von PZT- Vierfachsichten, die unter 525 °C zwischengetempert wurden:
a) neodymdotiert, b) undotiert.

Werden neodymdotierte Schichten, die unter 525°C zwischengetempert wurden, bei 600 °C nachgetempert, so ist die Umwandlung in die Perowskitphase nach 5 Minuten Nachtemperaturzeit nahezu vollständig (Abbildung 5.2.3). Unter 2° Einfallswinkel sind noch deutlich Reste von kristallinem Bleioxid nachzuweisen. Bei 6° Einfallswinkel sind die zugehörigen Reflexe schwächer. Nach 10 Minuten Nachtemperaturzeit existiert nur noch eine schwache Schulter am PZT (110)-Reflex. Sie ist für hohe und niedrige Einfallswinkel gleich stark.

Die Intensitätsverhältnisse der Perowskitreflexe ändern sich auch bei längeren Nachtemperaturzeiten nicht mehr. Es ist jedoch ein Unterschied im Verhältnis des (100)- und (110)-Reflexes zwischen nachgetemperten und lediglich zwischengetemperten Schichten auszumachen. In zwischengetemperten Schichtsystemen

besitzen der (100)- und (110)-Reflex ungefähr gleiche Intensität, in nachgetemperten Schichtsystemen steigt die relative Intensität des (110)-Reflexes besonders bei höheren Einfallswinkeln an.

Insbesondere steigt in nachgetemperten Schichten die relative Intensität der höher indizierten Perowskitreflexe an. Jene Reflexe sind in den bei 525°C zwischengetemperten Schichtsystemen schwächer nachzuweisen.

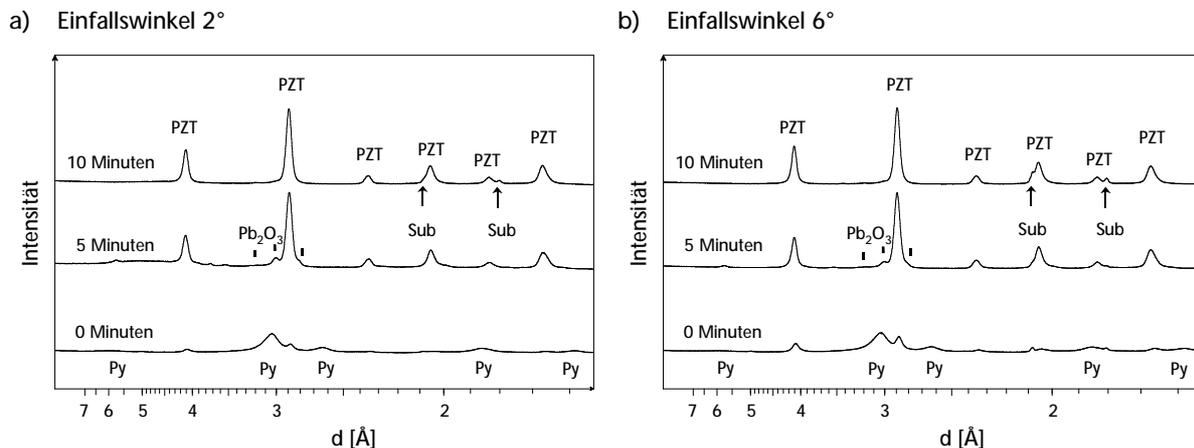


Abbildung 5.2.3 GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von a) 2° und b) 6° von neodymdotierten, bei 525°C zwischengetemperten PZT- Vierfachsichten, die unterschiedlich lang bei 600 °C nachgetempert wurden

Des weiteren sind undotierte PZT-Vierfachsichten auf 6 Minuten angelassenen und ULSM-elektrodierten Hastelloyblechen unter 525 °C zwischengetempert und bei 600 °C unterschiedlich lange ausgelagert worden.

Bei nicht nachgetemperten Schichten auf 6 Minuten bei 600°C vorbehandelten Hastelloysubstraten und auf ULSM-elektrodierten Blechen ist lediglich PZT in der Pyrochlorphase nachweisbar (Abbildung 5.2.4). Bei höheren Einfallswinkeln treten zusätzlich Substratreflexe auf. Auf elektrodierten Blechen ist bei höheren Einfallswinkeln auch schwach ein Reflex bei $d=2,75 \text{ \AA}$ zu erkennen, der von der kristallinen ULSM-Elektrode stammt.

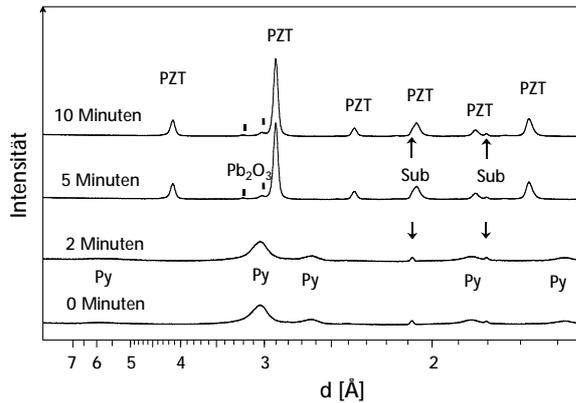
Nach 2 Minuten Nachtemperaturzeit unter 600°C tritt in Schichten, die auf elektrodierten Blechen abgeschieden wurden neben der Pyrochlor- auch die Perowskitphase auf (Abbildung 5.2.4 c) und d)). Die Intensität der zur Perowskitphase gehörigen Reflexe relativ zu denen der Pyrochlorphase ist für höhere Einfallswinkel größer (Abbildung 5.2.4 c)). Das bedeutet, daß sich die Pyrochlorphase vorzugsweise in oberflächennahen Bereichen befindet.

Nach 5 Minuten Nachtemperaturzeit bei 600 °C ist die Pyrochlorphase nicht mehr nachzuweisen. Es treten Reflexe an den Flanken des PZT (110)-Peaks auf, die kristallinem Bleioxid zugeordnet werden können.

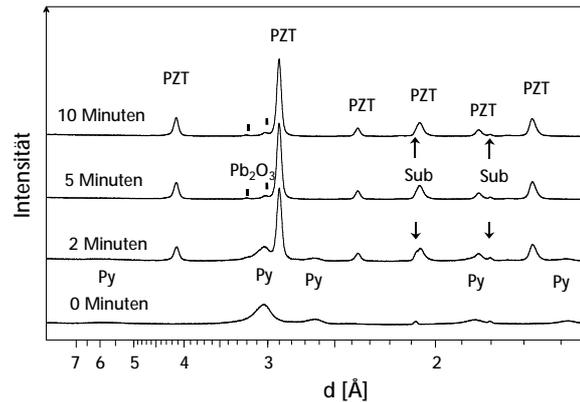
Zwischen 5 und 10 Minuten Nachtemperaturzeit existieren keine Unterschiede in den Diffraktogrammen. Das Verhältnis der Intensitäten der niedrig indizierten Perowskitreflexe ändern sich mit wachsendem Einfallswinkel nicht. Der (211)-Reflex ist für größere Einfallswinkel höher.

Nach 2 Minuten Nachtempern bei 600 °C ist in Schichten, die direkt auf die Blechen aufgebracht wurden weiterhin nur die Pyrochlorphase nachweisbar. Nach 5 Minuten tritt sie nicht mehr auf. In den Diffraktogrammen der 5 bis 10 Minuten nachgetemperten Schichten sind nur die Perowskitphase und das oben erwähnte Bleioxid als Nebenphase nachzuweisen. Es sind keine Unterschiede zu den Diffraktogrammen der Schichten auf elektrodierten Blechen zu erkennen.

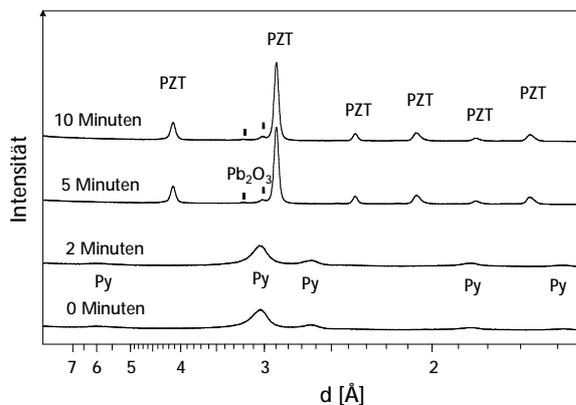
a) Hastelloy
undotierte Vierfachsicht,
Einfallswinkel 6°



c) Hastelloy + ULSM-Elektrode
undotierte Vierfachsicht,
Einfallswinkel 6°



b) Hastelloy
undotierte Vierfachsicht,
Einfallswinkel 1°



d) Hastelloy + ULSM-Elektrode
undotierte Vierfachsicht,
Einfallswinkel 1°

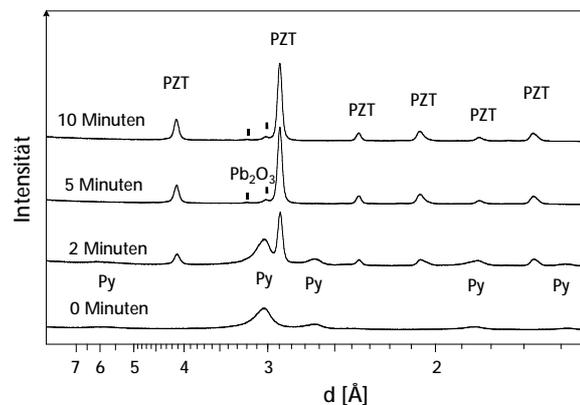


Abbildung 5.2.4 GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von 1° und 6° von unterschiedlich lang nachgetemperten, undotierten PZT- Vierfachsichten auf rein thermisch vorbehandelten und ULSM-elektrodierten Hastelloysubstraten

5.2.3 Einfluß der Zusammensetzung

Wie in Abschnitt 2 erwähnt sollen in PZT bei einem Zr:Ti-Verhältnis von 53:47 unterhalb der Curietemperatur die rhomboedrische und tetragonale Phase koexistieren. In keiner der in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 untersuchten Proben ist in den Diffraktogrammen der Nachweis einer entsprechenden Reflexaufspaltung zu erbringen.

Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden direkt getemperte PZT-Vierfachsichten aus Solen hergestellt, die unterschiedliche Zr:Ti-Verhältnisse in dem nominell tetragonalen Bereich des Phasendiagrammes besitzen. Die Solzusammensetzung wurde zwischen Zr:Ti=53:47 bis Zr:Ti=30:70 variiert.

Von diesen Schichten sind Röntgendiffraktogramme unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen worden (Abbildung 5.2.5).

Eine geringfügige Verbreiterung der (200)-, (102)- und (112)-Reflexe zeigt sich bereits bei einem Zr:Ti-Verhältnis von 48:52. Der (111)-Reflex ändert sich nicht. Eine deutliche Reflexaufspaltung ist erst für Zr:Ti-Verhältnisse ab 38:62 zu erkennen. Der (112)- und (102)-Reflex teilen sich und der (210)-Reflex wird erkennbar. Der (111)-Reflex verschiebt sich zu niedrigeren Gitterebenenabständen.

Die Intensitätsverhältnisse der Reflexe untereinander zeigen eine starke Abhängigkeit vom gewählten Einfallswinkel. In allen Schichten sind die (111)- und (112)-Reflexe für steilere Einfallswinkel stärker ausgeprägt. Durch die Überlagerung mit den Substratreflexen sind derartige Aussagen für die (200)- und (102)-Reflexe nicht möglich.

Im Gegensatz dazu sinkt die Intensität der (100)- und (110)-Reflexe bei einer tetragonalen Aufspaltung mit zunehmendem Einfallswinkel ab. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem (211)- und (112)-Reflex ist für kleine Einfallswinkel größer.

Die Intensität des (001)-Reflexes im tetragonalen PZT soll laut PDF-Datei grundsätzlich höher als die des (100)-Reflexes sein und die Intensität des (110)-Reflexes nur geringfügig geringer als die des (011)-Reflexes.

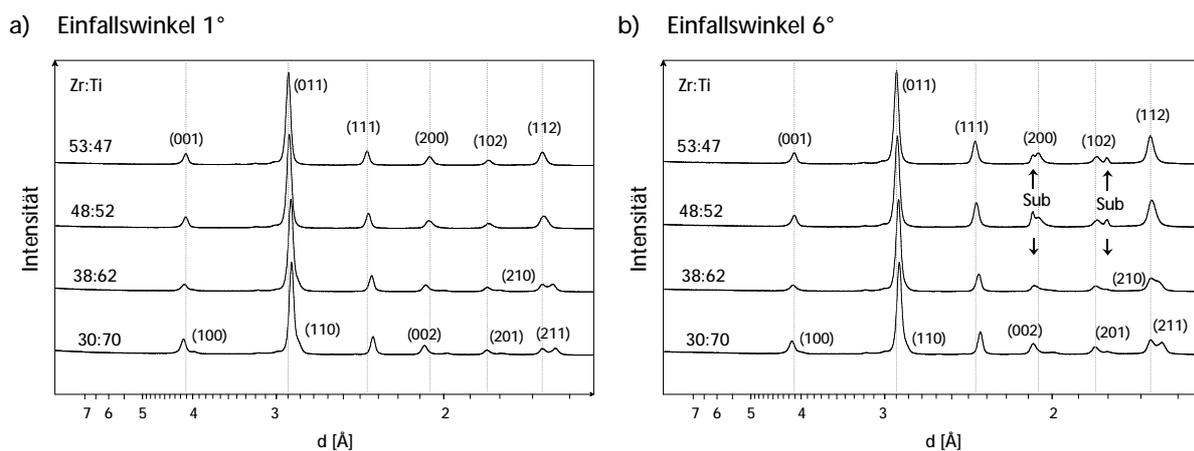


Abbildung 5.2.5 GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von a) 1° und b) 6° von undotierten PZT- Vierfachsichten, die direkt bei 600 °C gesintert wurden

Um diese Beobachtungen verifizieren zu können, wurden die Gitterparameter einzelner Kristallite in den dotierten und undotierten Schichten der vorangegangenen Untersuchungen anhand von Elektronenbeugungsbildern bestimmt. Die Bestimmung einer rhomboedrischen Verzerrung ist nur bei größeren Kristalliten möglich, deren Durchmesser mehrere Mikrometer beträgt und in denen die Ausbildung von Domänen die Phasenzuordnung erleichtern kann. Aus diesem Grund wurde bei kleinen Kristalliten grundsätzlich eine tetragonale Verzerrung angenommen und die c/a -Verhältnisse bestimmt.

Für die Präparation dieser Proben wurden Standardsole mit einem Zr:Ti-Verhältnis von 53:47 verwendet. Aufgrund der zum Teil starken Fluktuationen des Zr:Ti-Verhältnisses innerhalb einer Schichtlage ist zu vermuten, daß lokal Zusammensetzungen auftreten können, die abseits der morphotropen Phasengrenze liegen und daß entsprechend Kristallite in diesen Bereichen jeweils der tetragonalen oder rhomboedrischen Phase angehören müssten.

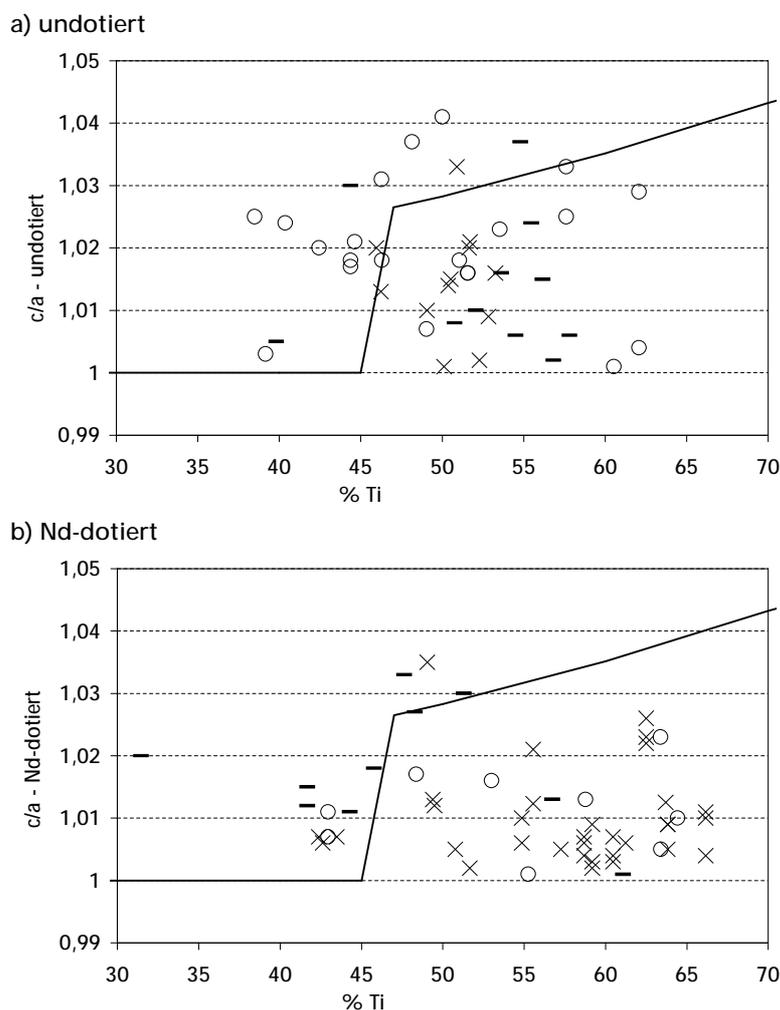


Abbildung 5.2.6 c/a -Verhältnis in Abhängigkeit vom lokalen Titangehalt
(o : Oberflächenschicht, x : 2./3. Schicht, - : Schicht direkt auf dem Substrat)

- a) undotierte PZT-Vierfachsichten
b) neodymdotierte PZT-Vierfachsichten

Der relative Fehler der tetragonalen Verzerrung ($c/a-1$) liegt bei maximal 20 %.
Die Linie repräsentiert Literaturwerte nach [Jaf71].

In den untersuchten Kristalliten wurde das lokale Zr:Ti-Verhältnis durch Mittelung der Ergebnisse von EDX-Messungen innerhalb des Bereiches bestimmt, der die Beugungsreflexe lieferte. Bei größeren Kristalliten, insbesondere im Falle der nachgetemperten, undotierten Schichten und direkt getemperten, dotierten Schichten können sich durchaus starke Unterschiede ergeben und selbst in Feinbereichsbeugung mehrere Teile des Kristallites unterschiedlicher Zusammensetzung gesondert zugänglich sein. Für kleinere Kristallite wurde statt Feinbereichsbeugung, konvergente Elektronenbeugung verwendet.

Insbesondere an kolumnar gewachsenen Kristalliten (vergl. Abschnitt 5.1.1) wurde eine Reihe konvergenter Beugungsexperimente entlang der Achse senkrecht zur Oberfläche durchgeführt. In dieser Richtung wurden Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis beobachtet.

Durch diese Untersuchungen sollte geklärt werden, welche Ursachen der geringen tetragonalen Aufspaltung zugrunde liegen. Durch die Zr:Ti-Fluktuationen können sich Bereiche innerhalb der Sol-Gel-Schicht vergrößert haben, die eine Zusammensetzung jenseits der morphotropen Phasengrenze im zirkoniumreichen, rhomboedrischen Teil besitzen. Das würde bedeuten, daß die tetragonale Verzerrung in titanreichen Bereichen verstärkt sein sollte (Abschnitt 2.1).

In Abbildung 5.2.6 ist die tetragonale Verzerrung einzelner Kristallite mit dem in ihrer Umgebung bestimmten lokalen Titangehalt in Beziehung gesetzt.

Aufgrund der Abhängigkeit des Anteils der tetragonalen Phase vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls (Abbildung 5.2.5) liegt die Vermutung nahe, daß die Phasenverteilung nicht nur innerhalb einer Beschichtungslage aufgrund der unterschiedlichen Zr:Ti-Verhältnisse inhomogen ist, sondern im gesamten Schichtsystem. Deshalb werden bei der Vermessung der Gitterparameter Kristallite der Oberflächenschicht, der Schicht direkt auf dem Substrat und Kristallite in der Mitte des gesamten Schichtsystems gesondert betrachtet.

Die Verteilung der Werte der c/a -Verhältnisse werden für Nd-dotierte und undotierte Schichten betrachtet: Für undotierte Schichten in Abbildung 5.2.6 a) ist die Größe des c/a -Verhältnisses in Abhängigkeit vom Titangehalt weit gestreut. Sie reicht von tetragonalen Verzerrungen ähnlich derer, wie sie für Bulk-Keramiken von Jaffee [Jaf71] bestimmt worden sind, zu nahezu unverzerrten Strukturen. Für Zusammensetzungen innerhalb des tetragonalen Bereichs des Phasendiagrammes scheint keine Abhängigkeit vom Ort innerhalb des Schichtverbundes zu existieren. Auffällig ist weiterhin die starke tetragonale Verzerrung im titanärmeren Bereich der Oberflächenschichten.

In neodymdotierten Schichten (Abbildung 5.2.6 b)) besitzen die Kristallite eine geringere tetragonale Verzerrung als jene, welche von Bulk-Keramiken bekannt ist. Hierbei ist analog zu undotierten Schichten keinerlei Abhängigkeit vom Ort innerhalb der Schicht oder vom Titangehalt gegeben.

5.2.4 Einfluß der Kristallitgröße

Es wurde keine Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung vom Ort der untersuchten Kristalliten innerhalb des Schichtverbundes nachgewiesen. Durch die geringe Korngröße und durch den höheren Anteil an Kristallitgrenzen im Gefüge kann es verstärkt zu Spannungen kommen, die die Größe der Gitterparameter beeinflussen. Darum wurde zusätzlich die Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung von der Kristallitgröße untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2.7 dargestellt.

Für undotierte Schichten (Abbildung 5.2.7a) ist keine Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses von der Kristallitgröße zu erkennen. Die Kristallite in der Mitte des Schichtsystems und der Lage direkt auf dem Substrat erreichen Äquivalentdurchmesser bis zu 300 nm. Größere Kristallite befinden sich innerhalb der Oberflächenschichten. Sie sind insbesondere in nachgetemperten undotierten Schichten anzutreffen. Unabhängig von ihrer Größe besitzen sie tetragonale Verzerrungen, die von c/a -Verhältnissen von 1,003 bis 1,043 reichen.

In neodymdotierten Schichten scheint die Lokalisation innerhalb des Schichtverbundes, zumindest bei der Unterscheidung zwischen substratnahen und mittleren Schichtlagen, keinen Einfluß auf die tetragonale Verzerrung zu haben. Jedoch ist ein leichter Abfall des c/a -Verhältnisses in Richtung größerer Kristallitdurchmesser zu beobachten.

Die wenigen hohen c/a -Verhältnisse für Kristallite in oberflächennahen Schichten in Abbildung 5.2.7 b), die in der Betrachtung der Abhängigkeit vom lokalen Ti-Gehalt in Abbildung 5.2.6 b) nicht auftreten, kommen dadurch zustande, daß nicht an allen Kristalliten, an denen Beugungsexperimente durchgeführt werden konnten, auch EDX-Messungen möglich waren.

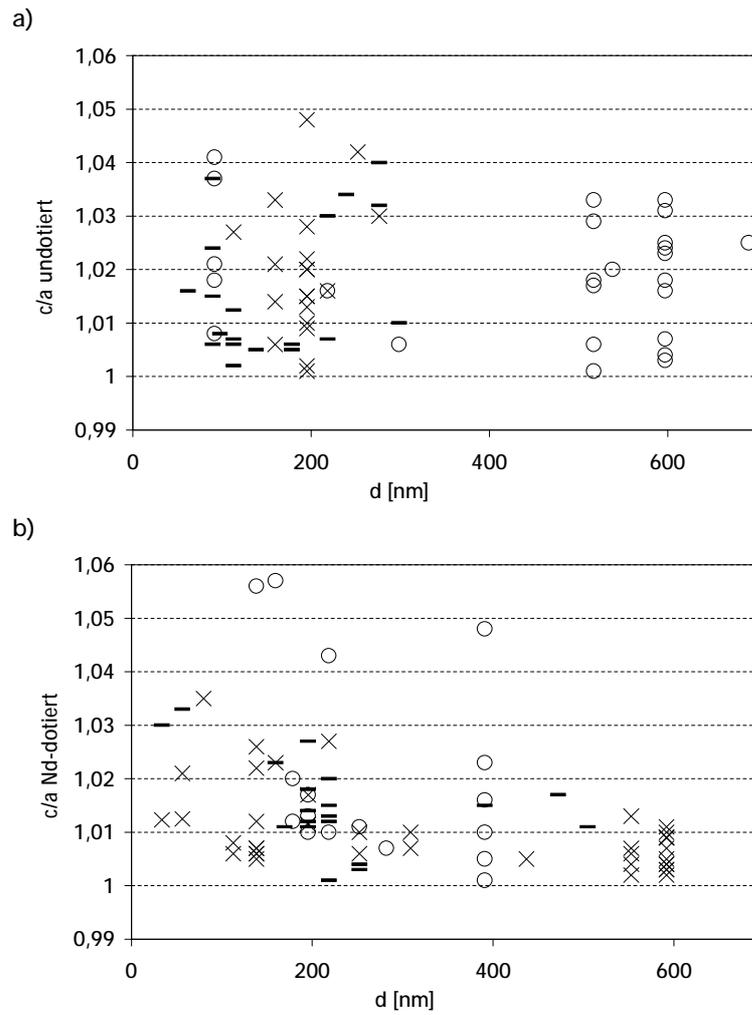


Abbildung 5.2.7 c/a -Verhältnis in Abhängigkeit von der Kristallitgröße (Äquivalentdurchmesser (o : Oberflächenschicht, x : 2./3. Schicht, - : Schicht direkt auf dem Substrat))

- a) undotierte PZT-Vierfachsichten
 b) neodymdotierte PZT-Vierfachsichten

Der relative Fehler der tetragonalen Verzerrung ($c/a-1$) liegt bei maximal 20 %.

5.2.5 Einfluß einer thermischen Entspannung

Um den Einfluß einer thermischen Nachbehandlung auf das Gefüge zu untersuchen, wurden PZT-beschichtete Hastelloybleche 50 Stunden bei 600 °C nachgetempert. Bei den untersuchten Schichten handelt es sich um undotierte PZT-Vierfachsichten auf 6 Minuten angelassenen Hastelloyblechen, bei denen jede Schicht 5 Minuten bei 600°C direkt gesintert wurde.

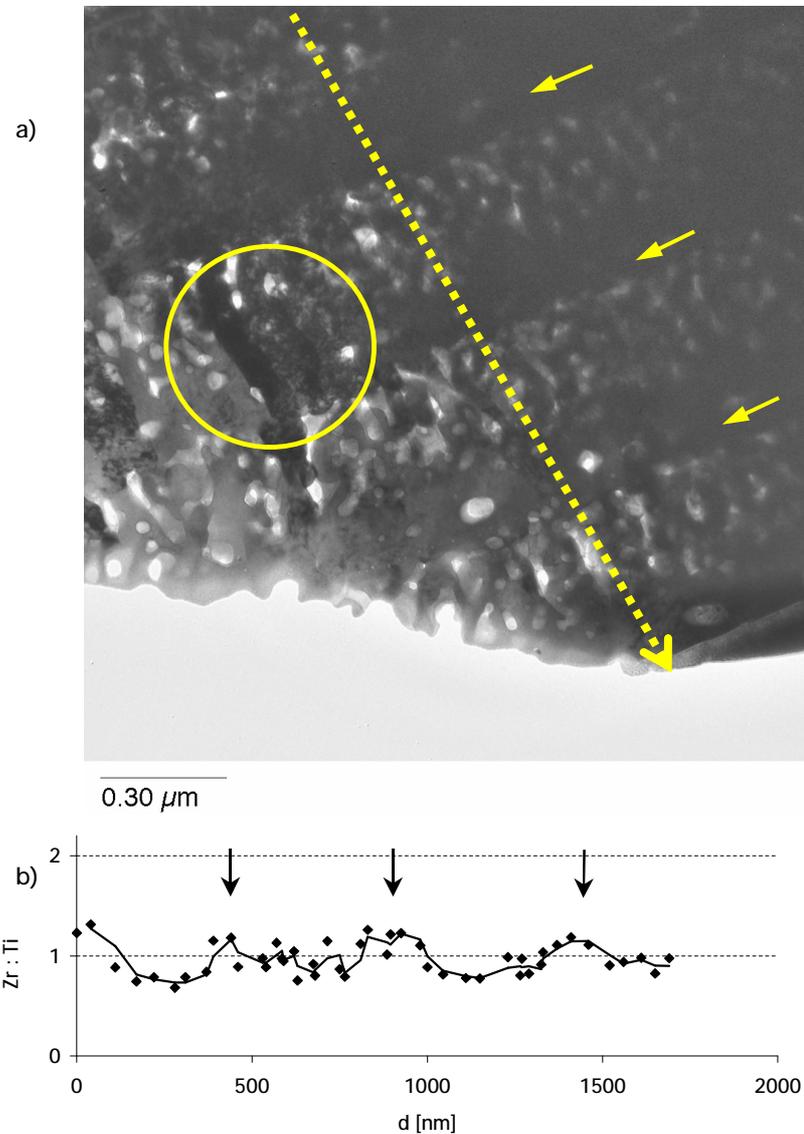


Abbildung 5.2.8 a) Übersichts-TEM-Aufnahme und EDX-Profil des einer 50h nachgetemperten direkt undotierten PZT-Vierfachsicht. Bei dem markierten Kristalliten handelt es sich um den in Abbildung 5.2.10.
 b) Zr:Ti-Verhältnis entlang des Querschnitts (gestrichelter Pfeil)
 Die Lage der Grenzflächen ist mit Pfeilen markiert.

Das Gefüge unterscheidet sich grundsätzlich kaum von dem nicht nachgetemperten Schichtsysteme. Man erkennt nach wie vor die dichten, von einzelnen Poren geteilten Bereiche an den Grenzflächen zwischen einzelnen Beschichtungslagen und die dazwischenliegenden porösen Bereiche. Die Kristallite, die in den Hellfeldaufnahmen zu erkennen sind, besitzen kolumnare Struktur und erstrecken sich über ein bis zwei Lagen. Ihre laterale Ausdehnung variiert zwischen 100 und 200 nm. Das Zr:Ti-Verhältnis entlang des Schichtquerschnittes ist an den Grenzflächen erhöht und sinkt in jeder Lage zur Oberfläche hin ab. Die

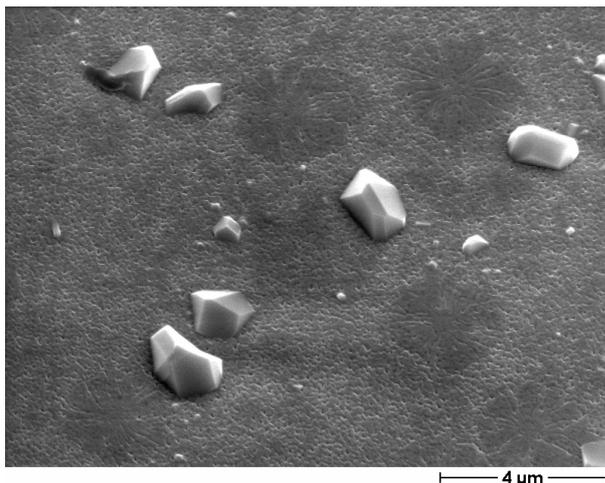
Fluktuation ist geringfügig stärker ausgeprägt als in den nicht nachgetemperten Schichten. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen 8% statt 6%.

Die tetragonale Verzerrung sinkt auf Werte von $c/a=1,01$ bis $1,015$. Die Gitterkonstanten a und c liegen bei einem Wert von $4,07\text{\AA}$. In dem länglichen, dichten Kristalliten in der zweiten Schicht, der in Abbildung 5.2.10 abgebildet ist, findet man ein c/a -Verhältnis von $1,0035$. Er wird in $[110]$ -Richtung durchstrahlt. Eine Reihe konvergenter Beugungsexperimente entlang des Kristalliten senkrecht zur Oberfläche bestätigen diesen Wert und zeigen, daß die Verzerrung unabhängig vom lokalen Zr/Ti-Verhältnis gering bleibt.

Um EDX-Elementverteilungsbilder der Oberfläche nachgetemperter Schichten aufzunehmen, wurden Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Auf der porösen PZT-Schicht (Abbildung 5.2.9) sind mehrere Mikrometer große Kristalle zu erkennen. Im Elementverteilungsbild ist ihr erhöhter Chromgehalt erkennbar. Die Intensitäten für Zirkonium und Titan sind an den entsprechenden Stellen geringer. Im Blei- und Nickelgehalt sind keine Unterschiede erkennbar.

Bezüglich der ovalen Bereiche mit rosettenförmiger, radialer Struktur, die auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme dunkler als die übrige Beschichtung erscheinen, ist kein Unterschied in der Zusammensetzung feststellbar.

a)



b)

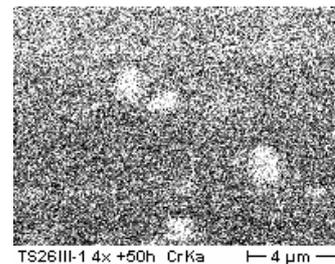


Abbildung 5.2.9 a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer 50 Stunden ausgelagerten PZT-Vierfachschiicht auf Hastelloy
b) EDX-Chrom-Elementverteilungsbild
Ein hoher Chromgehalt wird durch helle Bereiche angezeigt.

Um den Einfluß einer langen Nachtemperaturzeit auf freistehende Schichtfragmente zu untersuchen, wurden diese mit einem Diamantstift vom Substrat abgetrennt und nachgetempert. In Abbildung 5.2.10 b) sind die nachgetemperten Schichtfragmente abgebildet. Eine Porosität vergleichbar der in der Schicht auf dem Substrat ist nicht mehr zu erkennen. Die Partikel sind aus dichten Kristalliten ohne sphärische Poren zusammengesetzt. Die tetragonale Verzerrung beträgt $c/a=1,04$. Die Absolutwerte der Gitterparameter liegen bei $a=4,107 \text{ \AA}$ und $c=4,274 \text{ \AA}$. Für das Zr/Ti-Verhältnis kann eine Obergrenze von 1,15 angegeben werden.

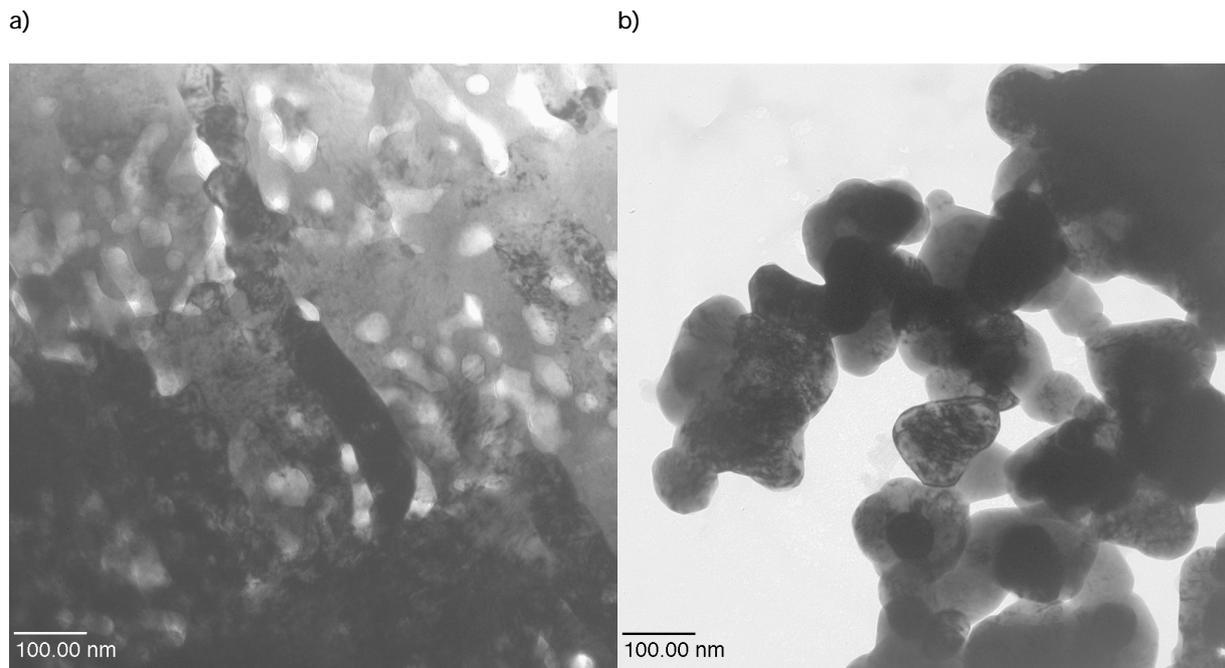


Abbildung 5.2.10 TEM-Aufnahmen eines Kristalliten innerhalb des Schichtverbundes (a) und eines abgekratzen Schichtpartikels (b), die für 50 Stunden unter $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert wurden.

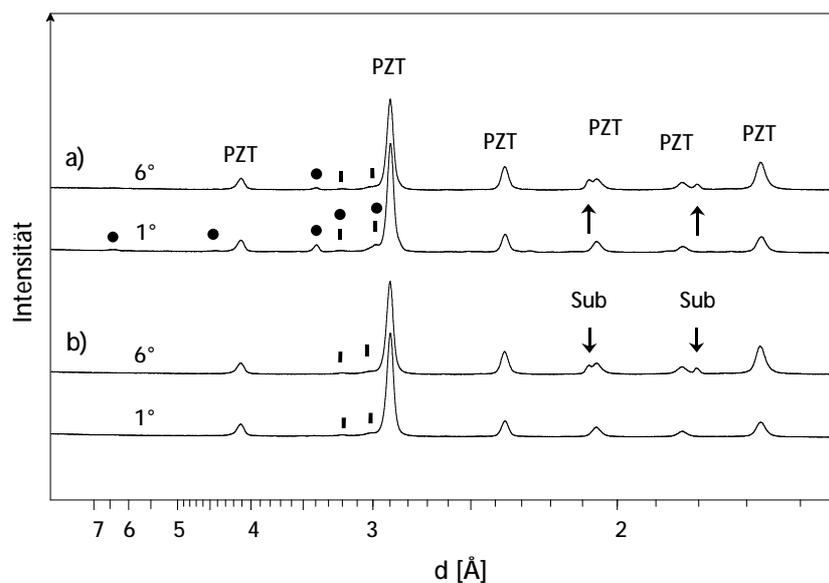


Abbildung 5.2.11 PZT-Schicht direkt auf angelassenem Hastollysubstrat (● $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$, | Pb_2O_3)
a) GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von 1° und 6° einer 50h bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgetemperten, zuvor direkt getemperten, undotierten PZT-Vierfachsicht
b) vor dem Nachtempern

Ergänzend zur Transmissionselektronenmikroskopie wurden röntgenographische Untersuchungen an nachgetemperten Schichtsystemen vorgenommen. In Abbildung 5.2.11 sind die Diffraktogramme einer undotierten PZT-Vierfachsicht unter streifendem Einfall vor und nach der Temperung dargestellt. Die Intensität und Breite der PZT-Reflexe ändern sich nicht. Bei einem Einfallswinkel von 1° sind die Substratreflexe in beiden Fällen nahezu vollständig unterdrückt.

Die intensivsten Reflexe der auftretenden Nebenphasen sind in der Abbildung markiert. Sowohl bei 1° als auch bei 6° Einfallswinkel lassen sich in der nicht nachgetemperten Schicht Pb_2O_3 -Reflexe (PDF-Nr. 36-0725) nachweisen. Ihre Intensität bleibt bei steigendem Einfallswinkel konstant. Bei der nachgetemperten Schicht existieren zusätzlich $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Reflexe. Sie sind bei 1° Einfallswinkel stärker ausgeprägt als bei 6° . Die Pb_2O_3 -Reflexe überlappen zum Teil mit den $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Reflexen. Durch einen Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Intensitätsverhältnissen kann bei den nachgetemperten Schichten eine Abnahme des Gehaltes an kristallinem Pb_2O_3 festgestellt werden.

Zusätzlich wurden direkt getemperte, undotierte PZT-Vierfachsichten auf Hastelloyblechen mit einer ULSM-Elektrodierung nachgetempert. In Abbildung 5.2.12 sind deren Diffraktogramme unter streifendem Einfall vor und nach der Temperaturbehandlung dargestellt. Die Intensität und Breite der PZT-Reflexe ändern sich auch bei diesen Schichten infolge der Behandlung nicht. Eine Abnahme der Intensität der Pb_2O_3 -Reflexe in nachgetemperten Schichten ist auf elektrodierten Blechen nicht zweifelsfrei nachzuweisen. Bei einem Einfallswinkel von 6° sind Reflexe von der ULSM-Elektrodierung erkennbar.

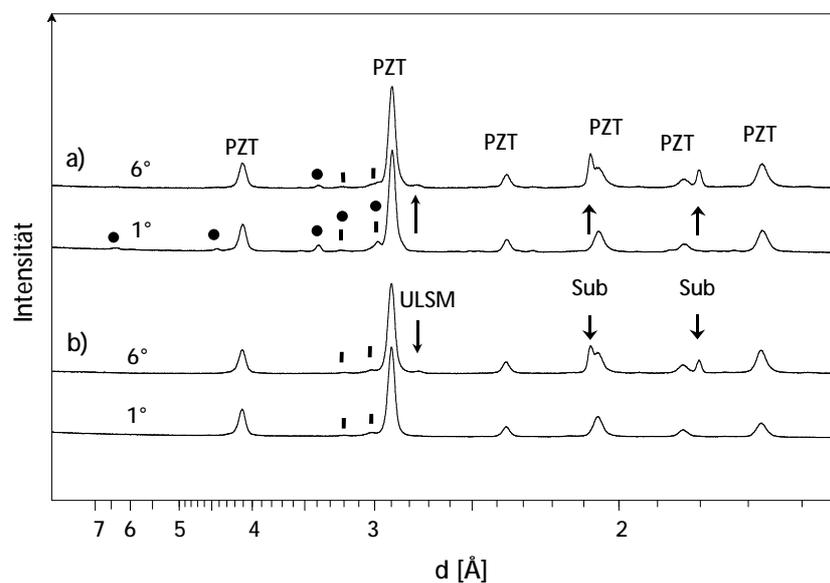


Abbildung 5.2.12 PZT-Schicht auf ULSM-elektrodiertem Hastelloysubstrat (• $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$, | Pb_2O_3)
 a) GIXRD-Diffraktogramme unter Einfallswinkeln von 1° und 6° einer 50h bei 600°C ausgelagerten direkt getemperten undotierten PZT-Vierfachsicht auf ULSM-elektrodiertem Hastelloysubstrat
 b) vor dem Nachtempern

Die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen sind in Tabelle 5.2.1 nochmals zusammengefaßt und bilden die Grundlage für die in Abschnitt 6.1 nachfolgende Diskussion.

Tabelle 5.2.1 Übersicht der Gefügeparameter der untersuchten Schichtsysteme

	Gefüge	Korngröße	Umwandlung in die Pe- rowskitphase	Poren- verteilung	Verdichtung	Zr:Ti- Fluktuation
Nd-dotiert, direkt getempert 4x600°C	inhomogen ungeordnet	Ø: 200-600 nm	≈ vollständig	inhomogen, sphärisch	hoch	hoch, vertikal & lateral, in allen Lagen gleich
Nd-dotiert, 4x525°C	feinkristallin	10-50 nm	an Grenzflächen	alternierend Grenzfläche & Mitte	gering	hoch, lagenabhängig vertikal
Nd-dotiert, nachgetempert 4x525°C+600°C	ungeordnet	20-80 nm	≈ vollständig	alternierend Grenzfläche & Mitte	an Oberfläche höher	hoch, lagenabhängig, vertikal
undotiert, direkt getempert 4x600°C	kolumnar	Ø: 50nm Länge<500 nm	≈ vollständig	alternierend Grenzfläche & Mitte	mittel	gering, vertikal
undotiert, 4x525°C	feinkristallin	<2 nm	geringe Keimbil- dung	alternierend substratseitig	gering	
undotiert, nachgetempert 4x525°C+600°C	ungeordnet	Ø: 200nm- 1µm	≈ vollständig	alternierend substratseitig	an Oberfläche höher	hoch, lagenabhängig, vertikal
auf ULSM, direkt getempert 4x600°C	kolumnar	Ø:50nm Länge<2 µm	≈ vollständig	alternierend Mitte	mittel	gering, vertikal
auf ULSM, 4x525°C	feinkristallin	< 2nm	nicht nachzu- weisen			
auf ULSM, nachgetempert 4x525°C+600°C	ungeordnet		≈ vollständig			

5.3 Grenzschicht zwischen Substrat und Schichtsystem

5.3.1 Oxidierte Hastelloybleche

Vor den einzelnen Beschichtungsschritten wurden die Hastelloybleche im vorgeheizten Ofen für 6 Minuten auf 600 °C erhitzt, um eventuelle Verunreinigungen zu beseitigen. Dieses Vorgehen wird üblicherweise als „Anlassen“ bezeichnet. Die dabei entstehende, gut haftende Oxidschicht verfärbt das Blech bläulich.

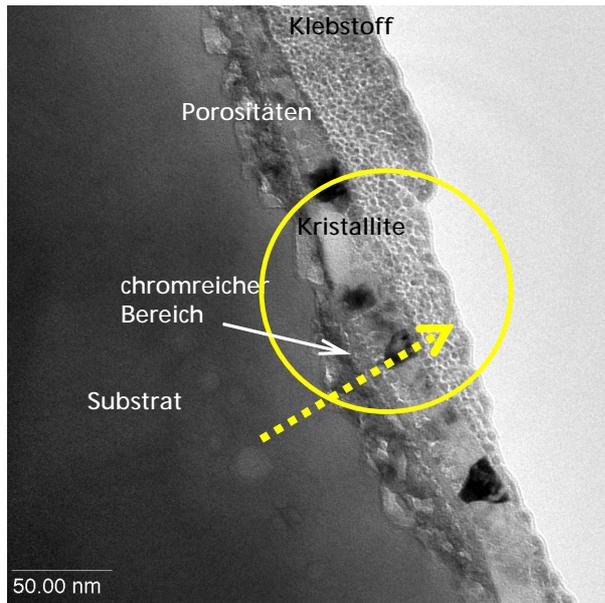
TEM-Aufnahmen von Querschnittspräparaten der Oberfläche unbeschichteter angelassener Bleche in Verbindung mit EDX-Zusammensetzungsprofilen senkrecht zur Oberfläche zeigen eckige nickel- und sauerstoffreiche Kristallite von ca. 20 nm Höhe auf einer 5 nm dünnen, chromreichen Schicht (s. Abbildung 5.3.1). Das Cr/Ni-Verhältnis, das auf Höhe der Klebstoffreste gemessen wird, stimmt mit dem innerhalb des Substrates überein. Die dünne Schicht zwischen Kristalliten und Klebstoff weist einen geringeren Nickel und einen höheren Chromanteil auf.

Da die Probe während der EDX-Messungen um 20° gegen den Elektronenstrahl gekippt werden muß, ist ein höherer Chromanteil noch einige nm neben der dünnen Schicht unterhalb der Kristallite nachweisbar. Darunter befindet sich ein poröser Bereich unterschiedlicher Dicke, in dem sich die chemische Zusammensetzung der des Substrates annähert. Der Sauerstoffanteil sinkt und der Nickelgehalt steigt an.

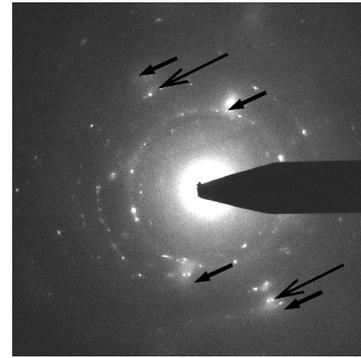
Im Feinbereichsbeugungsbild lassen sich Ringe aus diffusen und einigen stärkeren Reflexen feinkristallinem NiO (Bunsenit, kubisch, PDF-Nummer 4-835) zuordnen. Einige Reflexe (dünne Pfeile) legen die Anwesenheit von NiCr₂O₄ (tetragonal, PDF-Nummer 23-1272) nahe, das zum Teil ähnliche Gitterebenenabstände besitzt, zusätzlich jedoch Reflexe bei 4,87Å. Hastelloy kristallisiert in der kubischen Raumgruppe Fm3m (225) mit einer Gitterkonstanten von a=3,618 Å nahe der in den PDF-Dateien unter der Nummer 35-1489 befindlichen Legierung mit a=3,608 Å. Die diffusen Reflexe im Beugungsbild (dicke Pfeile) stammen aus der Substratunterlage, die präparationsbedingt dicker bleibt, nahezu undurchstrahlbar ist und keine scharfen Reflexe liefern kann. An manchen Stellen läßt sich epitaktisches Wachstum von NiO (202), 1,476Å auf NiCr₂O₄ (404), 1,477Å nachweisen.

Eine Überprüfung durch punktuelle Messungen in konvergenter Beugung ergibt folgendes Phasenprofil: Im porösen Bereich direkt über dem Substrat sind verstärkt NiCr₂O₄-Kristallite nachweisbar, zu dem gibt es Hinweise auf Chromoxide. Die dünne Zwischenschicht besteht aus NiCr₂O₄-Kristalliten. Darüber befinden sich eckige NiO-Kristallite von einigen 10 nm Ausdehnung. Die dünne Deckschicht liefert keine auswertbaren Reflexe.

a)



b)



c)

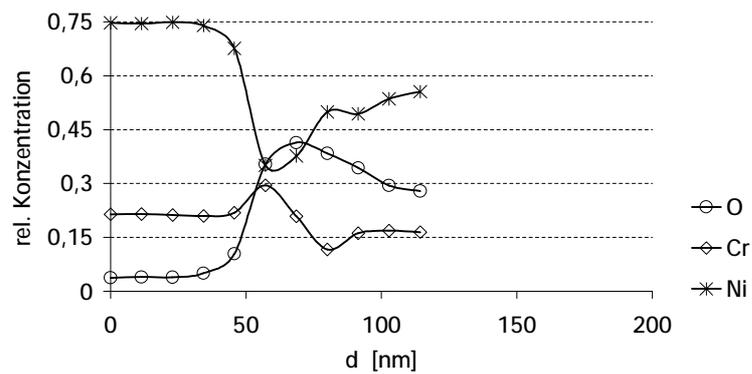


Abbildung 5.3.1 a) TEM-HF-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Substrat und Oxidschicht
 b) zugehöriges Feinbereichsbeugungsbild (Kreisina)
 c) EDX-Tiefenprofil über den Grenzflächenbereich (Pfeil, gestrichelt)

Die kurzen Pfeile im Beugungsbild kennzeichnen die diffusen Substratreflexe, die ringförmig angeordneten Reflexe sind kristallinem NiO zuzuordnen, einige Reflexe (lange Pfeile) NiCr₂O₄.

5.3.2 Direkt beschichtete Metallsubstrate

In den folgenden Abbildungen sind die Grenzflächen zwischen Hastelloysubstrat und PZT-Schichten dargestellt, die direkt auf einem wie in Abschnitt 5.3.1 vorbehandeltem Metallsubstrat aufgebracht worden sind. In Abbildung 5.3.2 ist die Grenzfläche einer Nd-dotierten PZT-Vierfachsicht auf einem Hastelloysubstrat dargestellt, bei der jede Lage unmittelbar nach dem Auftrag in Tauchbeschichtung 5 Minuten bei 600°C gesintert wurde.

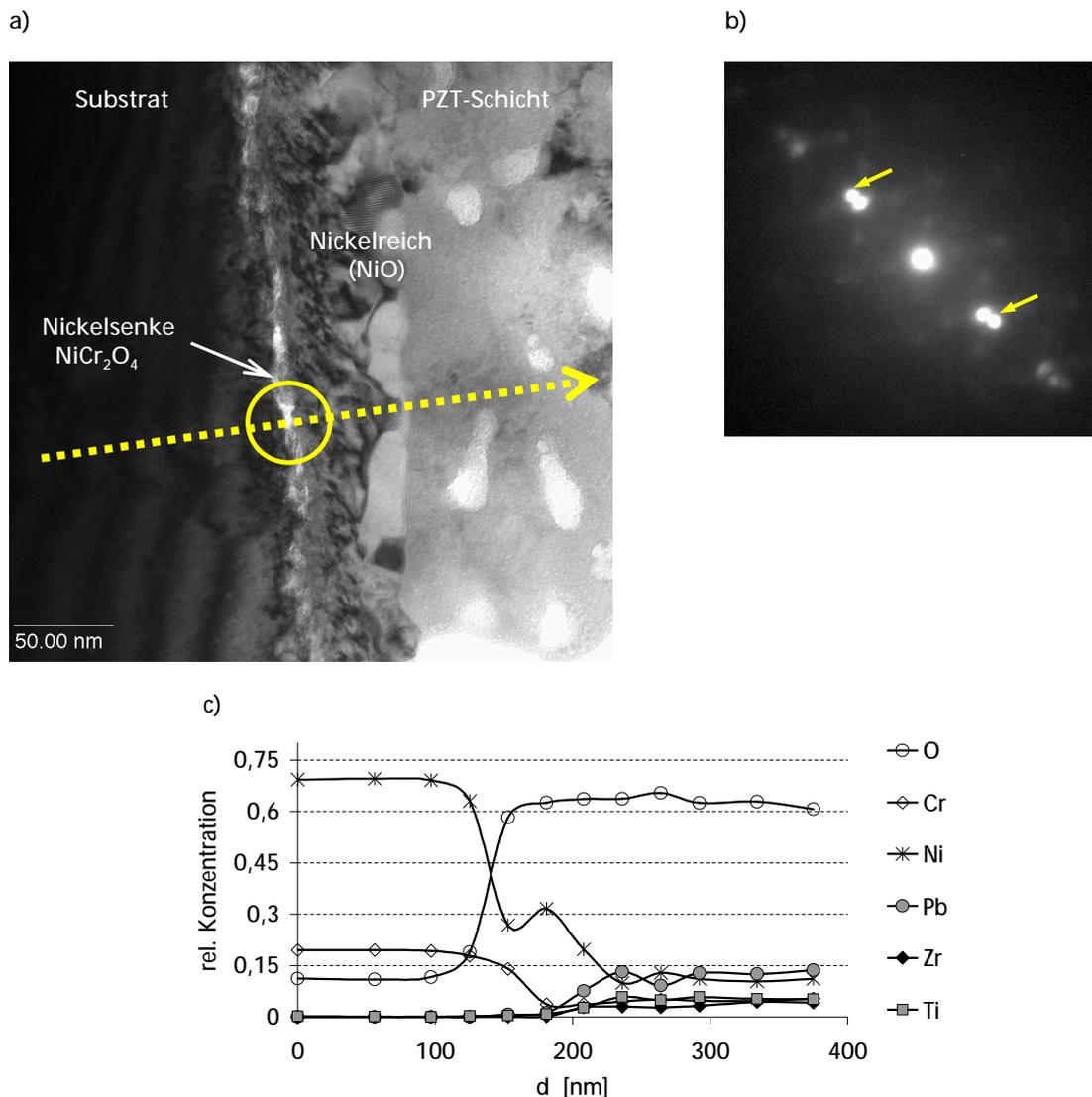


Abbildung 5.3.2 a) TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Substrat und einer dotierten PZT-Vierfachsicht, bei der jede Lage nach dem Auftrag bei 600 °C gesintert wurde
 b) Konvergente Beugung im porösen Bereich (Kreis in a))
 c) EDX-Tiefenprofil (Pfeil, gestrichelt)

Senkrecht zur Einstrahlrichtung sind NiO (200)-Netzebenen ($d=2,09 \text{ \AA}$, Pfeile im Beugungsbild) parallel zu den (200)-Netzebenen des Substrates ($d=1,81 \text{ \AA}$) ausgerichtet.

Unmittelbar auf dem Substrat findet man einen porösen Bereich, der im Vergleich zum Substrat an Nickel verarmt ist. Die Nickelverarmung geht mit einem hohen Sauerstoffgehalt und einer Chromanreicherung einher. Es folgt eine nickelreiche Schicht aus 25-30 nm großen Kristalliten. Die kristalline PZT-Schicht schließt sich an. Sie besitzt geschlossene Poren von durchschnittlich 30 nm Durchmesser. Der Übergang zwischen Oxidschicht auf dem Substrat und PZT erfolgt abrupt, wie aus der TEM-Aufnahme zu ersehen ist.

Der Nachweis von Blei, Zirkonium und Titan innerhalb der nickelreichen Schicht kann auf Überlagerungen der Schichten durch die Probenkipfung zurückgeführt werden. Direkt an der Grenzfläche ist der Titangehalt im Vergleich zur PZT-Nennstöchiometrie von 53/47 erhöht. In jedem weiteren Messpunkt entlang der PZT-Beschichtung ist ein kontinuierlicher Chrom- und Nickelgehalt messbar. Das Sauerstoffsignal ist relativ hoch.

In Feinbereichsbeugung sind neben den Substratreflexen und denen zu NiO, bzw. NiCr₂O₄ gehörigen Reflexen eine Vielzahl von PZT-Reflexen, hauptsächlich (110) und (111) zu erkennen, die von unterschiedlichen Kristalliten stammen.

Um die Phasen genauer lokalisieren zu können, wurde am Grenzflächenbereich eine Reihe konvergenter Beugungsexperimente durchgeführt (Abbildung 5.3.2). Es stellt sich heraus, daß senkrecht zur Einstrahlrichtung NiO (200)-Netzebenen ($d=2,09 \text{ \AA}$) parallel zu den (200)-Netzebenen des Substrates ($d=1,81 \text{ \AA}$) stehen. Schwächere Reflexe bei $d=2,13 \text{ \AA}$ an der gleichen Stelle schließen zusammen mit Reflexen von $d=4,92 \text{ \AA}$ einen Winkel von 54° ein. Sie verstärken sich, wenn die konvergente Beugung noch näher am Substrat durchgeführt wird und gehören zu tetragonalem NiCr₂O₄ (PDF-Nummer 23-1272).

Die Beugungsaufnahme in Abbildung 5.3.2 zeigt die Orientierungsbeziehung von NiCr₂O₄ und der Substratunterlage. Die [002]-Gitterebenen der Substrates (dicke helle Pfeile) liegen parallel zu den (004)-Gitterebenen des Oxids, zu dem auch die übrigen rautenförmig angeordneten Reflexe gehören. Hinweise auf eine Orientierung der PZT-Kristalle relativ zur Substratoberfläche lassen sich nicht finden.

An der Grenzfläche undotierter Vierfachsichtsysteme (Abbildung 5.3.3), die pro Lage 5 Minuten direkt bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden, findet sich ein 3 bis 5 nm breiter poröser Bereich, dem sich eine 30 nm dicke, feinkristalline Schicht anschließt. Auf ihr befinden sich eckige Kristallite von 25-30 nm Ausdehnung. Die poröse PZT-Schicht schließt sich an. Hochauflösungsaufnahmen weisen auf 40 nm große Pb₂(CrO₄)O-Kristallite zwischen PZT-Schicht und eckigen Kristalliten hin, was in der Feinbereichsbeugung der Grenzfläche bestätigt wird.

Außerdem erkennt man im Feinbereichsbeugungsbild mehrere parallel liegende Netzebenenscharen. Die {111}-Ebenen des Substrates ($d=2,1 \text{ \AA}$) liegen parallel zu den NiCr₂O₄ {222}-Ebenen, bzw. den NiO {111}-Ebenen (beide $d=2,41 \text{ \AA}$). Daneben gibt es mehrere NiCr₂O₄-Kristallite die um ca. 90° gegen die übrigen Kristallite verkippt sind, so daß ihre {220}-Gitterebenen ($d=2,93 \text{ \AA}$) parallel zu den {111}-Ebenen stehen.

Aus dem EDX-Tiefenprofil ergibt sich an der Grenzfläche zum Substrat eine Abnahme des Nickelsignals und eine Sauerstoff- und Chromanreicherung. Darüber hinaus ist ein deutliches Bleisignal erkennbar. Andere beschichtungsrelevante Elemente (Ti, Zr) können noch nicht nachgewiesen werden. Es folgt ein 30 nm weiter Bereich mit hohem Nickelanteils. Im anschließenden Bereich erhöhen sich der Sauerstoffgehalt sowie die Anteile der zu der Beschichtung gehörenden Elemente.

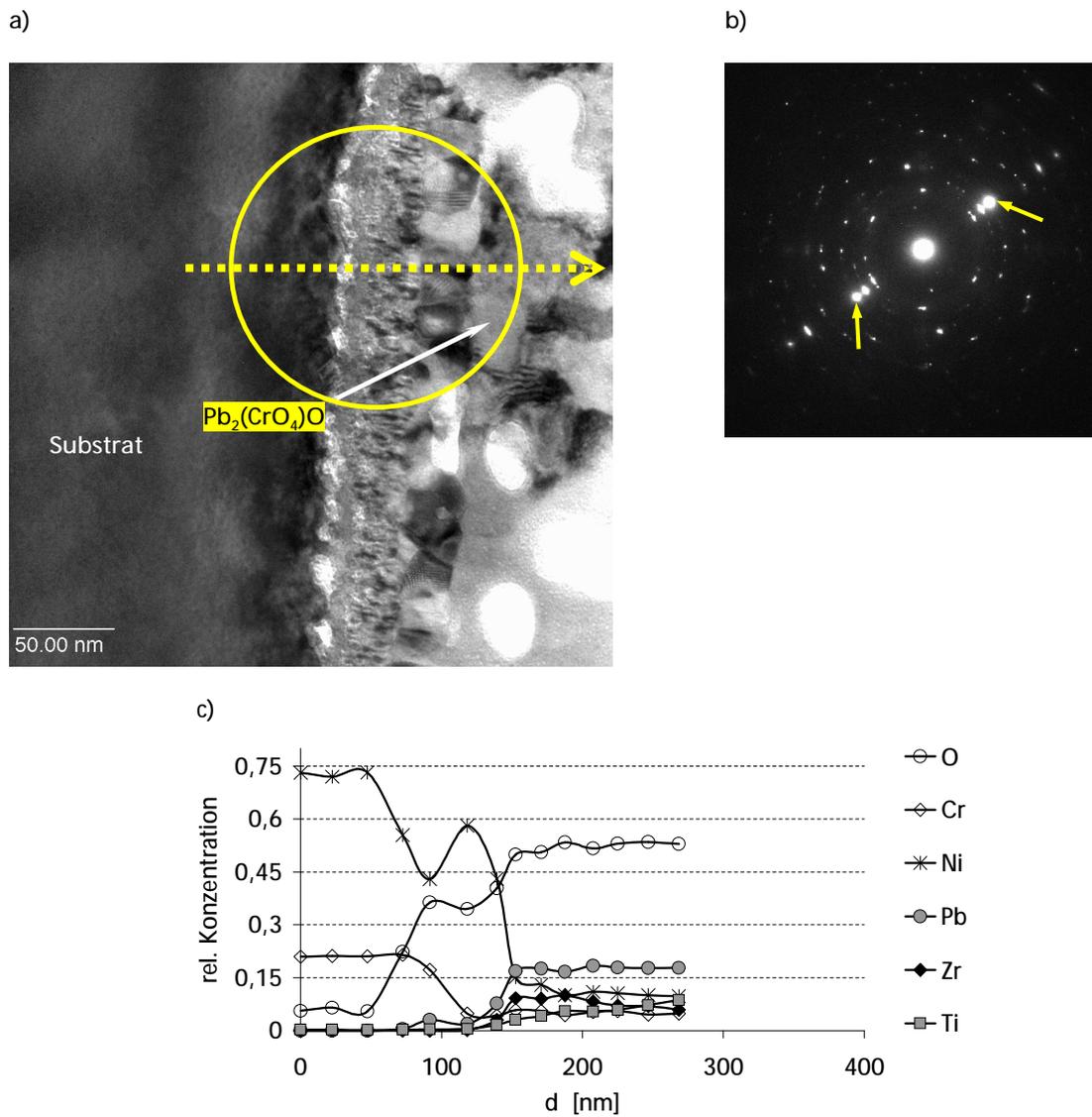


Abbildung 5.3.3 a) TEM-HF-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Substrat und einer undotierten PZT-Vierfachsicht, bei der jede Lage nach dem Auftrag bei 600 °C gesintert wurde
 b) Feinbereichsbeugung (Kreis)
 c) EDX-Tiefenprofil (Pfeil, gestrichelt)

Die {111}-Ebenen des Substrates ($d=2,1\text{\AA}$) liegen parallel zu den NiCr_2O_4 {222}-Ebenen, bzw. den NiO {111}-Ebenen (beide $d=2,41\text{\AA}$), s. Markierung im Beugungsbild.

5.3.3 PZT-Schicht auf elektrodierten (ULSM) Substraten

Bei PZT-Schichten auf elektrodierten Blechen (Abbildung 5.3.4) existiert direkt über dem Substrat eine 10-20 nm dicke poröse Schicht. Es folgt ein dichter Bereich von 20 nm Ausdehnung, auf dem sich Kristallite mit Durchmessern zwischen 15 und 20 nm befinden. Darüber sind vier Reihen Kristallite zu erkennen. Auf ihnen befindet sich die kristalline PZT-Schicht mit Poren zwischen 20 und 60 nm Durchmesser. Die Grenzflächen sind in Abbildung 5.3.4 mit Pfeilen markiert.

In Feinbereichsbeugungsexperimenten an der Grenzfläche tritt eine Vielzahl von Reflexen auf, die entweder ULSM oder PZT zuzuordnen sind. Reflexe des Substrates oder seiner Oxidschicht sind nur schwach ausgeprägt, beziehungsweise gar nicht vorhanden. Die meßtechnischen Schwierigkeiten ergeben sich daraus, daß das TEM-Präparat aufgrund der im Vergleich zu PZT schwer abzutragenden ULSM-Schicht relativ dick geblieben ist. Es lassen sich kaum Orientierungsbeziehungen finden. Ein Beispiel ist in der Beugungsaufnahme in Abbildung 5.3.4 gegeben in der ein PZT- und ein ULSM-Kristallit parallel liegende (100)- (PZT: $d=4,07 \text{ \AA}$) und (110)-Ebenen (ULSM: $d=3,91 \text{ \AA}$) besitzen.

Vereinzelt lassen sich kleine Pb_2MnO_4 -Kristallite (PDF-Nr 36-844) nachweisen.

Das EDX-Tiefenprofil zeigt während des Anstiegs des Sauerstoffgehaltes eine Erhöhung des Cr:Ni-Verhältnisses über einen Bereich von 40 nm Ausdehnung. Gleichzeitig beginnt der Lanthan- und Mangan-gehalt kontinuierlich zu steigen. Der ULSM-Anteil erhöht sich weiter über einen Bereich von 60 nm Ausdehnung, in dem der Chromgehalt sinkt und der Sauerstoffgehalt seinen Maximalwert erreicht. Über 80 nm hinweg bleiben die Verhältnisse der Elemente konstant, lediglich der Bleigehalt steigt geringfügig. In den folgenden 60 nm sinkt der Lanthan, Mangan- und Strontiumgehalt nahezu linear ab, Blei-, Zirkonium- und Titangehalt steigen hingegen an.

Es kann davon ausgegangen werden, daß die Bereiche des linearen Anstiegs, bzw. Abfalls der Substrat-, ULSM- und PZT-Anteile nicht auf Diffusionsprozesse, sondern aufgrund der hohen Präparatdicke und Probenkipfung auf gleichzeitige Durchstrahlung verschiedener Schichten zurückzuführen sind. Die Messung eines gewissen Bleianteils in der ULSM-Schicht kann damit jedoch nicht erklärt werden. In der Vorstellung der Untersuchungsmethoden (Abschnitt 4.1.4) wurde auf die Überlagerung des ULSM-Signals mit Titan und Chrom eingegangen. An der Grenzfläche lassen sich die Peaks für die einzelnen Elemente entfalten, da ihr Anteil hoch genug ist, um ein auswertbares Signal zu liefern.

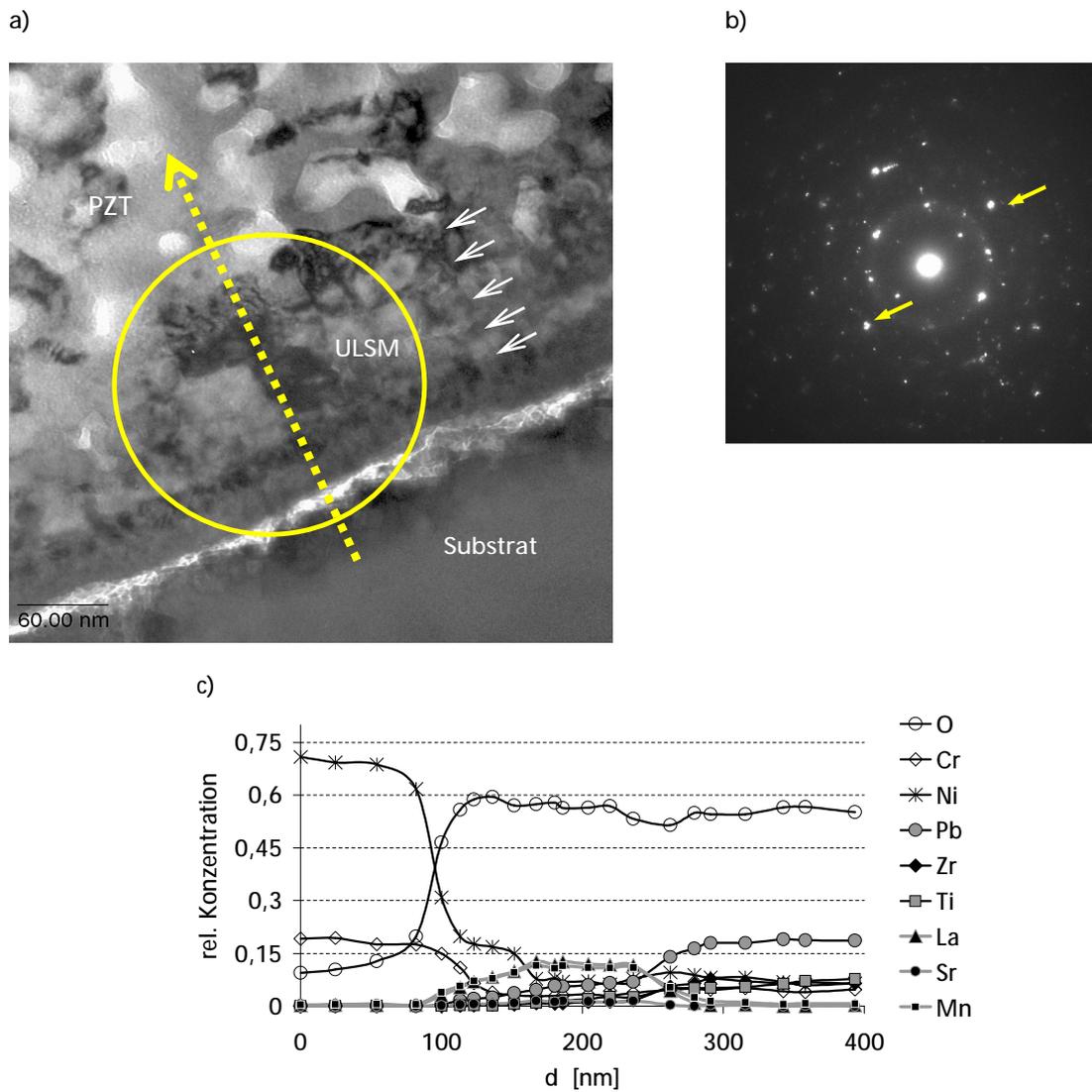


Abbildung 5.3.4 a) TEM-HF-Aufnahme der ULSM-Elektrodierung an der Grenzfläche zwischen Substrat und einer undotierten, direkt bei 600 °C getemperten PZT-Vierfachschrift
 b) Feinbereichsbeugung (Kreis)
 c) EDX-Tiefenprofil (Pfeil, gestrichelt)

Die Grenzflächen zwischen Substratunterlage, der vier ULSM-Schichten und der PZT-Schicht sind mit Pfeilen markiert. Im Beugungsbild sind jene Reflexe markiert, die zu parallel liegenden ULSM- $\{110\}$ - und PZT- $\{100\}$ -Ebenen gehören.

5.3.4 Grenzfläche nachgetemperter PZT-Schichten auf Metallsubstraten

Abbildung 5.3.5 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme des Querschnitts der Grenzfläche zwischen Hastelloy-substrat und einer neodym-dotierten nachgetemperten Vierfachschrift. Jede Lage wurde nach dem Auftrag 5 Minuten bei 525 °C gesintert und anschließend das gesamte Schichtsystem für 10 Minuten bei 600°C nachgetempert.

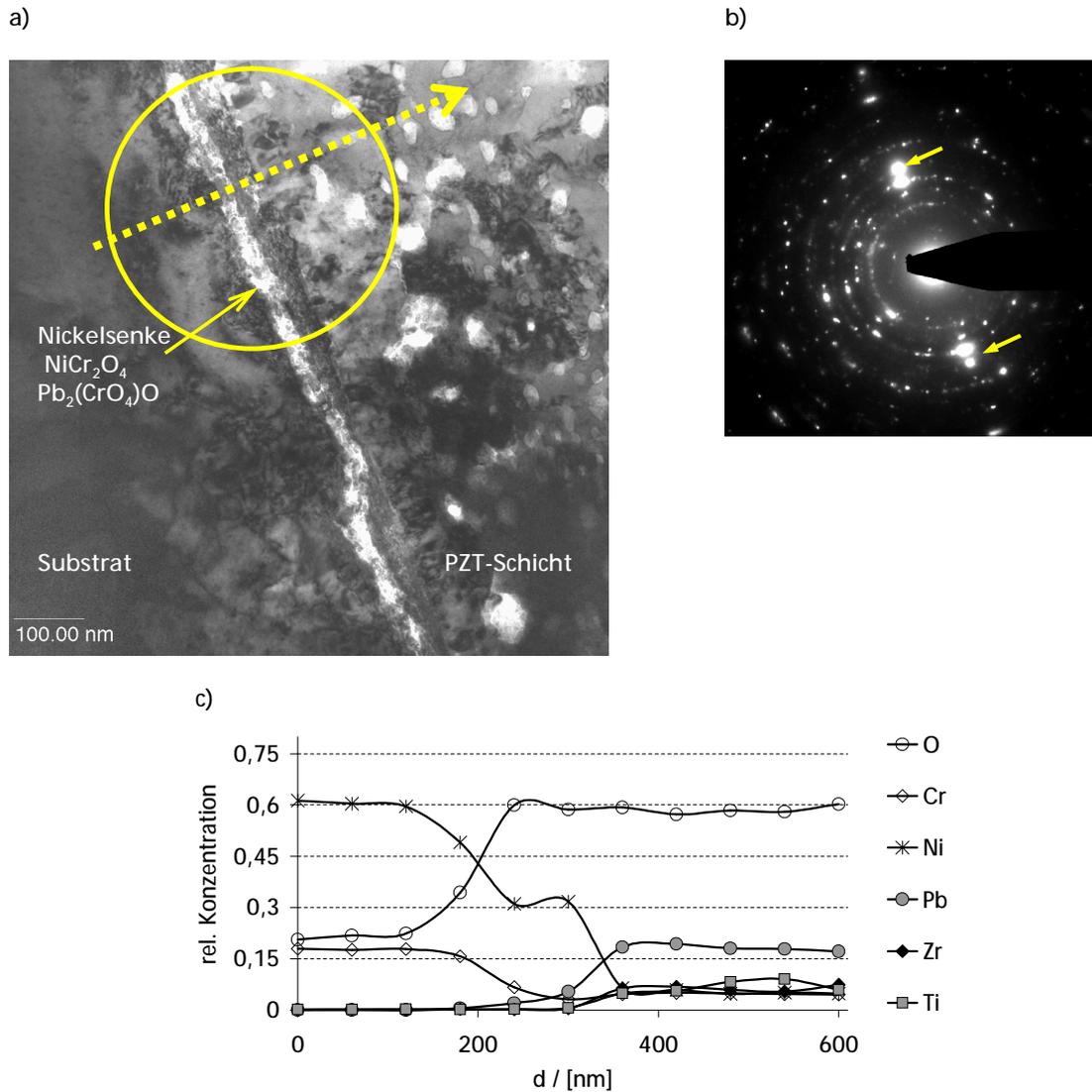


Abbildung 5.3.5 a) TEM-HF-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Substrat einer Nd-dotierten PZT-Vierfachschrift, bei der jede Lage nach dem Auftrag zunächst 5 Minuten bei 525 °C zwischengetempert und anschließend das gesamte Schichtsystem für 10 Minuten bei 600 °C nachgetempert wurde
 b) Feinbereichsbeugung (Kreis)
 c) EDX-Tiefenprofil (Pfeil, gestrichelt)

Die ringförmig angeordneten Reflexe sind NiCr_2O_4 zuzuordnen, die starken Reflexe stammen von dem Substrat und epitaktisch gewachsenem NiCr_2O_4 .

Die Grenzfläche baut sich aus drei Bereichen auf: Einen porösen Bereich von bis zu 30 nm Ausdehnung direkt auf dem Substrat, einen dichten feinkristallinen Bereich in der gleichen Größenordnung und darüber 40-50 nm große Kristallite, die eine zusammenhängende Schicht bilden. Darüber beginnt die kristalline PZT-Schicht mit Kristallen um 40 nm und Poren um 30 nm Durchmesser.

Das EDX-Tiefenprofil zeigt über dem Substrat einen Anstieg des relativen Chromgehaltes gegenüber dem Nickelgehalt und einen kontinuierlichen Anstieg des Sauerstoffanteils. Vor Beginn der PZT-Schicht ist eine Nickelanreicherung zu erkennen. Sowohl im chrom- als auch im nickelreichen Bereich vor der PZT-Schicht ist Blei nachzuweisen. Titan und Zirkonium werden erst nach dem Abfalls des Nickelsignales gemessen.

Das Feinbereichsbeugungsbild zeigt ringförmig angeordnete Reflexe, die NiCr_2O_4 zuzuordnen sind. Es gibt schwache Hinweise auf eine feinkristalline Pyrochlorphase. Die beiden isoliert liegenden starken Reflexe stammen von {200}-Ebenen des Substrates. Auf der gleichen Achse liegen starke NiCr_2O_4 {400}-Reflexe. Einzelne schwache Reflexe nahe des Primärstrahles geben Hinweise auf $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)_2\text{O}$ -Kristalle (PDF-Nr. 29-768).

Die Grenzfläche einer undotierten, nachgetemperten PZT-Schicht (Abbildung 5.3.6) besteht aus einem 50 nm breiten porösen Bereich direkt auf dem Substrat und einen dichten kristallinen Bereich von 80 nm Ausdehnung darüber. In dem dichten, kristallinen Bereich sind aufgrund der Präparatdicke keine Strukturen erkennbar. Die Dicke des Präparates ist auch dafür verantwortlich, daß nur links unten im Hellfeldbild der Grenzfläche über dem dichten dunklen Bereich eckige Kristallite in der Größenordnung von 40-50 nm klar zu erkennen sind. Die darüber liegende PZT-Schicht ist porös und weist Kristallitgrößen von 100 bis 250 nm auf.

Das EDX-Tiefenprofil senkrecht zur Grenzfläche zeigt einen ähnlichen Verlauf wie an dotierten Schichten: Auf dem Substrat liegt der Chromgehalt auf einer Strecke von 100 nm über dem Nickelgehalt, während der Sauerstoffgehalt kontinuierlich ansteigt. In diesem Bereich ist bereits Blei nachweisbar. 100 nm vor der PZT-Schicht existiert eine Nickelanreicherung. Sauerstoff- und Nickelanteil sind dort gleich hoch. Der Chromgehalt liegt in der Größenordnung der Kontamination der gesamten PZT-Schicht infolge des Ionendünnungsprozesses (Abschnitt 4.1.1). In diesem Bereich sind auch Titan und Zirkonium nachweisbar. Ihr Anteil relativ zum Blei liegt im Bereich ihres Anteils in der PZT-Schicht.

Das Feinbereichsbeugungsbild des Grenzflächenbereiches zeigt ringförmig angeordnete Reflexe, die NiCr_2O_4 zuzuordnen sind. Starke NiCr_2O_4 {400}-Reflexe liegen parallel zu {200}-Reflexen des Substrates. Bei den vier Reflexen unmittelbar neben dem innersten Ring handelt es sich um {101}-Ebenen eines PZT-Kristalliten in der Perowskitphase, der in [010]-Richtung durchstrahlt wird. Die {100}- und {001}-Reflexe sind stark abgeschwächt. Wird statt der Grenzfläche der darüber liegende PZT-Kristallit in Feinbereichsbeugung untersucht, sind sie schwach zu erkennen. Das c/a -Verhältnis des Kristalliten beträgt 1,015.

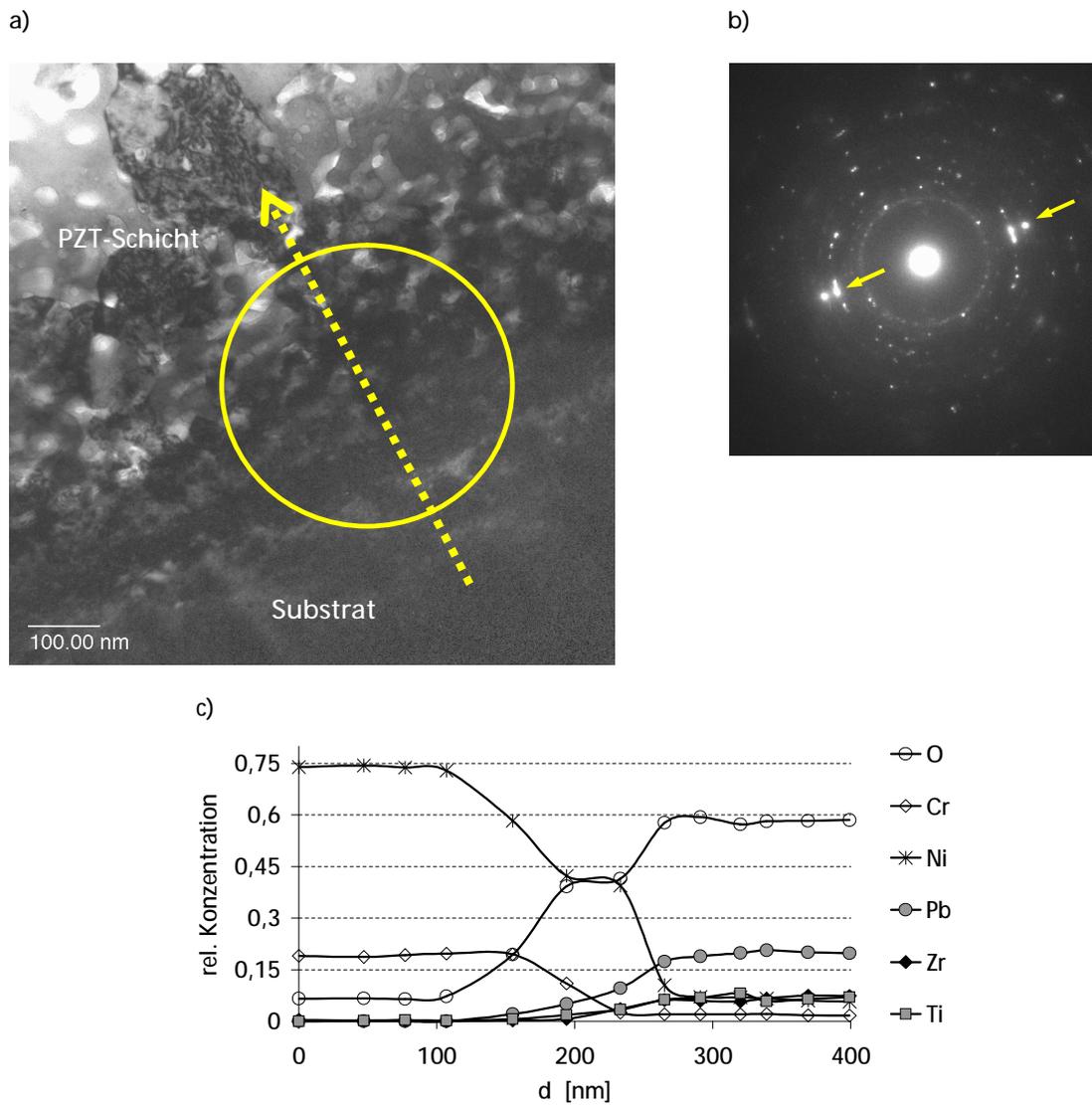


Abbildung 5.3.6 a) TEM-HF-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Substrat und einer undotierten, 10 Minuten nachgetemperten PZT-Vierfachsicht
 b) Feinbereichsbeugung (Kreis)
 c) EDX-Tiefenprofil (Pfeil, gestrichelt)

Starke NiCr_2O_4 {400}-Reflexe liegen parallel zu {200}-Reflexen des Substrates (Markierungen im Beugungsbild).

5.4 Ferroelektrische Eigenschaften

5.4.1 Direkt getemperte Schichten

Untersucht werden Vierfachsichten bei denen jede Lage direkt nach dem Auftrag für 5 Minuten bei 600 °C gesintert worden ist. Die Gesamtschichtdicke variiert zwischen 1,8 μm und 2 μm . In Abbildung 5.4.2 ist der Verlauf der Hysteresekurven für die Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke dargestellt. In dieser Zusammenstellung finden sich außerdem die daraus bestimmten Koerzitivfeldstärken und die remanenten und maximalen Polarisationen, sowie die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der angelegten Frequenz.

Es werden zum einen neodymdotierte und undotierte PZT-Beschichtungen vermessen, die direkt auf 6 Minuten angelassene Hastelloysubstrate aufgetragen worden sind, zum anderen undotierte Schichten auf ULSM-elektrodierten Hastelloyblechen.

Bei neodymdotierten Schichten, die direkt auf dem angelassenen Blech aufgetragen worden sind, liegt die Koerzitivfeldstärke bei 10 $\text{V}/\mu\text{m}$. Sie erhöht sich auf 19 $\text{V}/\mu\text{m}$ mit Zunahme des maximalen angelegten Feldes auf 75 $\text{V}/\mu\text{m}$. Bei Feldstärken von 90 $\text{V}/\mu\text{m}$ kommt es in der Schicht zu Durchschlägen. Ein Sättigungswert für die Koerzitivfeldstärke existiert nicht.

In undotierten Schichten direkt auf dem angelassenen Blech, beträgt bei einer maximalen angelegten Feldstärke von 25 $\text{V}/\mu\text{m}$ die Koerzitivfeldstärke 11 $\text{V}/\mu\text{m}$. Sie erhöht sich auf 15 $\text{V}/\mu\text{m}$ bei angelegten Feldern von maximal 75 $\text{V}/\mu\text{m}$. Durchschläge treten bei Feldstärken von 110 $\text{V}/\mu\text{m}$ auf, ohne daß ein Sättigungswert für die Koerzitivfeldstärke erreicht wird.

PZT-Schichten auf elektrodierten Blechen besitzen eine Koerzitivfeldstärke um 6 $\text{V}/\mu\text{m}$. Die angelegten Feldstärken liegen lediglich zwischen 15 $\text{V}/\mu\text{m}$ und 35 $\text{V}/\mu\text{m}$. Bei höheren Feldstärken wird die Durchschlagspannung erreicht.

Die remanente Polarisation von direkt getemperten neodymdotierten Schichten erhöht sich von 13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einer Feldstärke von 15 $\text{V}/\mu\text{m}$ auf 37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 75 $\text{V}/\mu\text{m}$. Eine Sättigungspolarisation wird nicht erreicht.

Die Werte der remanenten Polarisation von direkt getemperten undotierten Schichtsystemen scheinen sich ab Feldstärken von 80 $\text{V}/\mu\text{m}$ dem Bereich der Sättigung zu nähern. Die Sättigungspolarisation liegt bei 42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Bei undotierten Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen liegt die remanente Polarisation mit 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bis Erreichen der Durchschlagspannung in der gleichen Größenordnung wie für neodymdotierte, direkt aufgetragene Schichten.

Die Maximale Polarisation von neodymdotierten und undotierten PZT-Schichten direkt auf angelassenen Hastelloyblechen ist annähernd gleich hoch und scheint im Falle der undotierten Schichten, bei 90 $\text{V}/\mu\text{m}$ angelegter Feldstärke in Sättigung zu gehen.

Die Dielektrizitätskonstante beträgt für undotierte Schichten 280 und für dotierte 336. Bei Schichten auf elektrodierten Blechen liegt ihr Wert bei 570 und höher.

Bei einer Frequenz von 1MHz sinkt die Dielektrizitätskonstante in undotierten Schichten auf 200 und bei dotierten Schichten auf 280. Auf elektrodierten Blechen ist die Frequenzabhängigkeit besonders stark und die Dielektrizitätskonstante sinkt bei einer Frequenz von 1 MHz auf 170.

Nd-dotierte direkt getemperte Schichten besitzen leicht geneigte Hystereseschleifen. An undotierten Schichten mißt man geringfügig steilere. Bis zur Durchschlagspannung sieht man an undotierten Schichten auf elektrodierten Blechen recht steile Hysteresen, was auch durch die geringe Koerzitivfeldstärke belegt wird.

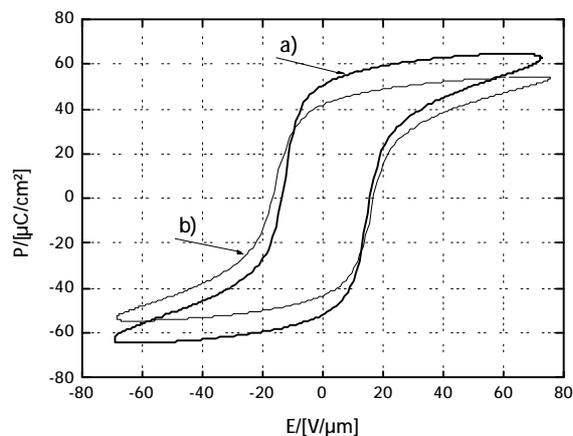


Abbildung 5.4.1 Vergleich der Hysteresekurven:

- a) direkt bei 600 °C getemperte Vierfachsichten
- b) nach 50h Temperung des gesamten Schichtsystems bei 600°C

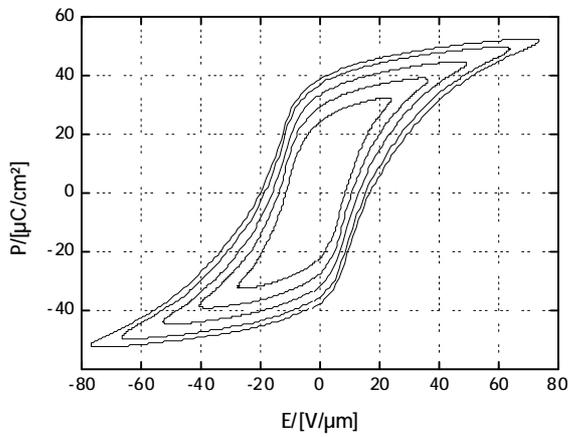
Die Abhängigkeit der Polarisation von der angelegten Feldstärke ist auch an solchen Schichten gemessen worden, die zunächst direkt nach dem Auftrag bei 600 °C gesintert und als gesamtes Schichtsystem 50h bei 600 °C nachgetempert worden sind (Abbildung 5.4.1). Die Koerzitivfeldstärke steigt von 15 V/µm auf 17 V/µm. Die remanente Polarisation sinkt um 1/6 von 51,5 auf 42 µC/cm². Die maximale Polarisation sinkt in der gleichen Größenordnung von 65 auf 54,5 µC/cm². Die Dielektrizitätskonstante ändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht.

Eine Zusammenfassung der ferroelektrischen und dielektrischen Meßgrößen findet sich in Tabelle 5.4.1.

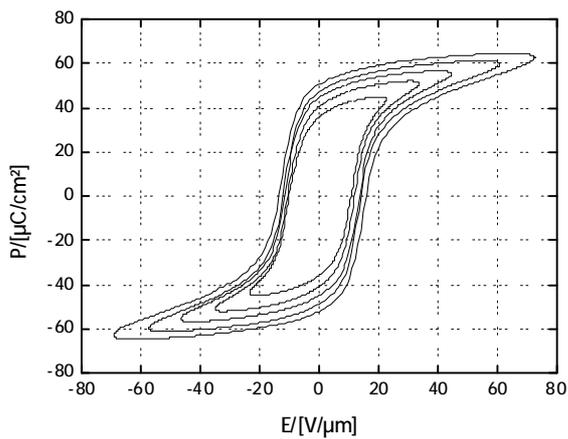
Direkt getemperte Schichten:

Hysteresekurven:

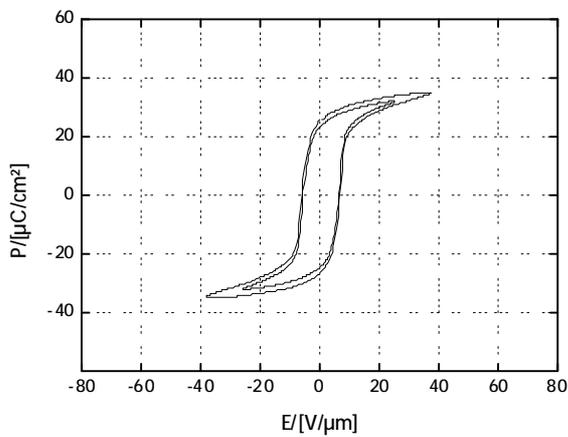
a) Nd-dotiert (λ)



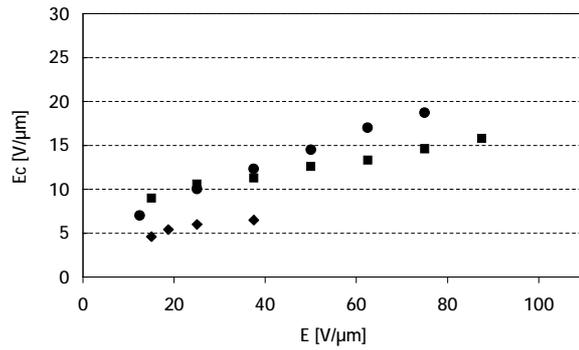
b) undotiert (ν)



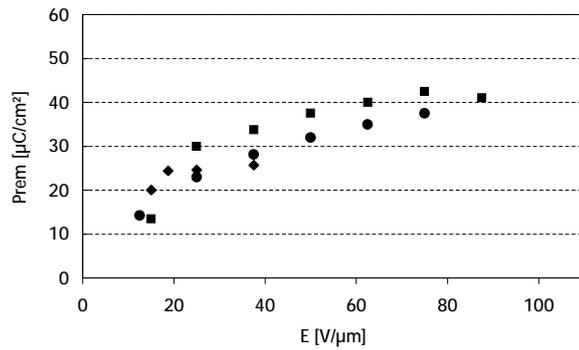
c) ULSM-Elektrodierung (ν)



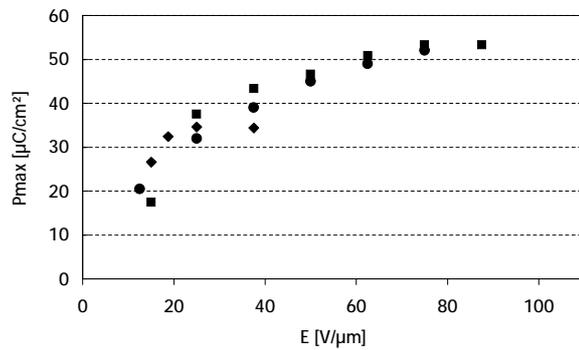
Koerzitivfeldstärke:



Remanente Polarisation:



Maximale Polarisation:



Dielektrizitätskonstante:

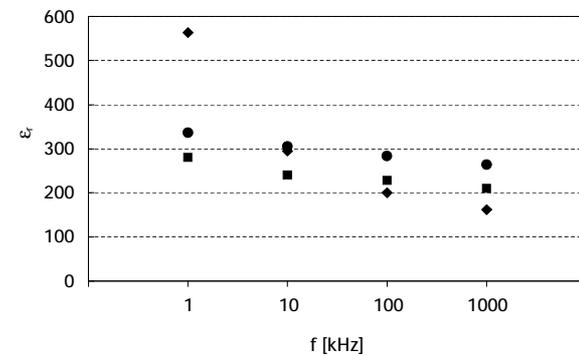


Abbildung 5.4.2 Hysteresekurven, ferroelektrische und dielektrische Parameter direkt getempertter PZT-Vierfachsichten

5.4.2 Nachgetemperte Schichten

Im Folgenden sei die Polarisierbarkeit von Schichtsystemen betrachtet, bei denen jede Lage zunächst bei 525 °C zwischengetempert und anschließend der gesamte Schichtverbund bei 600°C für zehn Minuten nachgetempert wurde.

Bei nachgetemperten, neodym-dotierten Schichten, die sich direkt auf dem angelassenen Blech befinden, erhöht sich die Koerzitivfeldstärke von 8 V/μm auf 20 V/μm mit Zunahme des maximalen angelegten Feldes von 25 V/μm auf 75 V/μm. Ein Sättigungswert existiert nicht. Bei Feldstärken von 100 V/μm kommt es zu Durchschlägen in der Schicht.

In undotierten, nachgetemperten Schichten direkt auf angelassenen Blechen beträgt bei einer maximalen angelegten Feldstärke von 25 V/μm die Koerzitivfeldstärke 12 V/μm. Sie erhöht sich auf 25 V/μm bei angelegten Feldern von 90 V/μm. Die Durchschlagsspannung ist bei Feldstärken von 130 V/μm erreicht.

Nachgetemperte, undotierte PZT-Schichten auf elektrodierten Blechen besitzen bei Feldstärken von 25 V/μm eine Koerzitivfeldstärke um 6 V/μm. Sie erhöht sich auf 11 V/μm bei Feldstärken von 90 V/μm.

Die remanente Polarisation von nachgetemperten, neodym-dotierten Schichten erhöht sich bei zunehmenden angelegten Feldstärken von 13 μC/cm² auf 32 μC/cm². Eine Sättigungspolarisation wird nicht erreicht.

Die remanente Polarisation von nachgetemperten, undotierten Schichtsystemen erreicht ab Feldstärken von 70 V/μm den Bereich der Sättigung. Die Sättigungspolarisation liegt bei 42 μC/cm².

In nachgetemperten, undotierten Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen beträgt die remanente Polarisation zunächst 13 μC/cm². Werden Felder bis maximal 90 V/μm angelegt, erhöht sie sich auf 27 μC/cm².

Die maximale Polarisation von nachgetemperten, neodym-dotierten Schichten steigt von 20 μC/cm² bei angelegten Feldstärken um 25 V/μm auf 43 μC/cm² bei Feldstärken von 90 V/μm ohne in Sättigung zu gehen.

In nachgetemperten, undotierten Schichtsystemen beträgt die maximale Polarisation bei Feldstärken von 25 V/μm 32 μC/cm² und erreicht ab Feldstärken von 70 V/μm die Sättigungspolarisation von 51 μC/cm².

Nachgetemperte, undotierte Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen zeigen einen Anstieg der maximalen Polarisation von 21 μC/cm² auf 33 μC/cm², was der Sättigungspolarisation zu entsprechen scheint.

Die Dielektrizitätskonstante beträgt für nachgetemperte, dotierte Schichten 225 und für undotierte 243. Bei nachgetemperten Schichten auf elektrodierten Blechen liegt ihr Wert bei 223.

Bei einer Frequenz von 1 MHz sinkt die Dielektrizitätskonstante in nachgetemperten, dotierten Schichten auf 210 ab und bei dotierten Schichten auf 200. Auf elektrodierten Blechen ist die Frequenzabhängigkeit stärker und die Dielektrizitätskonstante sinkt bei einer Frequenz von 1 MHz auf 110.

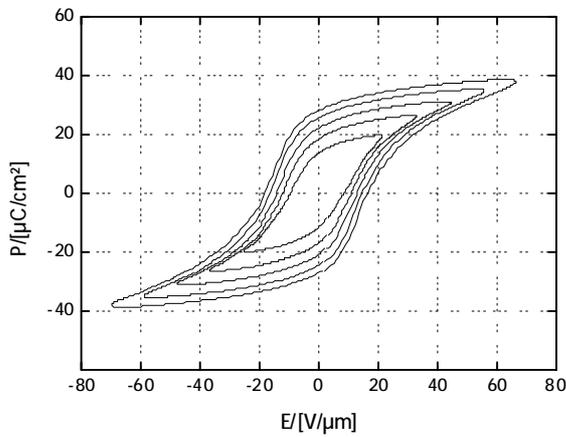
Neodym-dotierte, nachgetemperte Schichten besitzen stark geneigte Hystereseschleifen. In undotierten Schichten sind sie steiler und breiter. An undotierten Schichten auf elektrodierten Blechen sieht man recht schmale, steile Hysteresen.

Eine Zusammenfassung der ferroelektrischen und dielektrischen Meßgrößen findet sich in Tabelle 5.4.1.

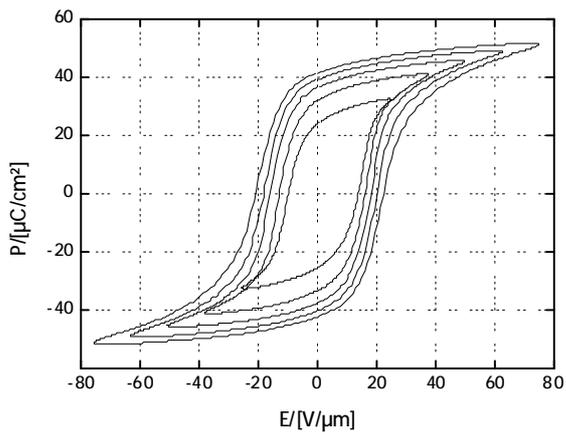
Nachgetemperte Schichten:

Hysteresekurven:

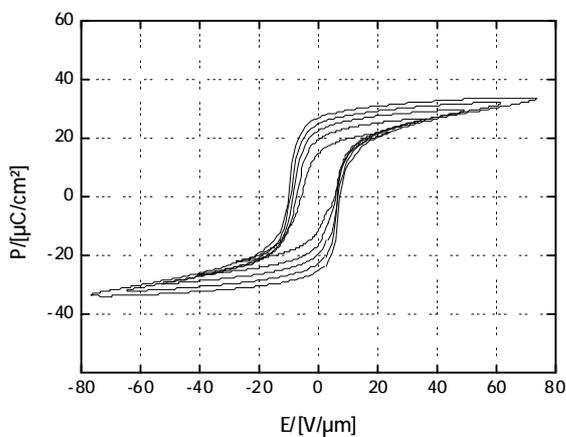
a) Nd-dotiert (λ)



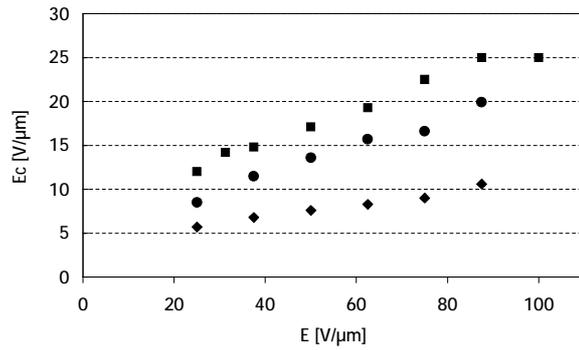
b) undotiert (ν)



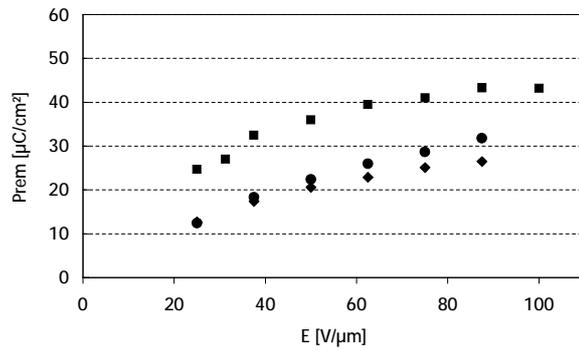
c) ULSM-Elektrodierung (ν)



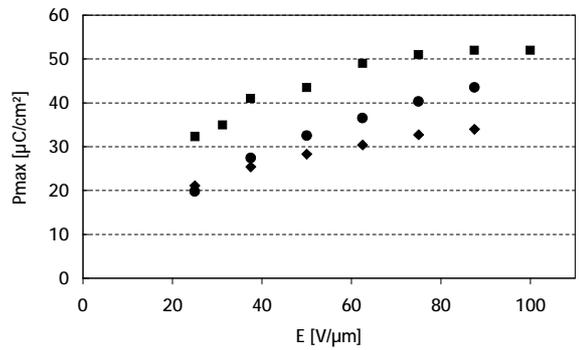
Koerzitivfeldstärke:



Remanente Polarisation:



Maximale Polarisation:



Dielektrizitätskonstante:

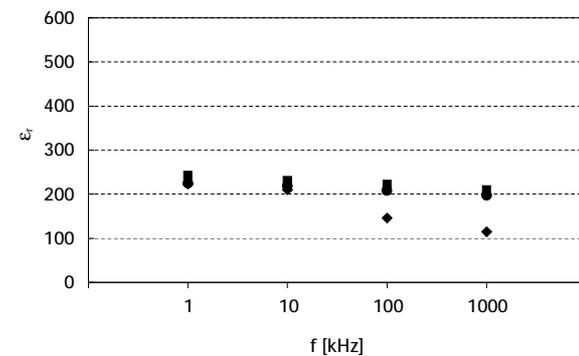


Abbildung 5.4.3 Hysteresekurven, ferroelektrische und dielektrische Parameter von PZT-Vierfachschichten, die bei 525°C zwischentempert und anschließend 10 Minuten unter 600°C nachgetempert wurden

Tabelle 5.4.1 Zusammenstellung einiger ferroelektrischen und dielektrischer Kenndaten von PZT-Vierfachschichten auf Hastelloysubstraten

	E_c in $V/\mu m$		P_{rem} in $\mu C/cm^2$		P_{max} in $\mu C/cm^2$		ϵ $f=1kHz$
	25	75	25	75	25	75	
Angelegte Feldstärke in $V/\mu m$	25	75	25	75	25	75	
dotiert, direkt getempert	10	18,7	23	37,5	32	52	336
dotiert, nachge- tempert	8,5	16,6	13	28,7	19,8	40,3	225
undotiert, direkt getempert	10,6	15	30	42	35	53	280
Undotiert, nachgetempert	12	20,5	24,7	44	32,3	51	243
auf ULSM, direkt getempert	6		24,6		34,6		563
auf ULSM, nachgetempert	5,8	9	12,7	25,1	21,1	32,7	223

Anhand von neodymdotierten Schichten ist exemplarisch der Einfluß unterschiedlich langer Auslagerungszeiten auf die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften untersucht worden. Es wurden PZT-Vierfachschichten unter $525^\circ C$ zwischengetempert und anschließend 5 bis 100 Minuten bei $600^\circ C$ nachgetempert.

Innerhalb der Messtoleranzen bleiben die Werte für die Koerzitivfeldstärke bei diesen Auslagerungszeiten konstant. Die remanente Polarisation und die Dielektrizitätskonstante erreichen ihr Maximum nach 10 Minuten Auslagerungszeit und sinken danach geringfügig ab.

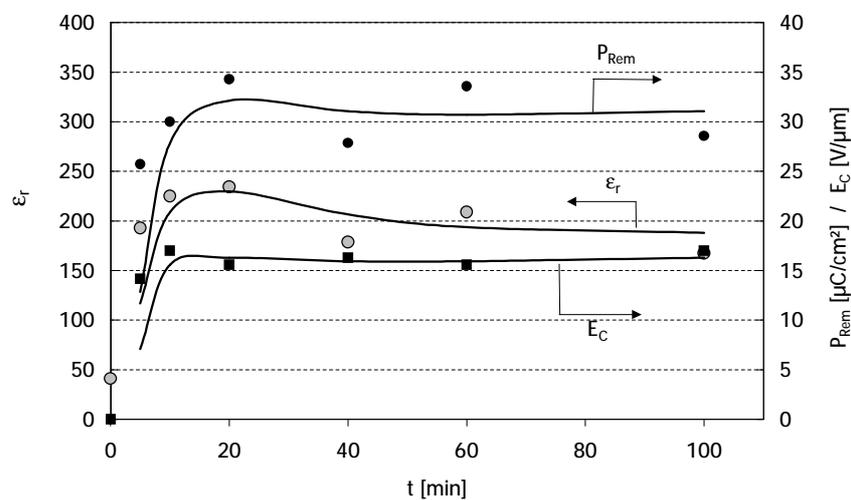


Abbildung 5.4.4 Entwicklung der Dielektrizitätskonstanten, der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke für unterschiedlich lange Nachtemperzeiten t auf neodymdotierten Vierfachschichten für maximal angelegte Feldstärken von $75V/\mu m$

6 Diskussion

6.1 Gefügeausbildung in PZT-Sol-Gel-Schichten

Der unterschiedliche Gefügebau der PZT-Sol-Gel-schichten auf Metallsubstraten sollte unmittelbar Einfluß auf die ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften haben. Um später gezielt Einfluß auf das Gefüge und damit die resultierenden Eigenschaften der PZT-Schichten nehmen zu können, soll anhand der vorangegangenen Untersuchungen an Vierfachsichten ein Modell entwickelt werden, daß den Einfluß unterschiedlicher Temperaturbehandlungen auf Gefügeentwicklung in neodymdotierten und undotierten PZT-Schichten beschreibt.

In allen Schichten wird eine Änderung des Zr/Ti-Verhältnisses entlang des Schichtquerschnittes gemessen (Tabelle 5.2.1). Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 erfolgt das Kristallitwachstum in PZT-Sol-Gel-Schichten unter Ausbildung eines Gradienten im Zr/Ti-Verhältnis. Der Titangehalt nimmt in Wachstumsrichtung ab. Die Stärke der Zr/Ti-Fluktuation, die Kristallitgrößenverteilung, der beobachtete Anteil an der Pyrochlor- und Perowskitphase und die Porositätsverteilung können mit der Temperaturbehandlung korreliert und allgemeine Aussagen über das Kristallisationsverhalten von undotierten und neodymdotierten PZT-Mehrfachsichten getroffen werden.

Die Ergebnisse werden anschließend in Abbildung 6.1.4 und Abbildung 6.1.5 schematisch dargestellt und in Abschnitt 6.1.10 zusammengefaßt.

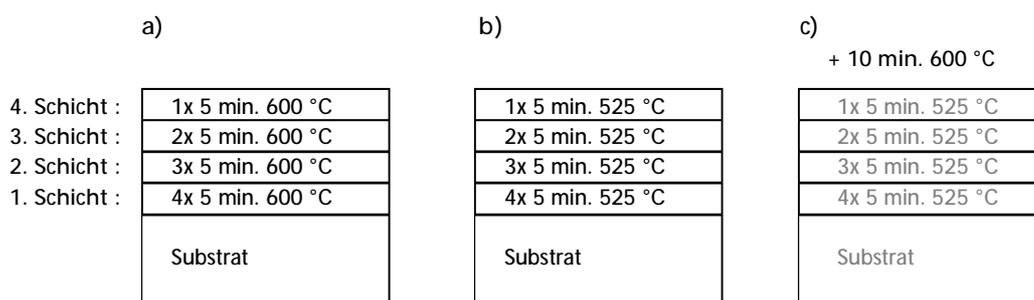


Abbildung 6.1.1 Schematischer Aufbau der Sinterprogramme für
 a) direkt getemperte Schichtsysteme
 b) zwischengetemperte Schichtsysteme
 c) nachgetemperte Schichtsysteme

6.1.1 Trocknung und Pyrolyse

Die einzelnen Schichtlagen weisen eine Abfolge von dichten und porösen Bereichen auf, die je nach Temperprogramm unterschiedlich ist. Außerdem spielt der Ort der Schichtlage eine wesentliche Rolle. Jene Lage, die direkt auf dem Substrat aufgebracht wurde besitzt grundsätzlich einen dichten Oberflächenbereich, aber starke Porosität an der Basis (Abschnitt 5.3). Höhere Beschichtungslagen in direkt getemperten undotierten Schichten und nachgetemperten dotierten Schichten besitzen dichte Bereiche an Oberfläche und Basis. Zusätzlich befinden sich innerhalb der Grenzflächen einzelne Poren (Abbildung 5.1.4 und Abbildung 5.1.12). Dieses inhomogene Porenvorkommen kann anhand der Vorgänge während des Trocknungsprozesses und der Pyrolyse der Sol-Gel-Schichten erklärt werden.

Der Trocknungsprozeß eines Soles besteht aus drei aufeinanderfolgenden Schritten [Bri90]:

Zunächst tritt eine Schwindung ein, die auf Verdampfung von Lösungsmitteln an der Oberfläche des Films zurückzuführen ist. Die Volumenschwindungsrate ist konstant. Das Gelnetzwerk, das sich währenddessen ausbildet, bleibt stets von Flüssigkeit bedeckt, da die Kapillarkräfte es unter die Oberfläche ziehen und verdichten. Während dieser Verdampfungsperiode liegt die Temperatur an der Oberfläche des Films unter der Umgebungstemperatur.

Ab einem bestimmten Zeitpunkt ist das Gelnetzwerk derart verfestigt, daß die Schwindung des gesamten Körpers geringer wird. Das Flüssigkeitsniveau liegt innerhalb des Körper. Die Verdampfung findet weiterhin an der Oberfläche statt, wobei der Flüssigkeitstransport zur Oberfläche entlang der im Netzwerk ausgebildeten Kapillaren erfolgt. Die Temperatur an der Oberfläche des Körpers nähert sich immer mehr der Umgebungstemperatur, da weniger Flüssigkeit verdampfen kann und somit die Kühlung verringert wird. In dieser Phase ist die Ribbildung im Gelnetzwerk am wahrscheinlichsten, da die Kapillarkräfte zu Spannungen von einigen 100 MPa führen können [Bri90].

In der darauffolgenden Phase ist die Verdichtung des Gelnetzwerkes abgeschlossen. Die verbleibende Flüssigkeit bleibt in geschlossenen Poren zurück und kann das Gel nur durch Diffusion in der Dampfphase verlassen.

Nach dem Trocknungsprozeß ist ein anorganisches Polymer entstanden, welches aus vernetzten (Zr/Ti) O_6 -Oktaedern besteht. Obige Überlegungen gelten zunächst für langsame Trocknungsprozesse, die durchaus über mehrere Tage andauern können und bei Temperaturen unter der Pyrolysetemperatur stattfinden. Die Pyrolysetemperatur liegt zwischen 250 und 350 °C [Mer94].

Bei der Temperaturbehandlung im vorgeheizten Ofen liegen die Aufheizraten in einer Größenordnung weit über den gerade beschriebenen, welches eine klare Unterscheidung zwischen Trocknungs- und Pyrolyseprozeß erschwert, da die Prozesse nicht im thermischen Gleichgewicht ablaufen.

6.1.2 Porenbildung

Bei dünnen Einzelschichten von 80 nm [Ama94] findet weder bei der Trocknung noch bei der Pyrolyse Porenbildung statt. Dagegen sind 200 nm dicke Einzelschichten jeweils im substratseitigen Bereich porös und an der Oberfläche dicht [Miy98]. Während der Pyrolyse können die Verbrennungsgase in den oberflächennahen Bereichen leicht entweichen, und es kommt zu einer Verdichtung des amorphen Materials. Bei dickeren Schichten verdichtet sich das Material unter dem oberflächennahen Bereich unter Porenbildung, da bei der Verbrennung der organischen Komponenten der Diffusionsweg der Gasmoleküle zur Oberfläche zu lang ist.

In neodymdotierten, nachgetemperten und undotierten, direkt getemperten Schichten tauchen zusätzliche Poren an der Grenzfläche zwischen den Beschichtungslagen auf (s. o.). Sie entstehen nicht allein durch Stauung der Verbrennungsgase, was am Beispiel der neodymdotierten Schichten deutlich gemacht werden kann: Nach einmaliger Temperaturbehandlung bei 525°C ist ihre Oberfläche dicht und besteht aus wenige Nanometer großen Kristalliten in der Pyrochlorphase (Abbildung 5.1.10). Die Poren an der Oberfläche entstehen also weder während der Pyrolyse, noch während der anschließenden Kristallisation in die Pyrochlorphase, sondern erst während des Nachtemperns. Aus diesem Grund besitzt die Oberfläche der 3. Schicht, in der während der zweiten Temperaturbehandlung mit 525°C bereits Perowskitkristallisation stattgefunden hat, einzelne Poren.

Die Porenbildung resultiert aus der 9-10% höheren Dichte der Perowskit- gegenüber der Pyrochlorphase ([Mer98], [Pol00]) und dem dendritischem Wachstum der Perowskitkristallite. Zwischen den Dendritenästen kommt es zu einer Materialverarmung und so zur Bildung neuer Poren.

Analog zu obigen Beobachtungen befinden sich in der Oberflächenschicht neodymdotierter Mehrfachschichten, die einmal bei 525°C getempert wurde, offenbar zahlreiche Perowskitkeimlinge, deren Wachstum während der nachfolgenden Temperaturbehandlung bei 600°C zu einem polykristallinen Gefüge und zahlreichen Poren führt (Abbildung 5.1.13).

Ebenso kann aufgrund der Porenbildung an der Oberfläche der direkt getemperten, undotierten Schichten gefolgert werden, daß die Kristallisation der Perowskitphase nicht direkt aus dem amorphen, pyrolysierten Material erfolgt, sondern über die Bildung der Pyrochlorphase.

In undotierten Mehrfachschichtsystemen, bei denen jede Lage bei 525°C getempert wurde und die noch keine abschließende Temperaturbehandlung erfahren haben, kann man voraussetzen, daß alle Beschichtungslagen einen ähnlichen Aufbau, wie die Oberflächenschicht des nicht nachgetemperten dotierten Schichtsystems besitzen.

Bei Mehrfachbeschichtungen ist in Beschichtungslagen, die sich nicht direkt auf dem Substrat befinden, die Diffusion der Verbrennungsgase in die darunter liegende, keramische Schicht möglich, sofern sie an der Oberfläche eine hinreichend große Porosität besitzt. In solchen Schichtsystemen verdichtet sich deshalb auch der substratseitige Bereich einer jeden Lage.

Nach XRD-Messungen ist in undotierten Mehrfachschichtsystem, bei denen jede Lage bei 525°C getempert wurde nur die Pyrochlorphase nachweisbar (Abbildung 5.2.2). Dadurch, daß noch keine Perowskit- und zusätzliche Porenbildung stattgefunden hat, ist die Diffusion der Verbrennungsgase in die unteren Schichtlagen nicht möglich und der poröse Bereich dehnt sich bis zur Basis einer jeden Lage aus.

Während des Nachtemperns bleiben in undotierten Schichten im Laufe des Wachstums größerer Kristallite der Perowskitphase die verdichteten Bereiche mit einer geraden Porenfront weitgehend erhalten (Abbildung 5.1.16).

Die Oberfläche von dotierten, direkt getemperten Beschichtungslagen besteht hingegen aus dichten Kristalliten (Abbildung 5.1.3), die eine sphärisch gekrümmte Porenfront an der Unterseite besitzen. Die Kristallisation der Perowskitphase muß unmittelbar der Pyrolyse gefolgt sein, sonst wäre eine derartige Verdichtung nicht entstanden. Unterhalb der dichten Kristallite erstreckt sich ein poröser Bereich weiter bis zur Oberfläche der darunter liegenden Schicht.

Das hohe Porenaufkommen in den PZT-Filmen ist durchaus erwünscht. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von PZT und Metallsubstrat können im Zuge des Abkühlvorganges hohe Spannungen im Film auftreten (s. Abschnitt 6.2.2) und zum Abplatzen der Schicht führen. Die hohe Porosität ist die Hauptursache für den Spannungsausgleich zwischen PZT-Schicht und Metallsubstrat, so daß die Filme geschlossen auf dem Metallsubstrat haften bleiben ([Miy98], [Ban87]).

6.1.3 Direkt getemperte, undotierte PZT-Schichten

Undotierte, direkt getemperte Mehrschichten (Abbildung 5.1.4) weisen laut EDX kaum Unterschiede im Zr:Ti-Verhältnis auf. Die nachgewiesene Erhöhung des Zirkoniumgehaltes zur Mitte einer jeden Lage wird in den XPS-Tiefenprofilen bestätigt. Es fällt auf, daß in der ersten Beschichtungslage direkt auf dem Substrat mit EDX ein Anstieg des Zr:Ti-Verhältnisses beobachtet wird, im XPS-Tiefenprofil (Abbildung 5.1.8) jedoch dessen Absinken. Die Umkehrung des Konzentrationsgradienten ist auch bei neodymdotierten Schichten zu beobachten und bei Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen (Abbildung 5.1.7 und Abbildung 5.1.9).

Aus meßtechnischen Gründen wurden für die XPS-Messungen abgeschliffene, dünnere Bleche beschichtet. Das Zr/Ti-Verhältnis steigt in Kristallisationsrichtung. Erst bei Erreichen höherer Temperaturen kristallisiert zirkoniumreiches Material. Der Kristallisationsprozeß setzt auf dünnen Blechen offenbar an der Grenzfläche zum Substrat ein, wohingegen er auf dickeren Blechen an der Oberfläche der PZT-Schicht beginnt.

Dünne Bleche heizen sich offenbar schneller auf als die Schichtoberfläche. Ab der zweiten Beschichtungslage ähnelt das Kristallisationsverhalten dem auf dickeren Substraten.

Darüber hinaus zeigt sich im XPS-Tiefenprofil der direkt getemperten, undotierten Schichten eine geringfügige Erhöhung des Zr:Ti-Verhältnisses an der Grenzfläche zwischen zwei Lagen, das in der EDX-Analyse nicht nachgewiesen wird. Es korreliert mit dem Auftreten dichter und poröser Bereiche innerhalb des Schichtaufbaus.

Werden mittels Ionensputterns poröse Schichten sukzessive abgetragen, so wird immer ein gewisser Anteil Material vermessen, das in der Zusammensetzung noch nicht im dynamischen Gleichgewicht bezüglich des Sputterabtrags ist, da es von der Oberfläche frisch freigelegter Poren stammt.

Für direkt getemperte, undotierte Schichten sowohl auf ULSM-elektrodierten, als auch unelektrodierten Blechen wird eine Erhöhung des Zr:Ti-Verhältnisses direkt auf der Oberfläche der Vierschicht gemessen. Offenbar sind in undotierten Schichten die unmittelbaren ungesputterte Probenoberflächen und die Porenninnenoberflächen auf den ersten wenigen Nanometern zirkoniumterminiert.

Diese zusätzlichen Schwankungen überlagern sich mit den Zr:Ti-Fluktuationen, die infolge des Kristallisationsprozesses auftreten.

Der Bleigehalt an der Oberfläche von PZT sinkt extrem im dynamischen Gleichgewicht. Der relative Zirkoniumgehalt scheint sich mit zunehmender Sputtertiefe zu erhöhen, was mit dem höheren Dampfdruck von Ti gegenüber Zr durchaus erklärbar ist. Ein ähnlicher Effekt wird von Miyazawa [Miy98] an TEM-Präparaten festgestellt, die durch Ionenätzen elektronentransparent gemacht worden sind:

An extrem dünnen Präparatstellen von 30 nm Dicke ist ein verminderter Blei- und Titangehalt gegenüber dickeren Stellen zu beobachten. Dies kann auch lediglich von den Vakuumbedingungen im TEM, bzw. der XPS herrühren, die zu einer höheren Diffusion von Titan aus den oberflächennahen Bereichen führen.

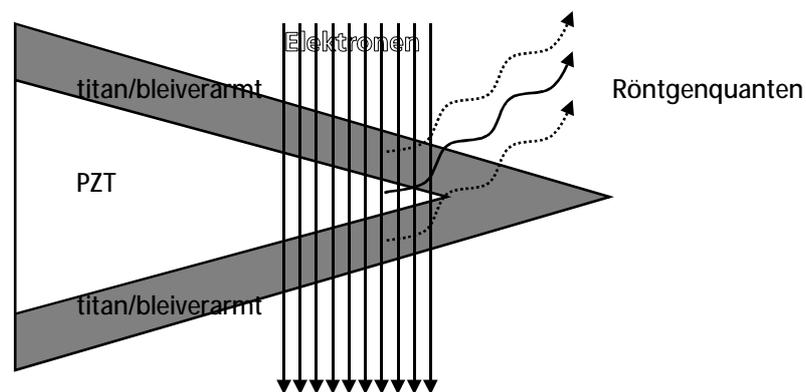


Abbildung 6.1.2 Skizze zur Veranschaulichung des wachsenden Anteils nichtstöchiometrischer Oberflächenschichten in keilförmigen TEM-Präparaten

Nach der Pyrolyse setzt im verdichteten Bereich an der Oberfläche und an der Grenzfläche zunächst die Kristallisation von titanreichem PZT ein. Die heterogene Keimbildung der Perowskitphase bei hohen Temperaturen wird von anderen Untersuchungen bestätigt [Kle93]. Das weitere Wachstum erfolgt kolumnar. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist so hoch, daß es innerhalb der Schichten zu keiner weiteren Keimbildung kommt.

Da der Kristallisationsprozeß bei direkt getemperten undotierten Schichten sehr schnell verläuft kann kaum beurteilt werden, ob es in früheren Stadien zu Bildung der Pyrochlorphase kam.

Einen Hinweis darauf kann die EDX-Analyse entlang zweier Kristallite über eine Grenzfläche hinweg geben (Abbildung 5.1.5). An der Basis des oberen Kristalliten ist ein geringfügig erhöhtes Zr:Ti-Verhältnis nachzuweisen. Da er annähernd epitaktisch auf den unteren gewachsen ist, kann diese Fluktuation im Zr:Ti-Verhältnis nicht während der Perowskitbildung stattgefunden haben.

Die für das abschließende Zusammensetzungsprofil relevanten Diffusionsprozesse müssen also vorher stattgefunden haben, in dem an der Oberfläche der Beschichtung zunächst titanreiches Pyrochlor kristallisierte.

6.1.4 Direkt getemperte PZT-Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen

Bezüglich direkt getemperter, undotierter Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen gelten grundsätzlich die gleichen Überlegungen wie für jene, die unmittelbar auf die Bleche aufgebracht wurden. Es gibt lediglich einen höheren Anteil kolumnarer Kristallite, die sich über die gesamte Schicht erstrecken. Das kolumnare Wachstum setzt an der Elektrode ein, da die Orientierung der ULSM-Kristallite zum Teil übernommen wird (Abschnitt 5.3.3). Es kann nur dann an der Basis der Kristallite ein höherer Zirkoniumgehalt gemessen werden (Abbildung 5.1.6), wenn die Fluktuation im Zr/Ti-Verhältnis bereits bei Bildung der Pyrochlorphase stattgefunden hat.

Die zusätzlichen Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis an der Grenzfläche zwischen zwei Beschichtungslagen treten in den XPS-Tiefenprofilen der Schichtsysteme auf ULSM-elektrodierten Blechen nicht auf. Dies läßt sich ebenso in den XPS-Tiefenprofilen der neodymdotierten Schichten beobachten. Diese beiden Schichtsysteme besitzen eine schwächer ausgeprägte Inhomogenität der Porenverteilung und kein Porenaufkommen an den Grenzflächen (s. Tabelle 5.2.1), so daß die unterschiedlichen Abtragsraten (s. Abschnitt 6.1.3) nicht zum Tragen kommen.

6.1.5 Direkt getemperte, neodymdotierte PZT-Schichten

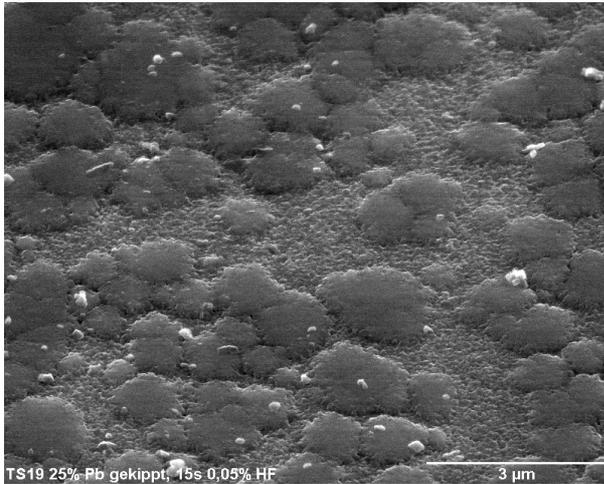
In neodymdotierten, direkt getemperten Schichten befinden sich an der Oberfläche einer Schichtlage dichte, sphärische, von Poren umgebene Bereiche (Abbildung 6.1.3). In den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.1.3) sieht man innerhalb der dritten Schicht den Querschnitt eines dieser Gebiete, wie sie typischerweise in PZT-Sol-Gel-Schichten zu beobachten sind [Lef96].

In neodymdotierten Schichten kommen sie weitaus zahlreicher vor als in undotierten und bedecken nahezu die gesamte Oberfläche. Auf neodymdotierten Schichten ragen sie über das Niveau der porösen Umgebung hinaus und besitzen eine laterale Ausdehnung von bis zu 1,5 μm (Abbildung 6.1.3 a)). So sie auf undotierten Schichten zu finden sind, sind sie größer und flacher (Abbildung 6.1.3 b)).

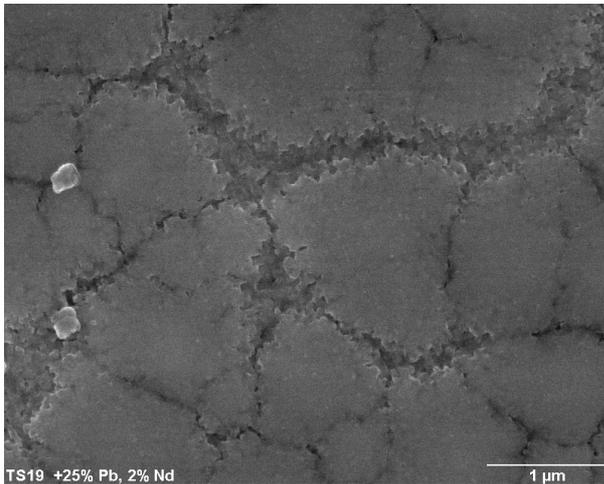
Die stärkere Aufwölbung auf neodymdotierten Schichten ist mit der höheren Verdichtung unterhalb der Oberfläche zu erklären [Sch88]. Sie tritt auch in nachgetemperten, neodymdotierten Schichten auf, in denen aufgrund der höheren Keimbildung (s. Abschnitt 6.1.6) die aufgewölbten Bereiche kleiner (200-500 nm) und poröser sind (Abbildung 5.1.13).

An den Rändern dieser Gebiete werden üblicherweise Reste der Pyrochlorphase mit einem verminderten Bleigehalt gemessen ([Lef96, [Ric98]). Diese Beobachtung konnte an den hier untersuchten Schichten nicht gemacht werden. Der Bleigehalt bleibt über den Schichtquerschnitt und entlang des Durchmessers eines Kornes konstant.

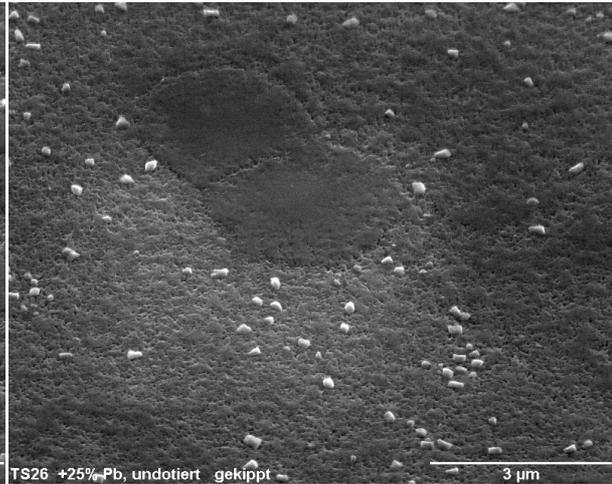
a) Nd-dotiert,
30° gekippt



Aufsicht:



b) undotiert,
30° gekippt



Aufsicht:

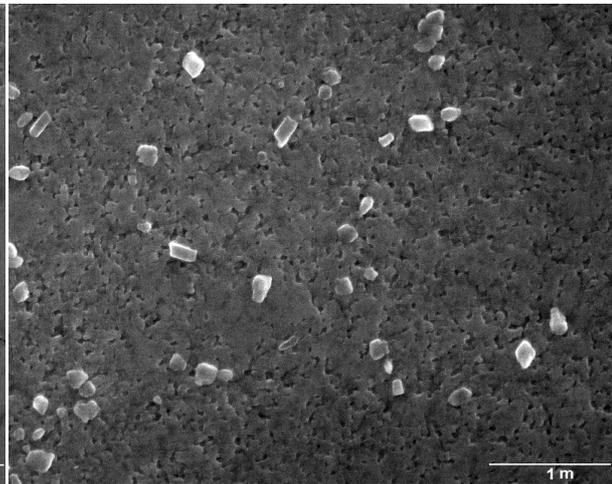


Abbildung 6.1.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von

- a) undotierten, direkt getemperten Vierfachsichten
- b) neodymdotierten, direkt getemperten Vierfachsichten

Die geeigneten Übersichtsaufnahmen wurden mit einer geringeren Vergrößerung aufgenommen.

Die XPS- und EDX- Zusammensetzungsprofile senkrecht zur Oberfläche für neodymdotierte, direkt getemperte Schichten stimmen in ihrem Verlauf weitgehend überein. Während bei der XPS-Analyse für jede Beschichtungslage die gleiche Größenordnung in der Zr:Ti-Fluktuation gegeben ist, ist sie im EDX-Profil der dritten Lage schwächer ausgeprägt.

Bei der XPS handelt es sich um ein integrales Verfahren. Mit EDX können lediglich stichprobenartige Analysen betrachtet werden. In neodymdotierten, direkt getemperten Schichten tritt in den Körnern eine zusätzliche Fluktuation im Zr:Ti-Verhältnis parallel zur Oberfläche auf (Abbildung 5.1.3) und überlagert sich mit den Fluktuationen senkrecht dazu. Die EDX-Analyse kann also durchaus entlang eines geringer entmischten Gebietes verlaufen.

Die an der Oberfläche direkt getemperten, neodymdotierter Schichten liegenden Körner sind in ihren Zentren extrem titanreich und zeigen eine Abnahme des Zr:Ti-Verhältnisses in radialer Richtung. Daraus kann gefolgert werden, daß die beobachteten Fluktuationen nicht allein während der Entstehung der Pyrochlor-

phase stattfinden. Bei hohen Titangehalten ist deren Bildung unterdrückt und somit keine treibende Kraft für eine extreme Entmischung gegeben. Außerdem ist in den unter 525°C getemperten Schichtsystemen zu erkennen (Abbildung 5.1.10 und Abbildung 5.1.12), daß die Bildung einer titanreicheren Schicht während der Kristallisation der Pyrochlorphase vorzugsweise an Grenzflächen zur darunterliegenden Schicht und der Oberfläche erfolgt. Es gibt keine Hinweise auf laterale Fluktuationen.

Es scheint so zu sein, daß durch eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur der Perowskitphase bei einer Neodymdotierung schon im Zuge der Pyrolyse die Entstehung titanreicher Kristallisationskeime in der Perowskitphase möglich ist. Da ihre Umgebung noch nicht vollständig pyrolysiert oder gar kristallisiert ist, finden besonders leicht Diffusionsprozesse statt, so daß sich ein hoher Gradient im Zr/Ti-Verhältnis ausbilden kann. In undotierten Schichten ist dies weniger wahrscheinlich, da die Keime einen weitaus höheren Titangehalt besitzen müssen, um bei ähnlich niedrigen Kristallisationstemperaturen zu kristallisieren.

Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß es im Vorfeld zur Bildung der Pyrochlorphase kommt. Falls die Perowskitkristallisation nachträglich eintritt, müßte dies zu zusätzlicher Porenbildung ähnlich der in den undotierten Schichten führen. Dort bilden sich die Poren vorzugsweise an Kristallitgrenzflächen und wirken aufgrund der sich ausbildenden kolumnaren Struktur annähernd homogen verteilt. Die Schwindung erfolgt in lateraler Richtung.

Die Keimbildungsrate an der Oberfläche neodymdotierter Schichten ist viel geringer als auf undotierten. Eine erste Schwindung findet statt, so lange sich das umgebende Material im vorpyrolysierten Zustand befindet und entsprechend elastisch ist. Aus diesem Grund ist die vertikale Verdichtung größer und schließlich ein erhöhtes Porenaufkommen am Rosettenrand zu finden.

Ist die Kristallisation der dichten Deckkristallite so weit fortgeschritten, daß sie aneinanderstoßen und die Oberfläche bedecken, können die Verbrennungsgase nicht mehr entweichen und es kommt zu Porenbildung in der darunterliegenden Schicht. Inzwischen sind in der Beschichtung Temperaturen erreicht worden, die zur Bildung der Pyrochlorphase notwendig sind.

In Abbildung 5.1.3 ist zu erkennen, daß sich ein Kristallit über zwei Schichten hinweg erstrecken kann. Mit den auftretenden Fluktuationen ist dies nur so zu erklären, daß die Kristallisation der titanreichen Perowskitphase zwar lokal an der Oberfläche eintritt und solche Kristallite radial wachsen, im porösen Bereich darunter jedoch bereits eine Titanfluktuation infolge der Bildung der Pyrochlorphase stattfindet, so daß im substratseitigen Teil der Titangehalt höher ist.

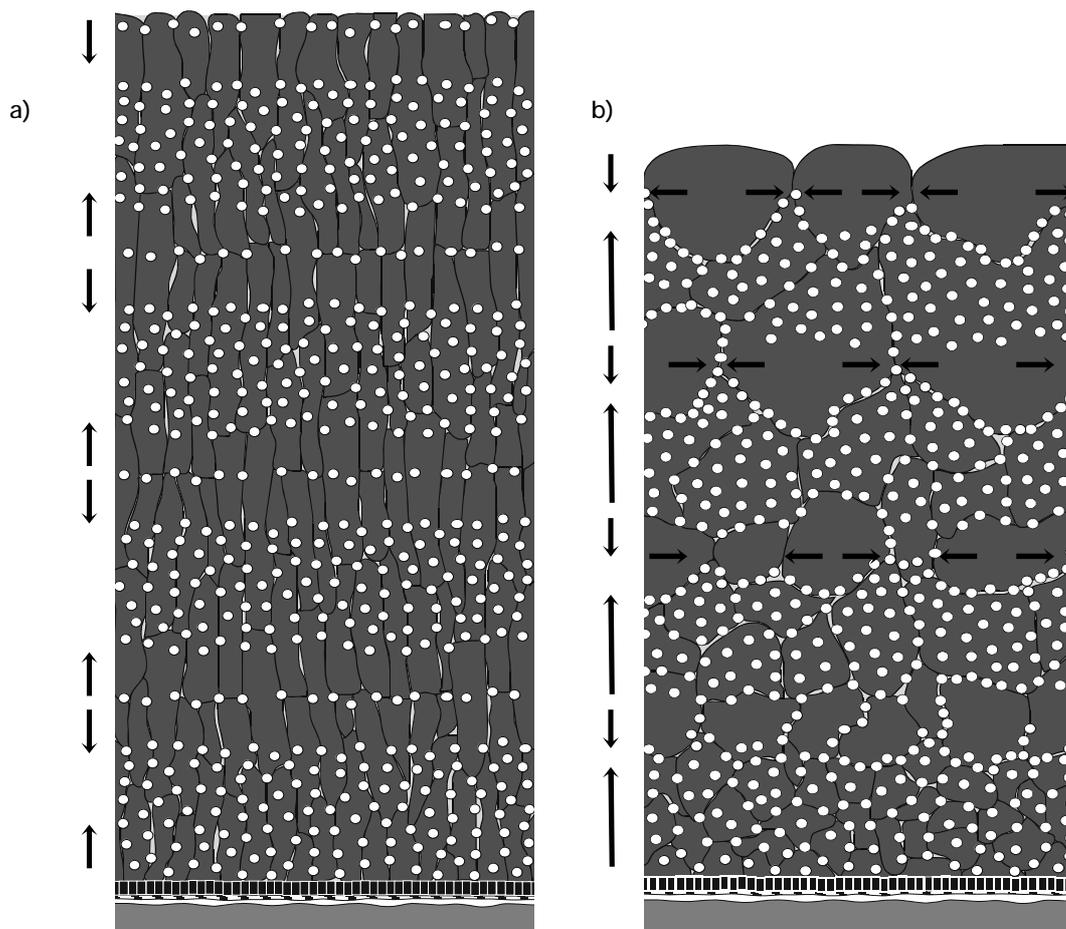


Abbildung 6.1.4 Modell des Schichtaufbaus für direkt bei 600 °C getemperte Schichtsysteme

a) undotiert

b) neodymdotiert

Die Pfeile geben die Richtung des Gradienten im Zr/Ti-Verhältnis an.

Da an der Oberfläche das radiale Wachstum von titanreichen Kristalliten in der Perowskitphase bei vergleichsweise geringen Temperaturen einsetzt, ist die Wachstumsgeschwindigkeit noch so gering, daß eine nennenswerte Diffusion von Titan zur Kristallisationsfront auch während der Perowskitbildung stattfinden kann.

Nach Abschluß der Pyrochlorbildung unter den Perowskitdeckkristalliten ist die Temperatur so hoch, daß auch zirkoniumreiches PZT kristallisieren und der Kristallit sich über die gesamte Schicht ausdehnen kann, wobei keine zusätzliche Diffusion zur Kristallisationsfront nötig und die Wachstumsgeschwindigkeit stark angestiegen ist. In Bereichen, in denen sich nur wenig Deckkristallite ausgebildet haben, hat das Wachstum von der darunter liegenden Schicht aus eingesetzt. Auf diese Weise können Kristallite entstehen, die über mehrere Schichten hinweg ausgedehnt sind. Der unterschiedliche Gefügeaufbau direkt getemperter, undotierter und neodymdotierter PZT-Vierfachsichten ist schematisch in Abbildung 6.1.4 dargestellt

6.1.6 Nachgetemperte, neodymdotierte Schichten

In neodymdotierten Vierfachsichten, die lediglich unter 525°C zwischengetempert, aber noch nicht bei 600°C nachgetempert wurden, sind die Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis von der ersten bis dritten Lage immer stärker ausgeprägt (Abbildung 5.1.10). In der obersten Lage nach Kristallisation der Pyrochlorphase sind sie in der gleichen Größenordnung wie unmittelbar am Substrat.

Der Gefügebau nachgetemperter neodymdotierter PZT-Vierfachsichten ist schematisch in Abbildung 6.1.5 dargestellt.

Während der Bildung der Pyrochlorphase im ersten Tempersschritt (5 Minuten unter 525°C) kommt es zu einer ersten Entmischung. Die Lage direkt auf dem Substrat befindet sich bei den folgenden Temperaturbehandlungen länger in Temperaturbereichen um 525°C als alle darüberliegenden Schichtlagen. Titanreiche Perowskitkristallite bilden sich vorzugsweise an den Porenoberflächen und Grenzflächen. Durch die hohe Keimbildungsrate bilden sich viele Kristallite, deren Wachstum durch ihre Nachbarn eingeschränkt ist. Die Kristallite bleiben klein und bewirken während ihres Wachstums keine nachweisbare zusätzliche Entmischung.

Da sich die folgenden Schichten langsamer erwärmen, befinden sie sich länger im Temperaturbereich einer geringeren Keimbildungsrate. Die Umwandlung in die Perowskitphase ist durch die Wachstumsrate bestimmt und führt zu größeren Kristalliten (Abbildung 5.1.15 a)). Die Entmischung, die während der Pyrochlorbildung erfolgt ist, wird dabei verstärkt, da die Nukleation vorzugsweise an den Grenzflächen einsetzt und Titan leicht durch die feinkristalline Matrix diffundieren kann. Während des Nachtempers unter 600°C verstärken sich die Fluktuationen durch das Wachstum der bereits entstandenen Perowskitkristallite (Abbildung 5.1.12).

Ebenso wird infolge des Nachtempers bei 600°C die Kristallitgrößenverteilung innerhalb der Schichten durch die Bildung neuer Kristallite inhomogener (Abbildung 5.1.15).

Im Gegensatz zu den dichten Oberflächenkörnern in direkt getemperten Schichten, ist das Gefüge an der Oberfläche nachgetemperter Schichten porös und polykristallin (Abbildung 5.1.13).

Da Pyrolyse und Pyrochlorbildung bereits stattgefunden haben, setzt während des Aufheizprozesses auf 600°C beim Überstreichen des Temperaturbereiches um 525 °C kurzfristig an den Grenzflächen eine höhere Keimbildung der Perowskit- aus der Pyrochlorphase ein als in den direkt getemperten Schichten. Die Oberfläche ist schnell mit Kristalliten in der Perowskitphase bedeckt. Die Schwindung und Porenbildung kann nicht mehr allein infolge der Phasenumwandlung von Pyrochlor nach Perowskit erklärt werden.

Im folgenden erhöht sich die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Temperatur und die Keimbildungsrate sinkt. PZT-Kristallite, die sich zu einem früheren Zeitpunkt gebildet haben, wachsen radial weiter in die Schicht hinein und stoßen dabei auf Kristallite, die sich später im Inneren des ehemals dichten Pyrochlormatrix gebildet haben.

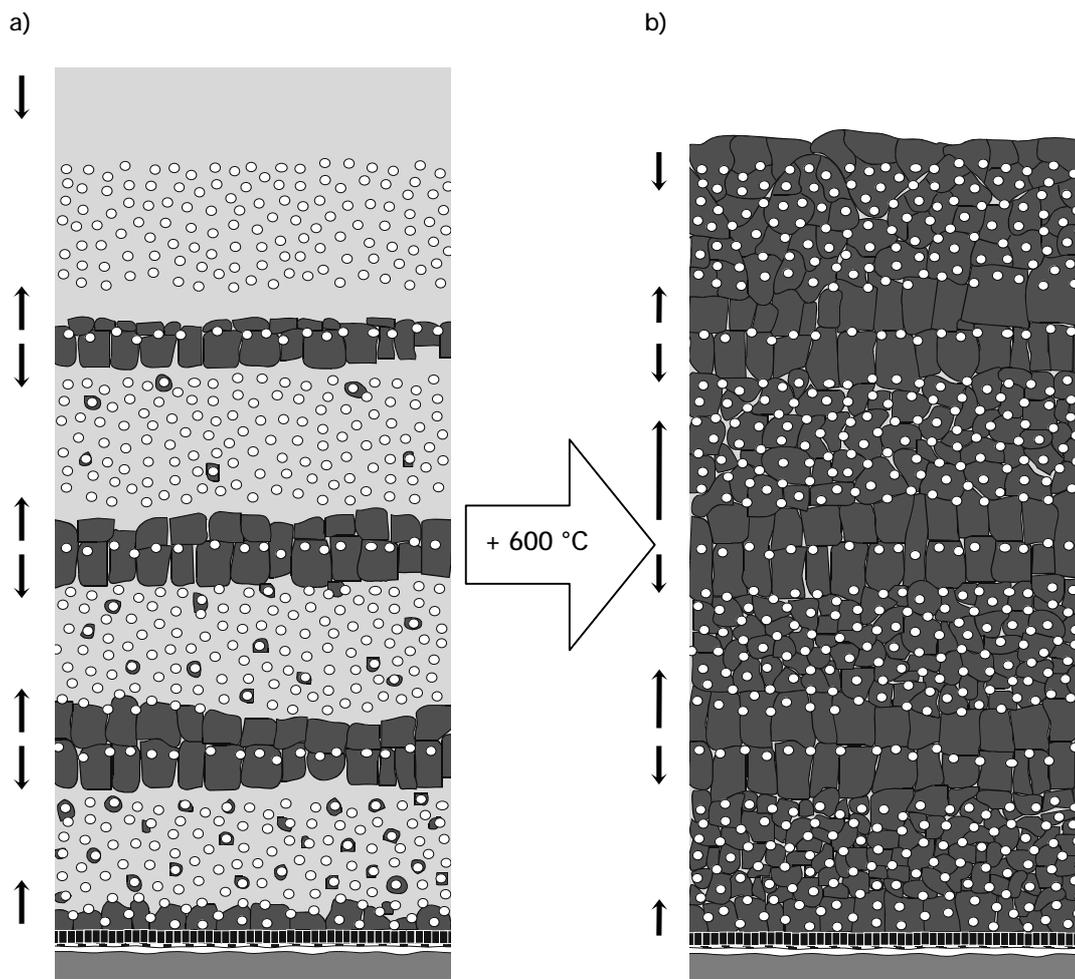


Abbildung 6.1.5 Modell des Schichtaufbaus von zwiŝengetemperten Schichtsystemen fŝr neodym-dotierte Schichtsysteme

a) nach dem Zwischentempern bei 525°C

b) 10 Minuten nachgetempert bei 600°C

Die Pfeile geben die Richtung des Gradienten im Zr/Ti-Verhaltnis an.

Die Pyrochlorphase ist hell, die Perowskitphase dunkel dargestellt.

6.1.7 Nachgetemperte, undotierte Schichten

In undotierten Schichten liegt bei niedrigen Temperaturen die Keimbildungsrate für die Bildung der Perowskitphase unter der von neodymdotierten Schichten. Selbst nach wiederholter Temperaturbehandlung unter 525°C ist in den unteren Lagen lediglich die Pyrochlorphase nachweisbar (Abbildung 5.2.2 b)). Da jedoch infolge des Nachtemperns in den oberflächennahen Schichten Kristallite von einigen µm Ausdehnung gefunden werden und in den substratseitigen Lagen weitaus kleinere (Abbildung 5.1.16 und Abbildung 5.3.6), muß bereits bei 525°C eine gewisse Keimbildung eingesetzt haben.

Da die Fluktuation des Zr:Ti-Verhältnisses in den großen Kristalliten nur senkrecht zur Oberfläche erfolgt, kann sie nicht während der Perowskitbildung entstanden sein. Obwohl kein nennenswertes Perowskitwachstum während des Zwischentemperns unter 525°C stattgefunden hat, ist in der Oberflächenschicht eine stärkere Entmischung ($\text{Maximum(Zr:Ti)=1,7}$) als in der Grenzflächenschicht zu beobachten ($\text{Maximum(Zr:Ti)=1,2}$) (s. Abbildung 5.1.16 und Abbildung 5.3.6). Die Pyrochlorphase bildet sich bei niedrigen Temperaturen zirkoniumärmer aus. Je weiter die Beschichtungslage vom Substrat entfernt ist, um so länger bleibt sie in einem Temperaturbereich, in dem nur die titanreiche Pyrochlorphase kristallisieren kann. Durch den unmittelbaren Wärmekontakt zur darunterliegenden Schicht, bzw. der Ofenatmosphäre, geschieht dies zuerst an Oberfläche und Basis einer Beschichtungslage.

Auf der Oberfläche undotierter, nachgetemperter Schichten sind keine Aufwölbungen zu erkennen. Da die maximale Verdichtung bereits mit der Bildung der Pyrochlorphase einher ging. Der Aufbau nachgetemperter undotierter PZT-Schichten ist in Abbildung 6.1.6 veranschaulicht.

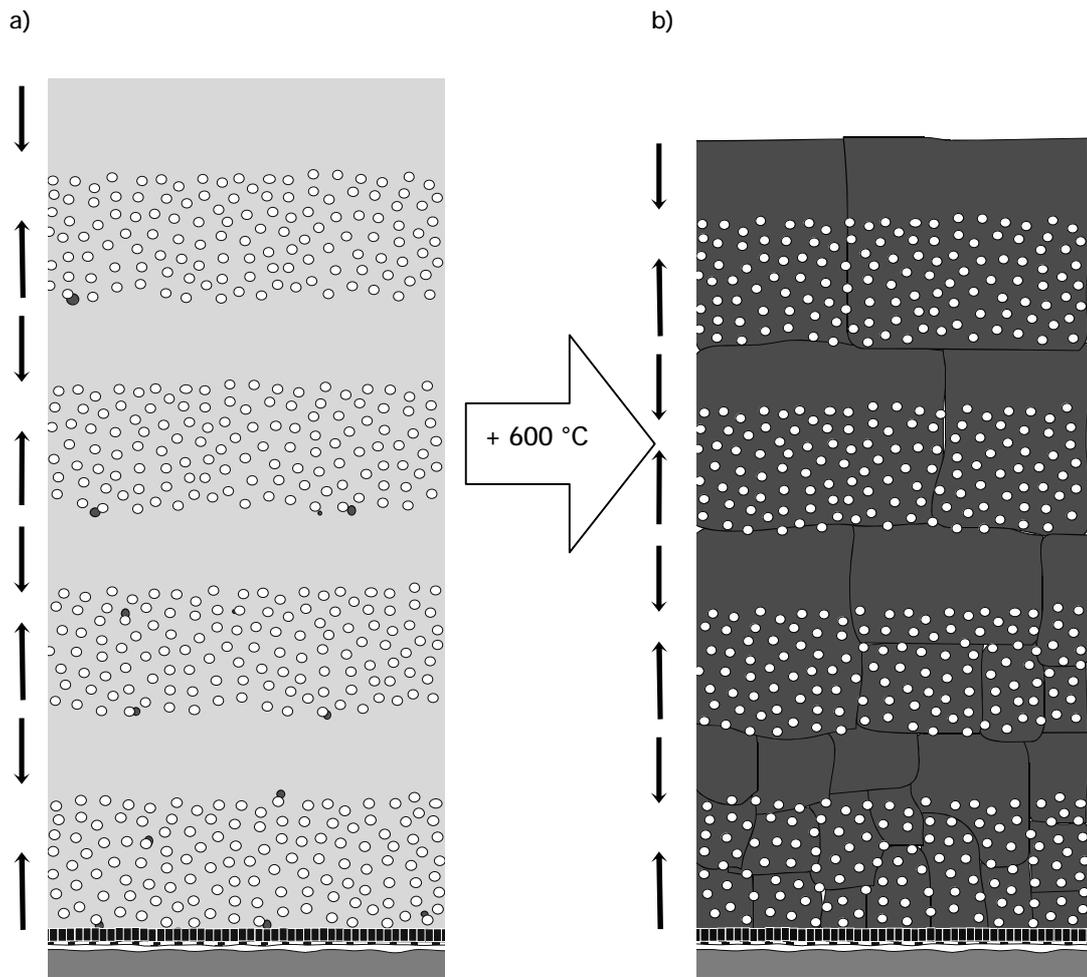


Abbildung 6.1.6 Modell des Schichtaufbaus von zwischengetemperten Schichtsystemen für undotierte Schichtsysteme

a) nach dem Zwischentempern bei 525°C

b) 10 Minuten nachgetempert bei 600°C

Die Pfeile geben die Richtung des Gradienten im Zr/Ti-Verhältnis an

Die Pyrochlorphase ist hell, die Perowskitphase dunkel dargestellt.

6.1.8 Nachgetemperte Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ausgeführt, liegt die maximale Keimbildungsrate für die Bildung der Perowskitphase in neodymdotierten Schichten bei niedrigeren Temperaturen als in undotierten.

Bei Chang wird für lanthan- und neodymdotierte Schichten eine Herabsetzung der Kristallisationstemperatur von PZT beim Übergang von der Pyrochlor- in die Perowskitphase erwähnt [Cha94].

Diese These befindet sich in Übereinstimmung mit den Befunden aus dem Kristallisationsverhalten nachgetemperter neodymdotierter Schichten auf Hastelloyblechen und nachgetemperter, undotierter Schichten, die auf ULSM-elektrodierten Blechen aufgebracht wurden.

Die ULSM-Elektrode besitzt die nominelle Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Es wird beobachtet, daß nach 2 Minuten Auslagerungszeit zwischengetemperter Schichten, die direkt auf das Metallsubstrat aufgebracht wurden, noch keine Bildung der Perowskitphase eingesetzt hat, auf elektrodierten Blechen jedoch schon (Abbildung 5.2.4).

Während die Schichten unter 525°C zwischengetempert werden, bildet sich auf ULSM-elektrodierten Blechen in Lagen, die näher am Substrat liegen und darum mehrere Temperaturbehandlungen erfahren haben, eine höhere Anzahl Keime in der Perowskitphase als in direkt aufgetragenen, undotierten Schichten. Dort findet eine nennenswerte Keimbildung der Perowskitphase erst bei 600°C Auslagerungstemperatur statt.

Offenbar kommt es zu einer Diffusion von Lanthanionen aus der Elektrode in die PZT-Schicht, und nachfolgend zu verstärkter Keimbildung mit anschließendem Wachstum, so daß in zwischengetemperten Schichten die Perowskitkristallisation bei niedrigeren Temperaturen statt findet.

6.1.9 Diffusion in PZT-Mehrfachschichten auf Metallsubstraten

Die Gradientenbildung innerhalb des Zr/Ti-Verhältnisses ist von Wahl [Wah98] durch die geringere Kristallisationstemperatur der Perowskitphase in titanreichem PZT erklärt worden. Dieses Modell soll im Folgenden durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 6.1.1) von der Temperatur, sowie vom Kristallinitätsgrad des Materials erweitert werden. Ebenso wird der Einfluß einer unterschiedlichen Keimbildungsrate und mithin die Ausbildung unterschiedlicher Kristallitgrößenverteilungen betrachtet.

Die unterschiedlich starken Fluktuationen des Zr/Ti-Verhältnisses direkt am Metallsubstrat im Vergleich zu höheren Schichten, sowie das Auftreten einer lateralen Fluktuation in neodymdotierten Schichten gegenüber einem konstanten Zr/Ti-Verhältnis entlang der Oberfläche in undotierten Schichten können nur erklärt werden, indem man diese Einflußgrößen mit hinzuzieht. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Schichten unmittelbar nach dem Auftrag andere Aufheizraten erfahren als solche, die bereits vorkristallisiert sind.

In Abbildung 6.1.7 ist das Aufheizverhalten eines unbeschichteten Hastelloysubstrates wiedergegeben. Die Temperatur an der Blechoberfläche wurde mit Hilfe von Thermoelementen aufgenommen [Wah98].

Zunächst wird die Wärmeenergie zur Verdampfung der Lösemittel verwendet. Laut Wahl [Wah98] ist dieser Prozeß nach 15 sec abgeschlossen. Die Pyrolyse soll nach 30-50 sec erfolgt sein. Da dieser Prozess nicht im thermischen Gleichgewicht abläuft und währenddessen Energie frei wird, ist der Temperaturverlauf

innerhalb des Beschichtungsfilms nur schwer darzustellen. Währenddessen beginnen die ersten Kristallisationsprozesse. Nach 60 sec erreichen die Schichten die Endtemperatur des vorgeheizten Ofens von 525 °C bzw. 600 °C.

Bei Mehrfachbeschichtungen auf Metallsubstraten kann davon ausgegangen werden, daß die als Naßfilmunterlage dienende PZT-Schicht einen Wärmeeintrag vom schnell erhitzten Metall erhält, selbst jedoch aufgrund der schlechteren Wärmeleitung (siehe Tabelle 4.1.1) geringfügig langsamer aufgeheizt wird.

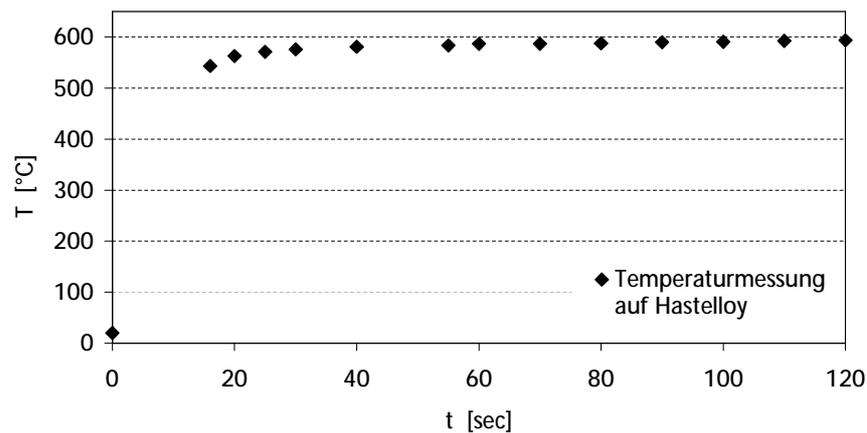


Abbildung 6.1.7 Temperaturkurve eines Hastelloysubstrates nach Einbringen in den vorgeheizten Ofen [Wah98]

Die unterschiedlich starken Fluktuationen im Zr/Ti-Verhältnis von neodymdotierten und undotierten PZT-Mehrschichten, können zum einen durch unterschiedliche Heizraten innerhalb höherer Schichten und Schichten in der Nähe des Substrates erklärt werden, zum anderen und entscheidenden Teil aber dadurch, daß die Kristallisation von PZT aus der pyrolysierten Schicht in mehreren Phasen verläuft und jede dieser Kristallisationsphasen ihren charakteristischen Diffusionskoeffizienten besitzt.

Bildet sich im PZT, beispielsweise durch Bildung eines titanreichen Kristallisationskeimes ein Gradient im Zr/Ti-Verhältnis aus, so ist der Titan- bzw. Zirkoniumfluß J dem Gradienten der Titan- bzw. Zirkoniumkonzentration C entgegengesetzt und gibt die durch ein Flächenelement innerhalb einer bestimmten Zeit tretende Teilchenanzahl an:

$$J = -D \nabla c, \text{ in einer Dimension: } J = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad \text{Gleichung 6.1.1}$$

Die Proportionalitätskonstante bezeichnet man als Diffusionskoeffizienten [Kin76]. Er besitzt analog zur Wachstums- und Keimbildungsrate die Temperaturabhängigkeit:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad \text{Gleichung 6.1.2}$$

Neben der in Gleichung 6.1.2 beschriebenen Temperaturabhängigkeit, die einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten $D=D(T(t))$ in der Aufheizphase zur Folge hat, existiert eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Kristallinitätsgrad der Schicht.

In amorphem Material ist der Diffusionskoeffizient einer bestimmten Spezies höher als in kristallinem [Kin76]. Falls das kristalline Material eine feine Körnung besitzt, wird die Diffusion jedoch erleichtert, da der Anteil an Kristallitgrenzflächen, entlang der die Diffusion verläuft, höher ist. Es gibt keine Literaturwerte

bezüglich der Selbstdiffusion von Pb, Zr, Ti oder O innerhalb von PZT-Keramiken, insbesondere bei den hier betrachteten vergleichsweise niedrigen Temperaturen.

Der Vergleich mit anderen Werten für die Selbstdiffusion ([Mal92], [Rou00], [CRC94], [Kin76], [Gme66], [Can80], s. Anhang) in keramischen und kristallinen Materialien zeigt, daß in einkristallinem Material ein um Größenordnungen niedrigerer Wert für den Diffusionskoeffizienten benutzt werden muß.

Die Kristallisation der PZT-Schichten läßt sich somit in 3 Phasen einteilen mit jeweils unterschiedlichem Anteil an amorphem Material und Kristalliten unterschiedlicher Größe.

1. Amorphes Material:

Die Kristallisation der Pyrochlorphase hat noch nicht begonnen. Es resultiert ein sehr hoher Diffusionskoeffizient.

2. Pyrochlorkristallisation:

Der Diffusionskoeffizient während der Kristallisation der Pyrochlorphase resultiert aus denen innerhalb der amorphen und der kristallinen Phase, wobei innerhalb der Kristallite keine nennenswerte Diffusion mehr stattfindet. Näherungsweise kann für den Diffusionskoeffizienten innerhalb der kristallinen Pyrochlorphase der gleiche wie in der Perowskitphase angenommen werden und während der langen Nachtemperung bei 600°C (Abschnitt 5.2.5) findet keine nennenswerte Diffusion zum Ausgleich bereits vorhandener Konzentrationsgradienten statt. Durch die hohe Keimbildungsrate der Pyrochlorphase bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (s. Abschnitt 2.2.2) ist die Kristallitgröße auf wenige Nanometer begrenzt. Eine Abschätzung aus den Halbwertsbreiten der XRD-Diffraktogramme nach Scherrer [Kri74] ergibt einen mittleren Radius von $r_{\max}^{\text{Py}}=3$ nm für Kristallite in der Pyrochlorphase in neodymdotierten und undotierten Schichten.

3. Perowskitkristallisation:

Während der Kristallisation der Perowskitphase fungiert die feinkristalline Pyrochlorphase als Grenzflächenphase. Jedoch ergibt der hohe Anteil an Kristallitgrenzflächen keinen Diffusionskoeffizienten in einer mit der im amorphen, bzw. durch die einsetzende Keimbildung teilamorphen Material vergleichbaren Höhe.

Der maximale Durchmesser der jetzt im Wachstum begriffenen Kristallite in der Perowskitphase kann für undotierte Schichten auf 500 nm, für neodymdotierte Schichten auf 300 nm angesetzt werden, da die Perowskitkristallite innerhalb der verfügbaren 300 sec Temperzeit unterschiedlich hohe maximale Ausdehnungen erreichen. Die Keimbildung ist heterogen.

In undotierten Schichten setzt die Kristallisation der Pyrochlorphase bei 450°C und die der Perowskitphase bei 525°C ein. In neodymdotierten Schichten können geringere Temperaturen von 350°C bzw. 500°C angesetzt werden. Daraus resultiert ein in neodymdotierten Schichten während der Pyrochlorbildung über einen längeren Zeitraum höherer Diffusionskoeffizient als in undotierten Schichten. Dies ist eine Erklärung für die höhere Fluktuation in neodymdotierten gegenüber undotierten, direkt getemperten Schichten und eine direkte Folge der geringeren Kristallisationstemperatur und niedrigeren Wachstumsgeschwindigkeit in neodymdotierten Schichten.

In neodymdotierten, zwischengetemperten Schichten entsteht in den unteren Lagen eine höhere Anzahl an Kristalliten, die sich zunehmend in ihrem Wachstum behindern. Aus diesem Grund sind die Unterschiede im Kristallit- und Grenzflächenanteil höher als in undotierten, zwischengetemperten Schichten, und der Diffusionskoeffizient besitzt eine klare Abhängigkeit von der Schichtlage. Analog kann auch eine höhere zusätzliche Fluktuation des Titangehaltes stattfinden.

6.1.10 Zusammenfassung des Kristallisationsmodells

Die beobachteten Fluktuationen des Zr:Ti-Verhältnisses, der Phasengehalt und die Morphologie der untersuchten Schichtsysteme können wie folgt erklärt werden:

1. Die Kristallisation titanreicher Kristallite in der Pyrochlorphase beginnt bei niedrigeren Temperaturen als die zirkoniumreicher Kristallite.
Hierdurch bilden sich in jenen Zonen der Beschichtungen, die als erste die für die Bildung der titanreichen Kristallite erforderliche Temperatur erreicht haben, zirkoniumarme Bereiche aus, und es kommt zu einer Gradientenbildung im Zr:Ti-Verhältnis.
2. Auch die Kristallisation titanreicher Kristallite in der Perowskitphase beginnt bei niedrigeren Temperaturen, d.h. auch die Perowskitkristallisation kann zu einer Fluktuation im Zr:Ti-Verhältnis führen.
3. In undotierten Schichten ist die Keimbildungsrate der Perowskitphase bei 525°C geringer als bei 600°C und erfolgt zunächst in titanreichen Gebieten heterogen an der Oberfläche und an der Grenzfläche zur darunter liegenden Schicht.
Bevor es innerhalb der Schichten zur Bildung zusätzlicher Perowskitkeime kommt, sind die Schichten aufgrund des Wachstums der an den Ober- und Grenzflächen entstandenen Kristallite vollständig in die Perowskitphase umgewandelt.
4. In neodymdotierten Schichten ist die Keimbildungsrate der Perowskitphase bei 525°C höher als bei 600°C. Zusätzlich zur heterogenen Keimbildung an den Grenz- bzw. Oberflächen kommt es auch im Inneren der Schicht an Porenoberflächen zu heterogener Keimbildung.
5. Bei undotierten Schichten ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Perowskitkristallite bei 600°C und den im vorgeheizten Ofen auftretenden Heizraten zu einem frühen Zeitpunkt so hoch, daß keine zusätzliche Entmischung stattfindet.
6. Bei neodymdotierten Schichten ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Perowskitkristalle bei niedrigen Temperaturen so weit herabgesetzt, daß genug Zeit für eine langreichweitige Diffusion von Ti zu den Perowskitkristallen bleibt und eine zusätzliche Entmischung stattfinden kann.

Um die Beobachtungen quantitativ zu verifizieren, wurde mit dem Simulationsprogramm CRYSTAL [Mei97], die Kristallisation für neodymdotierte und undotierte Schichten simuliert. Es wurde eine transiente, heterogene Keimbildung und ein lineares Wachstum angenommen. Die Simulation gilt für isotherme Temperung bei 525°C und 600°C und unter der Annahme, daß die Perowskitkristallisation erst mit Erreichen der Endtemperatur einsetzt. Die TEM-Präparate ließen keine Erstellung einer umfangreichen Kristallgrößenverteilung zu, die normalerweise die Basis für die Simulationsrechnungen bildet. Deshalb wurde nur

die mittlere Kristallitgröße zum Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Daten herangezogen. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde aus den maximal gemessenen Kristallitradien abgeschätzt. Die maximale Ausdehnung der Kristallite in undotierten Schichten ist durch das kollumnaire Wachstum auf die Schichtdicke begrenzt. Anhand der TEM-Untersuchungen ist nicht feststellbar, wann das Wachstum einsetzte oder abgeschlossen war.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in Abbildung 6.1.8 gegeben. Man erkennt deutlich die bereits qualitativ beschriebenen unterschiedlichen Keimbildungs- und Wachstumsraten für die Kristallisation der Perowskit- aus der Pyrochlorphase in neodymdotierten und undotierten PZT-Schichten. Die entstandenen Gefüge lassen sich somit auf Basis einer heterogenen Keimbildung simulieren.

Mit Hilfe der Simulationen könnten so gezielt Gefüge definierter Korngrößen eingestellt werden. Ein gröberes Gefüge, beispielsweise durch kürzere Zwischentemperzeiten und höhere Nachtemperungstemperaturen, könnte die ferroelektrischen Eigenschaften der Schichten verbessern (s. Abschnitt 6.4). Allerdings ist das Substrat nur bedingt temperaturbeständig. Außerdem wird der positive Effekt auf das Schichtgefüge durch zunehmende Chromdiffusion aus dem Metallsubstrat in die Schicht, eine dickere Grenzflächenschicht und die Bildung von Bleichromatkristallen wieder aufgehoben (s. Abschnitt 5.2.5).

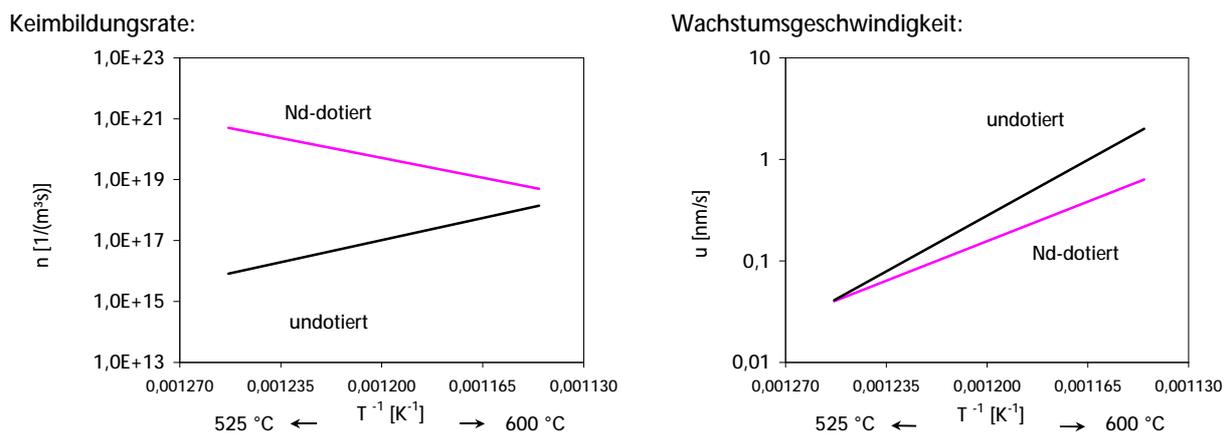


Abbildung 6.1.8 Abschätzung der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten u und Keimbildungsraten n in undotierten und neodymdotierten PZT-Schichten

In Tabelle 6.1.1 sind die Werte für die Keimbildungs- und Wachstumsrate Literaturwerten [Mer98] gegenübergestellt. Die Wachstumsgeschwindigkeiten in undotiertem PZT liegen in der gleichen Größenordnung. Die in der Literatur angegebenen Keimbildungsraten von 10^{-10} bis 10^{-8} $1/(m^3sec)$ für Bulkmaterialien können nur bedingt für einen sinnvollen Vergleich herangezogen werden. Selbst bei einer stationären Keimbildungsrate, d.h. dem sofortigen Erreichen der maximalen Keimbildungsrate, hätten sich nach 300 sec Temperaturbehandlung noch keine Keime gebildet.

Die kleinere Kristallitgröße in zwischengetemperten Schichtsystemen von neodymdotierten gegenüber undotierten Proben ist sowohl auf die vermehrte Keimbildungsrate im fraglichen Niedertemperaturbereich um $525^\circ C$ zurückzuführen, als auch auf die verminderte Wachstumsgeschwindigkeit.

Es ist bekannt, daß Neodymdotierung zu einer Korngrößenverfeinerung führt, da das Kristallitwachstum eingeschränkt wird [Ros85]. Da offenbar die Neodymionen homogen in den Proben verteilt sind und keine Anreicherung an Korngrenzen festgestellt wird, ist die Reduzierung des Kristallitwachstums kein Effekt, der

auf zunehmende Fehlstellenkonzentration an Korngrenzen zurückzuführen ist. Die langreichweitige Beweglichkeit im dotierten Material scheint generell eingeschränkt zu sein.

Sofern die Kristallisation aus der relativ ungeordneten Pyrochlor- in die geordnete Perowskitphase erfolgt, ist sie mit der Diffusion von Fehlstellen verbunden (da in den XRD-Diffraktogrammen der zwischengetemperten Schichtsysteme (111)-Reflexe bei $d=6\text{\AA}$ der Pyrochlorphase zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, daß die Perowskitkristallisation nicht über eine weniger geordnete Fluoritphase vonstatten geht (vergl. Abschnitt 2.1.1)).

Sauerstofffehlstellen im Perowskitgitter gehören wegen ihrer polaren Umgebung ohnehin zu den eher unbeweglichen Fehlstellen. Sind die Fehlstellen an Dotierungen gekoppelt, ist deren Beweglichkeit noch weiter eingeschränkt und die Anzahl ungebundener Fehlstellen reduziert.

Tabelle 6.1.1 Vergleich der Keimbildungsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten von neodymdotierten und undotiertem PZT

Temperatur in °C		Literaturwerte [Mer98]	eigene Abschätzung	
		undotiert	undotiert	dotiert
525 °C	Keimbildungsrate [1/(m ³ sec)]	$1,87 \cdot 10^{-10}$	$< 8 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{20}$
	Wachstumsgeschwindigkeit [nm/sec]	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$> 4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
600°C	Keimbildungsrate [1/(m ³ sec)]	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$< 1,4 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$
	Wachstumsgeschwindigkeit [nm/sec]	$1,85 \cdot 10^0$	> 2	$6,3 \cdot 10^{-1}$

6.2 Phasengehalt von PZT-Dünnschichten auf Metallsubstraten

Die optimalen ferroelektrischen Eigenschaften ergeben sich bei PZT einer Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze. Dort sollten die rhomboedrische und tetragonale Phase koexistieren (s. Abschnitt 2.1). Das zugehörige Röntgendiffraktogramm sollte sich aus einer Überlagerung der in Abbildung 6.2.1 dargestellten Diagramme mit einer Aufspaltung aller Reflexe ergeben. Sie sind für untexturierte Pulverpräparate mit einer mittleren Kristallitgröße von mehreren Mikrometern mit dem Simulationsprogramm PowderCell berechnet worden. Die Intensitäten wurden auf die superpositionierten (001)/(100)-Reflexe normiert.

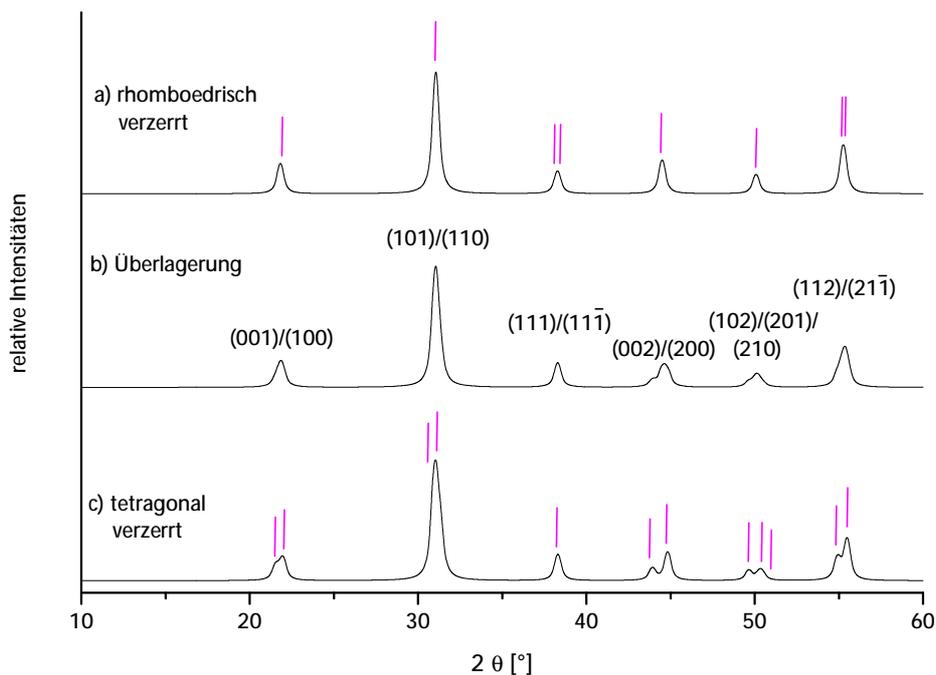


Abbildung 6.2.1 Simulierte XRD-Diffraktogramme von PZT einer Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze für

- a) eine rhomboedrische Verzerrung
 - b) 50% rhomboedrischen und 50% tetragonalen Phasengehalt
 - c) eine geringe tetragonale Verzerrung ($c/a=1,02$)
- Die Intensitäten sind auf den (100)/(001)-Reflex normiert worden.

In den XRD-Diffraktogrammen der in dieser Arbeit untersuchten PZT-Schichten auf Metallsubstraten mit einem nominellen Zr/Ti-Verhältnisses von 53/47 ist unabhängig vom gewählten Temperaturprogramm keine Aufspaltung der Reflexe zu erkennen. Die Diffraktogramme scheinen von einer kubischen Phase zu stammen, jedoch mit stark verbreiterten Reflexen. Da ferroelektrische Eigenschaften meßbar sind, muß bei Unterschreiten der Curietemperatur ein Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale, die rhomboedrische oder beide Phasen stattgefunden haben, auch wenn die zugehörige Reflexaufspaltung nicht beobachtbar ist.

Die Beobachtbarkeit der Reflexaufspaltung kann durch verschiedene Faktoren herabgesetzt werden:

1. In Kristalliten, deren Ausdehnung unter 500 nm liegt, führt die geringe Kristallitgröße zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe. Durch die geringere Zahl an parallelen Gitternetzebenen, an denen die Röntgenstrahlen gestreut werden, verbreitern sich die Bereiche konstruktiver Interferenz.
2. Die Halbwertsbreite der Reflexe ist aufgrund innerer Verspannungen der Kristallite aufgeweitet.
3. Die von einer tetragonalen Verzerrung stammende Aufspaltung kann durch einen erhöhten Anteil der rhomboedrischen Phase überlagert werden. Die relative Verzerrung des rhomboedrischen Kristallgitters ist geringer als die der tetragonalen Phase (siehe hierzu auch Abschnitt 6.2.2) und Spannungen an Kristallitgrenzflächen können leichter ausgeglichen werden. Aus diesem Grund könnte bei einer Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze mit Abnahme der Korngrößen und damit einer höheren Grenzflächendichte eine Erhöhung des rhomboedrischen Anteils gefunden werden [Cie90].
4. Die Höhe der spontanen Deformation beim Übergang vom para- in den ferroelektrischen Zustand ist umgekehrt proportional zur Korngröße [Dan98]. Daher ist in den Filmen der Umfang der Reflexaufspaltung eingeschränkt.
5. Durch das Einbringen von Dotierungen können die Gitterparameter modifiziert werden [Sha99].
6. Die Aufspaltung der Reflexe könnte aufgrund einer Textur der Filme nicht beobachtbar sein.

In den folgenden Abschnitten 6.2.1 bis 6.2.4 werden die Punkte 1 bis 6 näher diskutiert. Im Abschnitt 6.2.5 wird der Einfluß der Kristallitgröße auf die Domänenbildung untersucht, welche im Hinblick auf die Ausbildung ferroelektrischer Eigenschaften von entscheidender Bedeutung ist.

6.2.1 Abhängigkeit der Gitterverzerrung in PZT-Dünnschichten von der Kristallitgröße

In feinkörnigen PZT-Keramiken wird eine Reduktion der relativen Gitterverzerrung bei Abnahme der Kristallitgröße von einigen Mikrometern auf wenige hundert Nanometer beobachtet ([Toh91], [Ran98], [Dan98]). Eine Verringerung der Kristallitgröße führt zu einer Zunahme des Grenzflächen-zu-Volumen-Verhältnisses für die einzelnen Kristallite. An Kristallitgrenzflächen ist die Möglichkeit der spontanen Deformation eingeschränkt, da benachbarte Kristallite in andere Richtungen orientiert sind und der Deformation entgegenwirken können, so daß die Gitterverzerrung nur im Zentrum des Kristalliten annähernd ungestört ist.

Bei Abnahme der Kristallitgröße nimmt der Anteil der ungestörter Elementarzellen im Innern der Kristallite relativ zu dem gestörter Elementarzellen im Grenzflächenbereich ab. Hieraus resultiert letztendlich die Reduktion der messbaren Gitterverzerrung bei Abnahme der Kristallitgröße.

Bei einer tetragonalen Verzerrung wird z.B. eine Verkürzung der c-Achse, sowie eine geringe Verlängerung der a-Achse festgestellt [Hec95].

Weiterhin wird auch für geringe Kristallitgrößen eine Abhängigkeit der Gitterverzerrung vom Zr/Ti-Verhältnis beobachtet. So ermittelte Hector eine Zunahme der tetragonalen Verzerrung mit steigendem

Titangehalt und gibt für das c/a -Verhältnis Werte zwischen 1,012 für $Zr/Ti=50/50$ und 1,052 für $Zr/Ti=0/100$ an, die unter den Werten für grobkörnige Keramiken liegen [Jaf71].

Randall findet an der morphotropen Phasengrenze bei einem $Zr:Ti$ -Verhältnis von 53/47 eine Abnahme des c/a -Verhältnisses von 1,024 auf 1,011 bei Verringerung der mittleren Korngröße von $2\mu\text{m}$ auf 200 nm.

In den hier untersuchten polykristallinen PZT-Schichten auf Metallsubstraten wurden Kristallitgrößen in der Größenordnung von wenigen hundert Nanometer gefunden. Dies bedeutet, daß die XRD-Diffraktogramme der Schichten nicht allein aus einer Überlagerung von rhomboedrischen und tetragonalen Anteilen infolge der $Zr:Ti$ -Fluktuationen bestehen, sondern zusätzlich stärker und schwächer verzerrte Kristallite ihren Beitrag liefern.

Um lokal die Verzerrung der Perowskitstruktur zu bestimmen, wurden Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt (zu den Einschränkungen der Methode sei auf Abschnitt 4.1.2 verwiesen).

In undotierten Vierfachsichten auf Metallsubstraten ergibt sich eine weite Streuung der c/a -Verhältnisse unabhängig von der Kristallitgröße und dem Titangehalt (Abbildung 5.2.6 und 5.2.7). Selbst in Kristalliten mit einem Äquivalentdurchmesser von nur 100 nm finden sich ähnlich geringe Verzerrungen wie oben aufgeführt und solche, die den Werten für grobkörnige Bulkkeramiken (Kristallitgröße $>2\mu\text{m}$) entsprechen und sogar darüber liegen (Abbildung 5.2.7).

Direkt an der morphotropen Phasengrenze könnte die Streuung noch auf die Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phase zurückzuführen sein. Für Zusammensetzungen, die weiter entfernt von der morphotropen Phasengrenze liegen muß nach anderen Erklärungsmöglichkeiten gesucht werden:

Die geringe Verzerrung hängt direkt mit der geringen Korngröße und so mit dem dadurch gestiegenen Anteil an Kristallit-Kristallit-Grenzflächen zusammen.

In den vom Metallsubstrat abgekratzten und ausgelagerten Schichtfragmenten finden sich stärkere tetragonale Verzerrungen (Abschnitt 5.2.5). Dort liegt die Partikelgröße nicht wesentlich über der Kristallitgröße und Spannungen können ausheilen.

So liegt bei Tohge das c/a -Verhältnis für PZT-Filme, die in einem Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, bei einem $Zr:Ti$ -Verhältnis von 40/60 bei 1,02 und bei 20/80 bei 1,038. In vergleichbarer Weise hergestellte Pulverpräparate mit Kristallitdurchmessern in der gleichen Größenordnung wie der der Partikel zeigen höhere Werte für die Gitterverzerrung ähnlich der von Bulkkeramiken [Toh91].

Den Einfluß von Spannungen an Kristallitgrenzen zeigen ferner Arbeiten von Tuttle auf [Tut99], in denen im Zentrum von Körnern c/a -Verhältnisse von 1,06 gemessen werden und am Rand c/a -Verhältnisse von 1,043. Die c/a -Verhältnisse werden anhand der Konfiguration der auftretenden Domänen bestimmt, daher ist die Unterscheidung zwischen Rand und Mitte exakt möglich.

Innerhalb der Untersuchung einer zwischentemperten Vierfachsicht in dieser Arbeit werden hingegen an der Oberfläche eines der größeren Kristallite (Abbildung 5.1.16) stärkere tetragonale Verzerrungen als innerhalb des Kristalliten beobachtet. Aufgrund der Ti -Fluktuationen ist dies gerade ein titanreiches Gebiet, in dem ohnehin eine stärkere Verzerrung zu vermuten ist.

6.2.2 Einfluß der Spannungen in PZT-Schichten auf Metallsubstraten

Auffallend sind die teilweise starken Verzerrungen von kleinen Kristalliten in Abbildung 5.2.7. Diese widersprechen den in Abschnitt 6.2.1 diskutierten Effekten. Eine Erklärung könnte die Orientierung der Kristallite innerhalb der Schicht und relativ zueinander sein, die einen Einfluß auf die Polarisationsrichtung besitzt. Nach Unterschreiten der Curietemperatur treten gerichtete Spannungen auf, die selbst in kleinen Kristalliten eine Verzerrung begünstigen können.

Man kann in den PZT-Schichten auf Metallsubstraten zwischen intrinsischen, extrinsischen und thermischen Spannungen unterscheiden [Des94].

Intrinsische Spannungen entstehen falls sich bestimmte Atome nicht in ihrem Gleichgewichtszustand befinden. Dies gilt in der Nähe von Fehlstellen und Inhomogenitäten innerhalb der Kristallstruktur. Bei der Bewertung des Einflusses der Neodymdotierung (Abschnitt 6.2.3) soll näher darauf eingegangen werden.

Extrinsische Spannungen kommen während der Phasenumwandlung zustande, so durch Verdichtung beim Übergang zwischen amorphen und kristallinem Zustand oder bei Wechsel der Kristallstruktur.

Die thermischen Spannungen resultieren aus den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metallsubstrat und Film (Tabelle 4.1.1).

Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, daß Film und Substrat homogen sind, daß kein Gradient entlang des Querschnitts in den Spannungen auftritt, wie es beispielsweise in nachträglich gekrümmten, beschichteten Substraten der Fall wäre und daß die Dicke des Films im Vergleich zum Substrat sehr gering ist.

Die zwischen PZT-Film (Index F) und Metallsubstrat (Index S) auftretenden Spannungen lassen sich in erster Näherung mit Gleichung 6.2.1 aus dem E-Modul, den Wärmeausdehnungskoeffizienten α_i (Tabelle 4.1.1) und dem Temperaturunterschied ΔT berechnen [Men88].

$$\sigma_F = E_F \left(\frac{\Delta L}{L} \right) = E_F (\alpha_F - \alpha_S) \Delta T \quad \text{Gleichung 6.2.1}$$

Bei einem Temperaturunterschied von näherungsweise 250 K zwischen Sinter- und Phasenübergangstemperatur (600°C, bzw. 350°C, vergl. Abbildung 2.1.2) ergibt sich zwischen Substrat und Schicht eine Druckspannung von -370 MPa. Für die bei 525°C getemperten Schichten betragen die Spannungen aufgrund des geringeren Längenunterschieds -260 MPa. Aufgrund der großen lateralen Ausdehnung des Substrat-Schicht-Verbundes wird kein Einfluß der Krümmung des Substrates angenommen.

Die extrinsischen Spannungen aufgrund der Längenänderung der c- bzw. a-Achse [Noh00] beim Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase betragen -190 bzw. -130 MPa. Die Längenänderung in der rhomboedrischen Elementarzelle kommt durch eine Verringerung des Winkels zwischen den a-Achsen von 90° auf 89,7° [Noh00] zustande und kann durch Projektion auf die ursprüngliche a-Achse abgeschätzt werden. Die aus dieser geringen Verzerrung entstehende Spannung beträgt lediglich 1MPa.

Speziell gerichtete Spannungen können den Bereich der morphotropen Phasengrenze in den Zr-reichen Bereich verschieben ([Oh00], Abbildung 6.2.2). Dies würde insbesondere das Auftreten einer nicht verschwindend geringen Verzerrung auf der rhomboedrischen Seite des Phasendiagramms erklären.

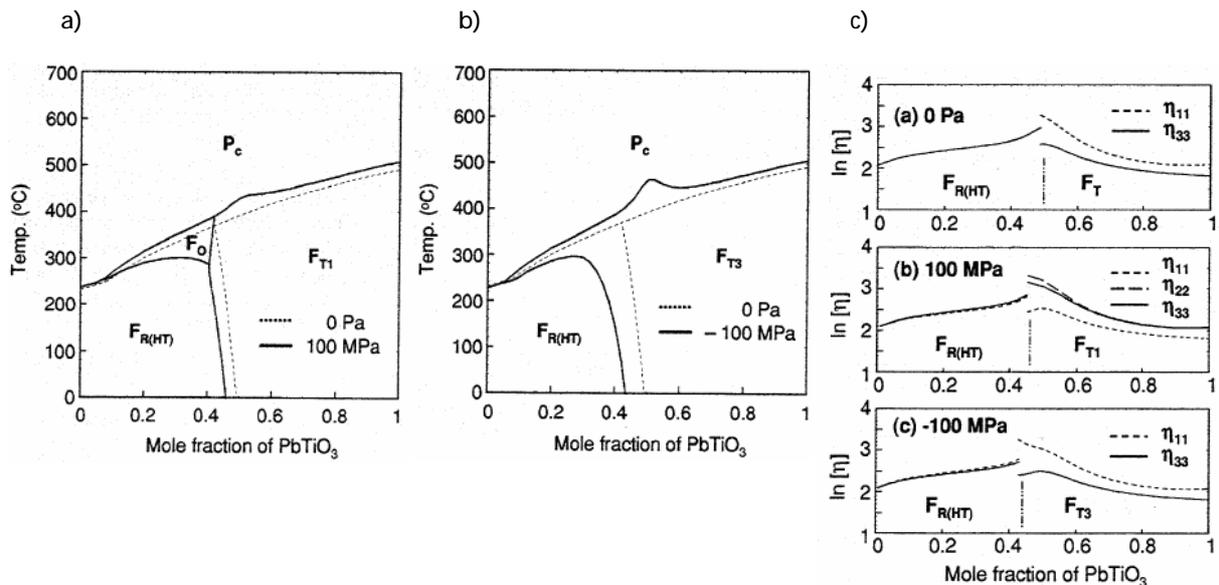


Abbildung 6.2.2 Verschiebung der morphotropen Phasengrenze in epitaktischen PZT-Filmen [0h00]:

- unter Zugspannung
- unter Druckspannung
- Einfluß gerichteter Spannungen auf die dielektrische Suszeptibilität

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Abschätzungen bezüglich der auftretenden Spannungen ergibt sich eine resultierende thermische Druckspannung auf Elementarzellen auch kleinerer Kristallite. Sofern deren c-Achse annähernd senkrecht zu dieser Spannung ausgerichtet ist (vergl. Abbildung 6.2.5), ist zu deren Ausgleich eine Erhöhung des c/a-Verhältnisses trotz gegenläufiger Grenzflächeneffekte notwendig, wodurch die beobachteten starken Verzerrungen selbst kleiner Kristallite verstanden werden können.

6.2.3 Neodymdotierung

In Schichtsystemen mit einer Neodymdotierung von 2% fällt die Streuung der Werte der Gitterverzerrung geringer aus. Die c/a-Verhältnisse sinken gegenüber undotierten Schichten von $c/a=1,035$ auf $c/a=1,01$ (Abbildung 5.2.6). Die hier auftretende geringere tetragonale Verzerrung im titanreichen Bereich kann also nicht allein auf die geringe Korngröße in den untersuchten neodymdotierten Schichten zurückgeführt werden.

Die relative Abnahme der Gitterverzerrung deckt sich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen an neodymdotierten PZT: Die c/a-Verhältnisse in den von Chang untersuchten Proben aus Bulkmaterial sinken von $c/a=1,06$ auf $c/a=1,04$ für 2% Neodymdotierung und $c/a=1,01$ für 6% Neodymdotierung [Cha94].

Nach Betrachtung der Toleranzfaktoren (Gleichung 2.1.1) können Neodymionen nicht nur einen Pb-Platz im Perowskitgitter besetzen, sondern ebensogut einen Zr- oder Ti-Platz [Maj01].

Im Falle der Besetzung eines Bleiplatzes ergeben sich Blei- und Zirkonium-, bzw. Titanfehlstellen, die bereits vorhandene Sauerstofffehlstellen kompensieren (Gleichung 6.2.2). Der Ionenradius des Neodyms ist kleiner als der des Bleis, womit eine Verringerung der Verzerrung, wie sie auch in den hier untersuchten Schichten beobachtet wird, erklärt werden kann [Maj01].

Im Falle der Besetzung eines Zr- oder Ti-Platzes, führt dies zur Bildung neuer Sauerstofffehlstellen (Gleichung 6.2.2), die eine Schrumpfung des Perowskitgitters bewirken könnten. Andererseits liegt der Ionenradius von Nd^{3+} weit über den Ionenradien von Zirkonium und Titan (Tabelle 6.2.1) und der Sauerstoff

besitzt eine höher polare Umgebung. Die Überlagerung dieser beiden Effekte führt zu einer Aufweitung der Elementarzelle. Dieses erklärt auch, warum in einigen Arbeiten eine Vergrößerung der Gitterparameter [Sha99], bzw. eine Erhöhung der tetragonalen Verzerrung nach Neodymdotierung beobachtet wird [Gar99].

Anscheinend ist der Einbau der Neodymionen und damit die Modifikation der Gitterdeformation stark von den Prozeßparametern abhängig. Die Abschwächung der tetragonalen Verzerrung mit zunehmender Korngröße in neodymdotierten Vierfachsichten auf Metallsubstraten (Abbildung 5.2.7 b)) kann so jedoch nicht erklärt werden. Es wurden keine Fluktuationen im Neodymgehalt festgestellt (s. Abschnitt 5.1.1 und 5.1.4) und somit keine Abhängigkeit von der Korngröße und möglicher Neodymanreicherungen während des Kristallitwachstums, die unter Umständen eine Veränderung in der bevorzugten Platzierung des Neodyms zur Folge haben könnten.



Tabelle 6.2.1 Ionenradien und Elektronegativitäten einiger der in den untersuchten PZT-Schichten vorkommenden Ionen

	Ionenradien in Å	Elektronegativitäten
O^{2-}	1,4	3,44
Zr^{4+}	0,78	1,54
Ti^{4+}	0,61	1,33
Pb^{2+}	1,19	2,33
Pb^{4+}	0,775	
Cr^{3+}	0,62	1,66
Ni^{2+}	0,69	1,91
La^{3+}	1,16	1,1
Nd^{3+}	1,04	1,15

Die Verringerung der Schwankungsbreite des c/a -Verhältnisses mit zunehmender Korngröße in neodymdotierten Filmen (Abbildung 5.2.7) steht in scheinbarem Widerspruch zu den Beobachtungen in undotierten Filmen. Dort wird keine Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses von der Kristallitgröße beobachtet und die geringere Verzerrung auf eine höhere Kristallit-Kristallitgrenzflächendichte und starke extrinsische Spannungen innerhalb kleinerer Kristallite zurückgeführt (Abschnitt 6.2.1).

Bei dieser Überlegung darf jedoch nicht nur den Einfluß der Korngröße betrachtet werden. Ebenso muß die Wirkung des umgebenden Gefüges einbezogen werden.

In porösen Bereichen der Schicht kann in den Kristalliten ein höheres c/a -Verhältnis aufrecht erhalten werden, da der Anteil an Kristallit-Kristallit-Grenzflächen geringer als in dichten Gefügen ist und Spannungen an der Grenzfläche zu Poren erst gar nicht aufgebaut werden.

Aufgrund der schwächeren tetragonalen Verzerrung nach Neodymdotierung sind diese Spannungen generell geringer als in undotierten Schichten. Dies führt zu der geringeren Schwankungsbreite des c/a -Verhältnisses bei kleineren Kristalliten neodymdotierter Schichten, die sich vornehmlich im porösen Bereich der Schichten befinden.

In undotierten Schichten lassen sich Kristallite aller Größenordnungen sowohl in dichten als auch in porösen Bereichen der Schichten finden. Die größeren Kristallite in neodymdotierten Schichten dagegen liegen, wie aus Abbildung 5.3.1, Abbildung 6.1.4 b) und Abbildung 6.1.5 b) ersichtlich in den dichten Bereichen der Schicht. Die Deformation wird bei ihnen stark unterdrückt, da dort höhere extrinsische Spannungen auf die Kristallite wirken (s. Abbildung 6.2.3).

Die wenigen höheren Werte der c/a -Verhältnisse für Kristallite innerhalb der Oberflächenschicht bestätigen die Annahme, daß die Höhe des Spannungsausgleichs an den Anteil an Kristallitoberflächen gekoppelt ist.

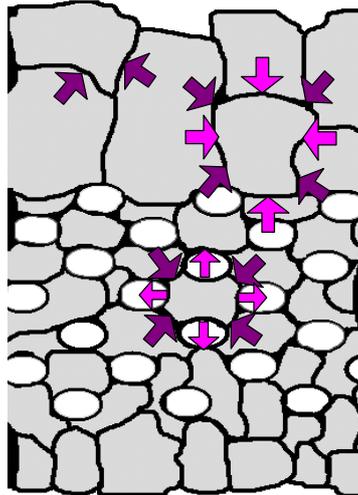


Abbildung 6.2.3 Veranschaulichung der auf die Kristallite wirkenden Spannungen in porösen und dichten Bereichen der Schicht

6.2.4 Textur

Eine Textur der Schicht ist immer dann möglich, wenn die Oberfläche der Unterlage als Ausgangspunkt für heterogene Keimbildung aller weiteren Lagen fungiert.

Die Textur der Schichten läßt sich bei XRD-Messungen nur mit der konventionellen θ - 2θ -Geometrie direkt beobachten, da alle Gitterebenen, die parallel zur Oberfläche liegen verstärkte Reflexe liefern. In XRD-Diffraktogrammen unter streifendem Einfall sind bei PZT-Schichten dann Verstärkungen zu beobachten, wenn beispielsweise viele (001)-Ebenen um ungefähr 10° zur Oberfläche verkippt sind, (101)-Ebenen um 15° und (111)-Ebenen um 24° (vergl. Abbildung 6.2.4). In Schichten können bei streifendem Einfall deshalb nur bei niedrig indizierten Ebenen klare Hinweise auf Vorzugsorientierungen erhalten werden. Bei höher indizierten Gitterebenen kann nicht mehr von einer annähernd parallelen Ausrichtung zur Oberfläche gesprochen werden.

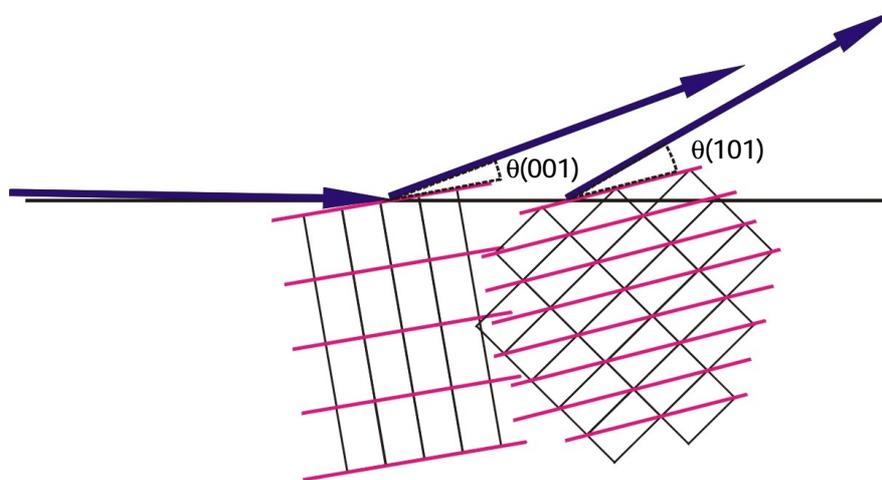


Abbildung 6.2.4 Skizze zum Weg der Röntgenstrahlen bei der Streuung an näherungsweise (001) und (101) orientierten Kristalliten bei streifendem Einfall

Die laut Literatur am häufigsten beobachtete Textur ist die bevorzugte (111)-Orientierung auf Platinelektroden, die ihrerseits eine (111)-Orientierung besitzen. Inwieweit diese Orientierung von den PZT-Kristallen übernommen wird, hängt signifikant von den Pyrolysebedingungen ab [Rea98].

Bei höheren Schichtdicken kann in den oberen Lagen gesondert Kristallitwachstum stattfinden und die (111)-Ausrichtung auf die substratnahen Bereiche der Filme beschränkt sein. Generell neigen tetragonal verzerrte Kristallite in dünnen Filmen dazu, eine (100)-Orientierung auszubilden und ihre c-Achse parallel zur Oberfläche auszurichten ([Kim97], [Xu01]), sofern keine Vorzugsorientierung durch das Substrat gegeben ist.

An rhomboedrischem PZT wurde eine starke (100)-Orientierung besonders in dichten, glatten Bereichen von Sol-Gel-Filmen beobachtet. Darüber hinaus ließ sich durch unidirektionalen Druck während des Kristallisationsprozesses auch in rauen Filmen eine (100)-Textur induzieren [Qin01].

Die fehlende tetragonale Aufspaltung in Diffraktogrammen von PZT-Schichten auf Metallsubstraten ist jedoch allenfalls durch eine (001)-Textur zu erklären. Erst ab einem Titangehalt von 62%, also einem Bereich, in dem einzig die tetragonale Phase stabilisiert ist, erkennt man einen schwachen (100)-Reflex, während die (001)-, (011)- und (102)-Reflexe grundsätzlich hohe Intensität zeigen (Abbildung 5.2.5).

Bei Unterschreiten der Curietemperatur findet eine Verzerrung der Elementarzelle statt. Bei einem freistehenden, unendlich ausgedehnten Film, oder einer PZT-Schicht auf einem Substrat, mit einem geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten, wie beispielsweise Si (s. Tabelle 4.1.1), welches üblicherweise als Unterlage verwendet wird, kann sich der Film während des Abkühlvorganges nur senkrecht zur Oberfläche spannungsfrei zusammenziehen. Parallel zur Oberfläche treten Zugspannungen auf, die durch die bevorzugte Ausrichtung der c-Achse in die gleiche Richtung ausgeglichen werden.

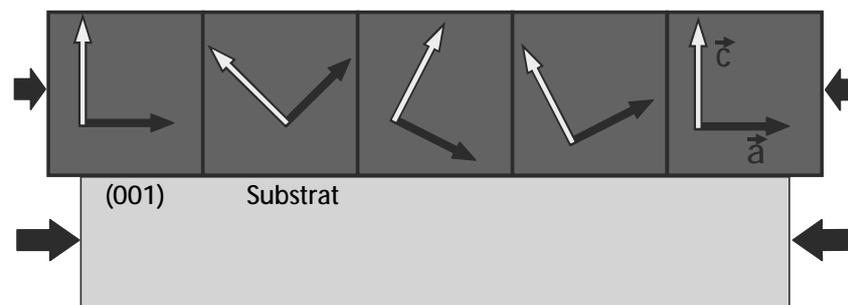


Abbildung 6.2.5 Skizze zu den in den PZT-Schichten auftretenden Spannungen nach Abkühlen unter die Curietemperatur und die damit verbundenen Ausrichtung der c-Achse beim Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase

Da das Metallsubstrat einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die PZT-Schicht besitzt, tritt während des Abkühlvorganges parallel zur Oberfläche eine Druckspannung auf (vergl. Abschnitt 6.2.2), die dadurch kompensiert wird, daß sich bevorzugt die a-Achse parallel zur Oberfläche ausrichtet (s. Abbildung 6.2.5). Allein beim (110)/(101)-Reflex spielt die Ausrichtung keine Rolle.

Bei kleinen Einfallswinkeln treten in der titanreichen Schicht (Abbildung 5.2.5) die (100)- und (110)-Reflexe stärker hervor und das Verhältnis zwischen dem (112)- und (211)-Reflex verringert sich. Durch Unebenheiten an der Oberfläche sind dort mehr Kristallite vorhanden, bei denen keine Vorzugsrichtung infolge des Spannungsabbaus induziert wird (siehe hierzu auch Abbildung 6.2.3).

Beim Übergang in die rhomboedrischen Phase wird sich die Elementarzelle vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche auseinanderziehen. Eine Textur ist in der Verstärkung des (111)- gegenüber dem (11-1)-Reflex gegeben. Aufgrund des geringen Unterschiedes der zugehörigen Gitterebenenabstände wird diese Verstärkung kaum meßbar sein.

Auffällig ist in den direkt getemperten undotierten Schichten die starke Ausprägung der (111)- und (112)-Reflexe, speziell bei einer höheren Eindringtiefe der Röntgenstrahls (Abbildung 5.2.1). Offenbar wachsen einige Kristallite aufgrund des ähnlichen Gitterebenenabstandes der in der Oxidschicht des Substrates enthaltenen NiO-Kristallite (s. Abschnitt 6.3.1) von $d_{(111)}=2,4 \text{ \AA}$ epitaktisch auf geeignet orientierte Kristallite auf, auch wenn in den TEM-Präparaten keine dieser Kategorie zu finden waren.

Ihre Orientierung setzt sich durch die Schicht fort, wird aber mit zunehmender Schichtdicke durch einen höheren Anteil willkürlich orientierter Kristallite ersetzt.

Bei höheren Titangehalten und dadurch bedingter stärkerer Verzerrung ist die Übereinstimmung der Gitterparameter schlechter, so daß der Anteil epitaktischen Wachstums herabgesetzt wird.

In direkt getemperten Schichten auf ULSM-elektrodierten Substraten ist eine Verstärkung des (001)-Reflexes zu beobachten (vergl. Abbildung 5.2.12 b) und Abbildung 5.2.11 b)).

In den TEM-Untersuchungen können entsprechende kolumnar gewachsene Kristallite nachgewiesen werden, die senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung in [001]-Richtung orientiert sind (Abschnitt 5.1.2).

In den zugehörigen Diffraktogrammen dieser Schichtsysteme ist allerdings keine Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse vom Einfallswinkel zu beobachten (Abbildung 5.2.12 b)). Bestimmte Kristallite müssen sich also über das ganze Schichtsystem erstrecken.

In den nachgetemperten, undotierten Schichtsystemen, sowohl direkt auf dem Metallsubstrat als auch auf ULSM-Elektroden (Abbildung 5.2.4), gleichen die Intensitätsverhältnisse für höhere Einfallswinkel denen von untexturierten Proben (Abbildung 6.2.1). Das bedeutet, daß die PZT-Kristallite in den Schichten willkürlich ausgerichtet sind. Lediglich bei sehr geringen Einfallswinkeln ist eine Verstärkung der (001)- und (011)-Reflexe gegenüber höher indizierten Reflexen zu beobachten.

Ebenso zeigen nachgetemperte, neodymdotierte Proben einen ausgeprägten (001)-Reflex. Diese Beobachtung kann bereits in Schichten gemacht werden, die unter 525°C getempert wurden, aber noch keine abschließende Temperaturbehandlung erfahren haben (Abbildung 5.2.3). Die Kristallite an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen scheinen bevorzugt in [001]-Richtung zu wachsen. Eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls wird in neodymdotierten Proben nicht beobachtet, das heißt die Kristallisation verläuft in jeder Lage annähernd gleich.

Im weiteren Umwandlungsprozess setzt die Keimbildung auch im Inneren einer jeden Lage ein, wo keine Vorzugsrichtung induziert wird. Infolgedessen verringert sich die meßbare Textur der Filme während des Nachtemperns.

Es ist anzunehmen, daß an der Oberfläche einer PZT-Schicht bei der heterogenen Keimbildung der Perowskitphase aus der Pyrochlorphase das Kristallitwachstum senkrecht zur Oberfläche und bevorzugt in [001]-Richtung erfolgt.

Eine erste Kristallisation der Pyrochlorphase an der Filmoberfläche kann bereits stattfinden, wenn die Temperaturen noch unter 525°C liegen [Hsu92]. Wird die Endtemperatur erreicht, treten in der kristallisierten Schicht, bestehend aus der Pyrochlorphase, Zugspannungen auf, da sich das Substrat stärker ausdehnt als der Film. Ebenso treten während des Nachtemperns der Schichtsysteme unter 600°C in der Pyrochlorphase Zugspannungen auf.

Offenbar führen diese Spannungen während der heterogenen Keimbildung der Perowskitphase aus der Pyrochlorphase zu einer Vorzugsorientierung der Kristallite. Die Kristallite, die sich bei der Endtemperatur gebildet haben sind mithin weitgehend spannungsfrei. Während des Abkühlvorganges geraten sie unter Druckspannungen.

Auf diese Weise entsteht in nachgetemperten, neodymdotierten Schichten eine nachhaltige (001)-Textur, die auch auf nachgetemperten undotierten Schichten zu beobachten ist.

In den direkt bei 600°C getemperten Schichten, sowohl den neodymdotierten als auch den undotierten, hat an den Schichtoberflächen kein bevorzugtes Wachstum in [001]-Richtung stattgefunden. Möglicherweise erfolgen die Ordnungsprozesse auf atomarer Ebene bei höheren Temperaturen zu schnell, als daß immer niedrig indizierte Netzebenen an der Oberfläche gebildet werden können.

6.2.5 Domänen

Spannungen in PZT-Kristallen, die bei Übergang vom para- in den ferroelektrischen Zustand auftreten, werden durch die Ausbildung von Verzwilligungen ausgeglichen, wodurch ferroelektrischen Domänen entstehen. Die Domänenkonfiguration in den Kristalliten ist mitbestimmend für die ferroelektrischen Eigenschaften und sollte mit der Höhe der Koerzitivfeldstärke und der Polarisation korreliert werden.

Es ist hingegen in den PZT-Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, kaum Domänenbildung beobachtet worden. Der Abbau von Domänen durch Artefakte, die während der Präparation eingebracht werden, kann ausgeschlossen werden, da keine Erhitzung über die Curietemperatur hinaus stattfindet, weder thermisch, noch durch intensive Bestrahlung während der TEM-Untersuchung.

Allein in den größeren Oberflächenkristalliten konnten Hinweise auf lamellenförmige Strukturen gefunden werden (Abbildung 5.1.16). Die Beobachtbarkeit von Domänen hängt empfindlich von der Orientierung des Kristalliten relativ zum einfallenden Elektronenstrahl ab. Die Wahrscheinlichkeit, in einem TEM-Querschnittspräparat geeignete orientierbare Kristallite zu finden, ist durch den begrenzten Analysebereich entsprechend gering.

In Abbildung 6.2.7 wird die Domänenkonfiguration eines geeignet orientierten Kristalliten aus der gleichen Schicht wie in Abbildung 5.1.16 analysiert.

Die Domänenwände liegen in rhomboedrischen und tetragonalem PZT üblicherweise entlang der {011}-Ebenen, so daß die Polarisationsvektoren einen Winkel von näherungsweise 109° -, bzw. 90° einschließen. Prinzipiell sind auch Domänenwände entlang der {001}-Ebenen möglich, 180° -Domänen besitzen jedoch eine um den Faktor 3 höhere Grenzflächenenergie ([Ran87], [Zhi59]), so daß ihr Aufbau im Vergleich zu 90° -Domänen vermindert ist. Sie sind vornehmlich in rhomboedrischen, epitaktisch gewachsenen (001)-Filmen zu finden [Rom98].

In Feinbereichsbeugungsbildern senkrecht zu einer Domänengrenze spalten sich alle Reflexe auf, ausgenommen jene, die die Richtung der Grenzflächennormale angeben. Im tetragonalen Kristallsystem läßt sich der Winkel zwischen den Gittervektoren a_1 und c_2 der gegeneinander verdrehten Kristallsysteme, mit Gleichung 6.2.3 berechnen (s. Abbildung 6.2.6). Die Reflexe spalten in Dubletts auf.

Für PZT an der morphotropen Phasengrenze ist sogar eine Aufspaltung der Reflexe in Tripletts möglich, da in einem Kristalliten sowohl die tetragonale als auch die rhomboedrische Phase auftreten und sich entsprechende Domänen bilden können [Luc85].

Die Winkel einer derartigen Aufspaltung sind sehr klein und können meist nur an hoch indizierten Reflexen vermessen werden. Bei einem c/a -Verhältnis von 1,03 beträgt α $1,7^\circ$.

$$\varphi = 90^\circ - \arctan\left(\frac{a}{c}\right) \quad \text{Gleichung 6.2.3}$$

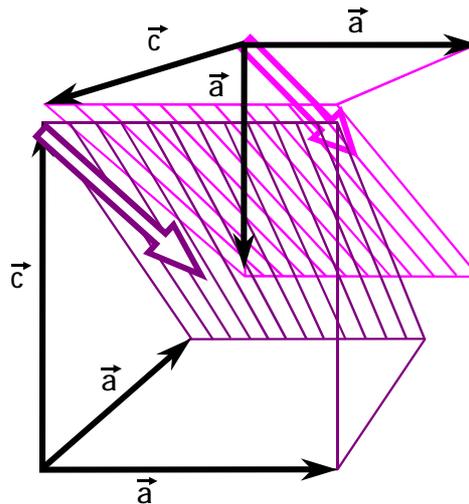


Abbildung 6.2.6 Skizze der Domänenstruktur in tetragonalem PZT
Die offenen Pfeile geben die Blickrichtung an, von der aus die Domänenstruktur in Abbildung 6.2.7 betrachtet wird.

Generell ist die Größe der auftretenden Domänen von der Kristallitgröße beeinflusst. Die PZT-Schichten auf Metallsubstraten bestehen in erster Linie aus Kristalliten unter 100 nm Ausdehnung. Üblicherweise können sich in solchen Kristalliten keine Domänen ausbilden. In Kristalliten zwischen 3 und 10 μm lautet die Beziehung zwischen Kristallitdurchmesser d und Domänenengröße t ([Kit46], [Arl90])

$$t = \sqrt{d \cdot \frac{\sigma}{\epsilon^* P_0^2}} \quad \text{Gleichung 6.2.4}$$

σ bezeichnet die Energiedichte an einer Domänenwand, P_0 die spontane Polarisation und ϵ^* die effektive Dielektrizitätskonstante. Bei größeren Kristallitdurchmessern sinkt die Domänenengröße mit $\sqrt[3]{d}$ [Arl90a].

In dünnen Filmen ist die minimale Domänenengröße proportional zur Wurzel der Schichtdicke, sofern die Kristallitgröße in deren Größenordnung oder darüber liegt [Rom98].

Der parabolische Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Domänenweite wird in mehreren Arbeiten bestätigt, sofern es sich um Kristallite über 200 nm Ausdehnung handelt ([Tut99], [Rea95]). In kleinen Kristalliten bis 1 μm Durchmesser wird in erster Linie die Ausbildung lamellenartiger Konfigurationen von ca. 26 nm Weite beobachtet [Cao96]. In größeren Körnern ab 2 μm finden sich Bänder unterschiedlich gerichteter Lamellen, die ein Fischgrätmuster bilden. Je größer die Kristallite werden, um so komplexere Domänenmuster können sich ausbilden [Mad97]. In Kristalliten unter 50 nm Ausdehnung sind selten Domänen zu finden [Xu01]. Dies kommt dadurch zustande, daß nach Gleichung 6.2.5 [Mad97] die minimale Domänenweite für kleine Kristallite und geringe Verzerrungen in der Größenordnung der Gitterebenenabstände parallel zur Domänenwand liegt. Der parabolische Zusammenhang wird hierbei aufgehoben. Jeder einzelne Kristallit kann als Monodomäne betrachtet werden.

$$t_{\min} = \frac{d}{2} \left(\frac{c}{a} - 1 \right) \quad \text{Gleichung 6.2.5}$$

Aus diesem Grund kann eine Domänenkonfiguration lediglich in einem der größeren Oberflächenkristallite einer nachgetemperten, undotierten Schicht analysiert werden (Abbildung 6.2.7). Unter anderem konnte der Einfluss der relativ hohen Zr:Ti-Fluktuation (s. Abbildung 5.1.16) untersucht werden.

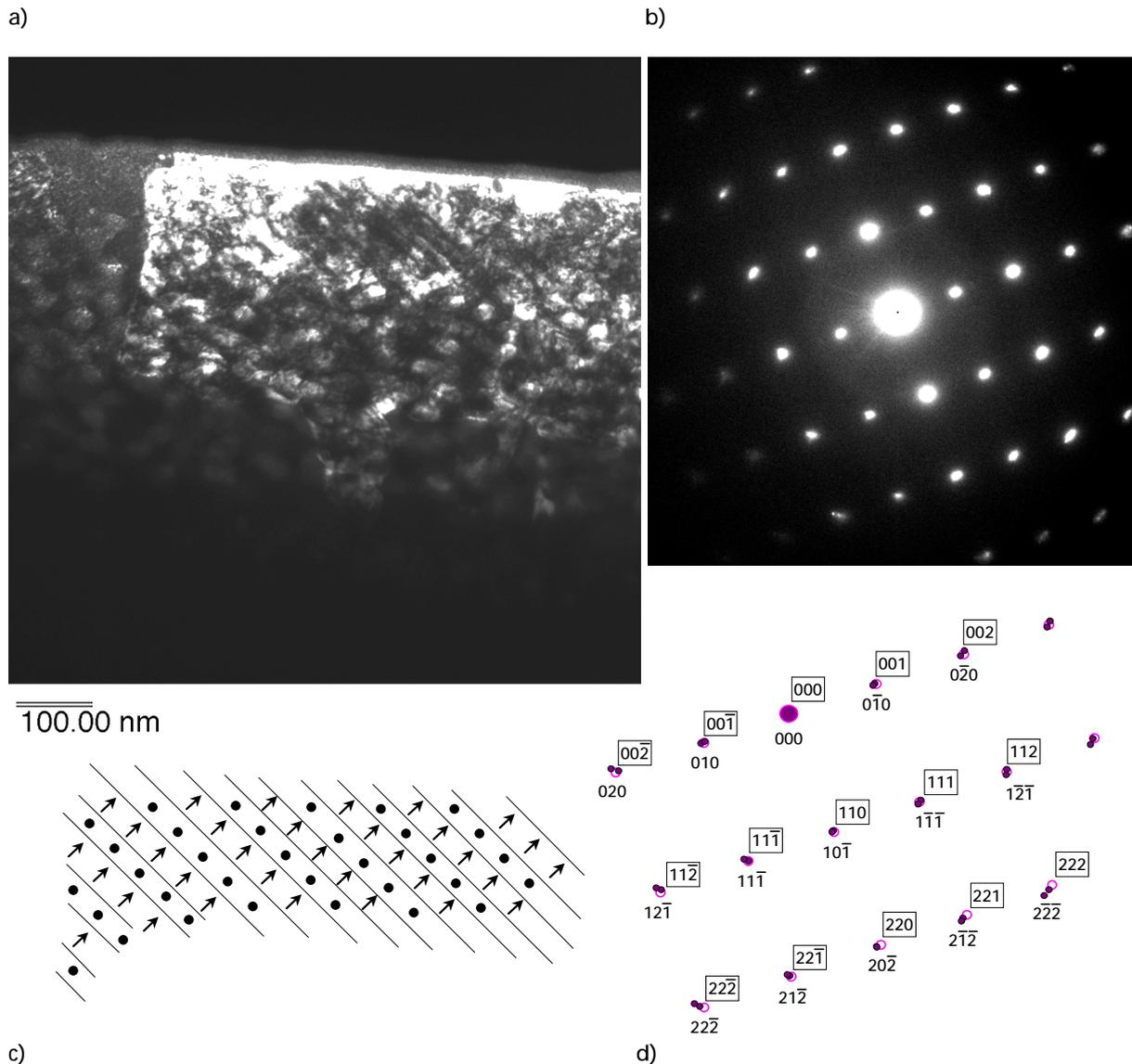


Abbildung 6.2.7 Ausbildung von Domänen an der Oberfläche einer nachgetemperten undotierten PZT-Vierfachsicht

- a) DF-Aufnahme mittels des (101)-Reflexes
- b) Zugehöriges Beugungsbild
- c) Domänenkonfiguration des tetragonalen Bereiches
- d) Simuliertes Beugungsbild: ■ : tetragonale Phase, ● : rhomboedrische Phase

In der Dunkelfeldabbildung dieses Kristalliten ist im oberflächennahen, titanreichen Bereich die Ausbildung lamellenförmig angeordneter Domänen von 20 nm Ausdehnung zu erkennen. Im Feinbereichsbeugungsbild unter Auswahl des gesamten Kristalliten ist, gerade bei Betrachtung des (222)-Reflexes, eine Triplettaufspaltung zu beobachten. Wird die Feinbereichsbeugungsblende verringert und nur der zirkoniumreiche Teil analysiert, verschwinden zwei der drei Reflexe und das Beugungsbild entspricht dem eines rhomboedrischen Kristalliten mit $a_{rh}=4,085\text{\AA}$ und $\beta=89,78^\circ$, der in [1-10]-Richtung durchstrahlt wird und keine Reflexaufspaltungen zeigt. Im zirkoniumreichen Teil des Kristalliten sind mithin keine Domänen zu erkennen. Möglicherweise ist die rhomboedrische Verzerrung so gering, daß die Verspannungen nach dem Abkühlen und der Phasenumwandlung nicht durch Domänenbildung ausgeglichen werden müssen.

Die Triplettaufspaltung im oberflächennahen Bereich läßt sich durch Vergleich der auftretenden Winkel zwischen den einzelnen Reflexen und zugehörigen Gitterebenenabständen der tetragonalen und rhomboedrischen Phase zuordnen.

Die Gitterparameter des tetragonalen Kristalliten betragen $a=4,06\text{\AA}$ und $c=4,091\text{\AA}$. Eine Domäne wird in [1-10]-Richtung, die andere in [-101]-Richtung durchstrahlt. Der Winkel $\alpha=0,5^\circ$ ist sehr gering. Wie in Abbildung 6.2.6 veranschaulicht wird der Kristallit nicht entlang einer Domänenwand durchstrahlt sondern näherungsweise 60° dazu verkippt. Die umrahmten Indices in der Skizze des Beugungsbildes gehören zur [1-10]-Richtung und stimmen mit der Indizierung der rhomboedrischen Phase überein. Deren Parameter lauten $a_m=4,074\text{\AA}$ und $\beta=89,76^\circ$.

Das simultane Auftreten der tetragonalen und rhomboedrischen Phase ist nicht auf die Nähe zur morphotropen Phasengrenze zurückzuführen sondern auf die Fluktuation im Zr/Ti-Verhältnis. Nach Lage der Literatur [Str98] sind höhere Gitterparameter für die rhomboedrische Phase im zirkoniumreicheren Bereich der Schichtmitte zu erwarten. Bei der Feinbereichsbeugung der oberflächennahen Bereiche werden gleichzeitig der zirkoniumärmere, rhomboedrische Bereich des Kristalliten und ein titanreicher, tetragonaler Bereich durchstrahlt, der trotz seines hohen Titangehaltes eine geringe Verzerrung von $c/a=1,008$ zeigt.

In dem in Abbildung 5.1.16 dargestellten Kristalliten der gleichen Schicht ist lediglich eine Dublettaufspaltung und eine stärkere tetragonale Verzerrung zu beobachten. Der Kristallit wird in einer höher indizierten Richtung durchstrahlt und ist damit „epitaktischer“ ausgerichtet als der in Abbildung 6.2.7. Eine rhomboedrische Verzerrung wird auf diese Weise unterdrückt (vergl. Abschnitt 6.2.2). Die DF-Aufnahme wurde mit dem (111)-Reflex aufgenommen und zeigt schwach einige 40 nm breite Lamellen. Die Reflexaufspaltung entspricht Einstrahlrichtungen von [1-32] und [2-31].

Die geringe Kristallitgröße in neodym-dotierten, speziell den nachgetemperten Proben macht das Auffinden von Domänen nicht sehr wahrscheinlich. Vereinzelt wurden in PZT-Schichten mit weniger als 50 nm großen Körnern 5-10 nm große Domänen beobachtet [Xu01]. Üblicherweise handelt es sich um hochdotiertes Material ([Dai04], [Tan97], [Ran87], [Cao96]), wenn Nanodomänen ausgebildet werden.

Es lassen sich wirklich in neodym-dotierten Schichten auf Metallsubstraten komplexe Muster aus 1,5 bis 8 nm breiten Streifen erkennen. Ein repräsentatives Beispiel aus einer nachgetemperten Vierfachschrift wird in Abbildung 6.2.8 gegeben.

Nach Auswertung des Beugungsbildes ergibt sich für diesen Fall ein c/a -Verhältnis von 1,011 mit $a=4,065\text{\AA}$ und $c=4,11\text{\AA}$. Der Winkel um den die Reflexe aufspalten müßten beträgt $\alpha=0,6^\circ$. Die tatsächliche Aufspaltung liegt jedoch um 4° ! Es kann sich also nicht um eine Domänenaufspaltung handeln. Der wiederholt im DF-Bild erkennbare Winkel von 31° entspricht dem Winkel zwischen dem (100)-Reflex der [01-1]- und dem (112)-Reflex der [1-10]-Durchstrahlungsrichtung. Zwischen dem (200)- und dem (211)-Reflex einer Orientierung liegt ein Winkel von $35,1^\circ$.

Eine derartige Verdrehung zweier Kristallsysteme kann zustande kommen, falls die Grenzfläche der Kristallite eine hoch indizierte Gitterebene ist. Der (111)-Reflex stimmt in seiner Länge mit dem (001)-Reflex nach Gleichung 6.2.6 bei $c/a=1,011$ für $l=9,5$ überein. Da l ganzzahlig sein muß [Kle83] überlagern sich erst die (0019)- und (19 11)-Reflexe und der Winkel zwischen (19 11) und (19 00) beträgt $4,2^\circ$. Dieser Mechanismus könnte auch für die Verdrehung der Kristallite aus Abbildung 5.1.5 verantwortlich sein.

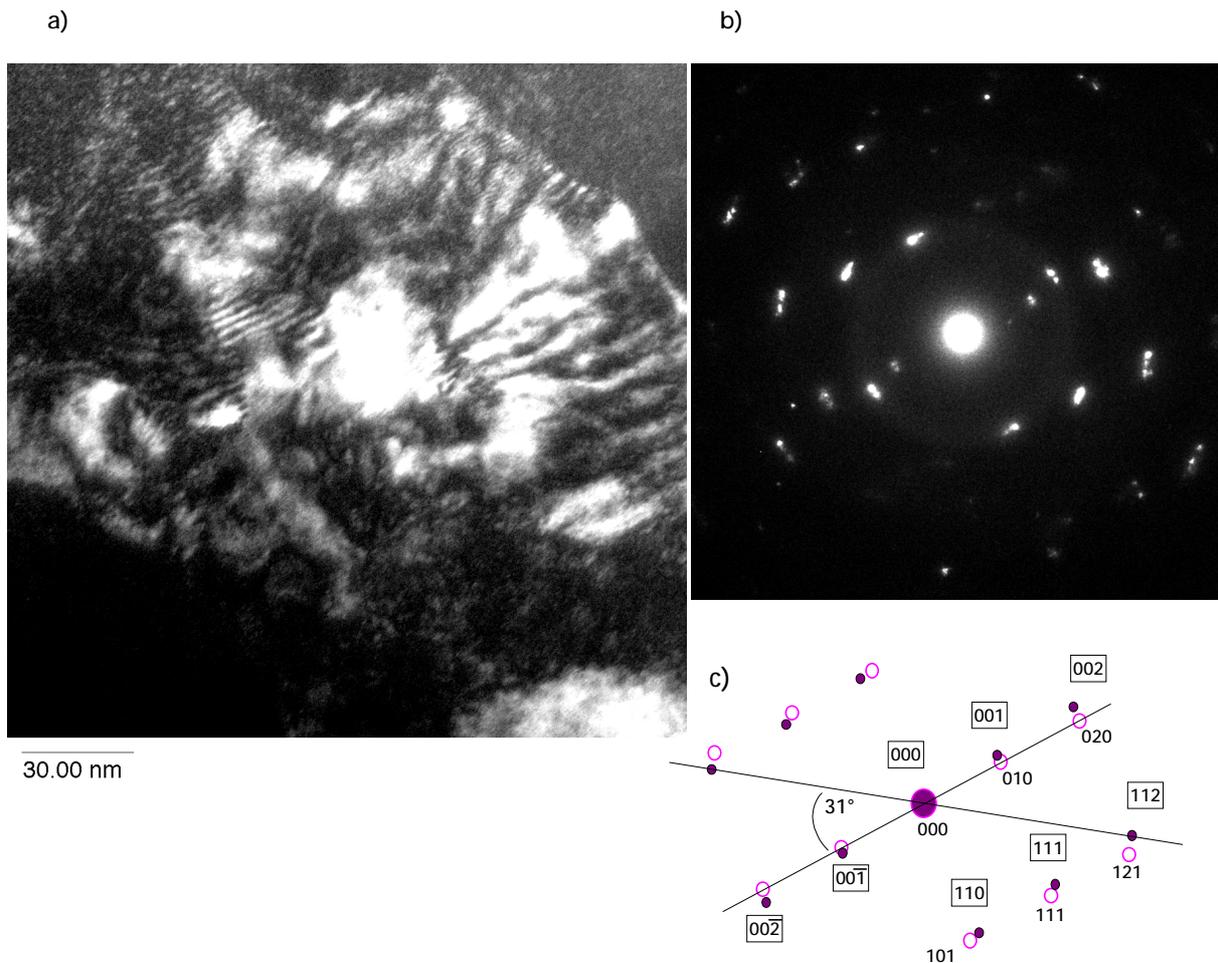


Abbildung 6.2.8 Beispiel für die Ausbildung von Verzwilligungen, Überstrukturen oder Nanodomänen in neodym-dotierten Vierfachschichten

- a) DF-Aufnahme mittels des (200)-Reflexes
 b) Zugehöriges Beugungsbild
 c) Simuliertes Beugungsbild aus Kristallit A: \blacksquare und B: \bullet

$$\text{a) } |00l|=|11l|: l = \frac{1 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\sqrt{\left(\frac{c}{a}\right)^2 - 1}} \quad \text{b) } |0l1|=|00l|: l = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)^2}{\sqrt{\left(\frac{c}{a}\right)^2 - 1}} \quad \text{Gleichung 6.2.6}$$

Würde das Kristallsystem nicht nach (111), sondern nach (011) gedreht werden, ergibt sich $l=6,78$. Das bedeutet, daß annähernd ganzzahlige Vielfache ab $l=28$ möglich und entsprechend unwahrscheinlicher sind. Die streifenförmige Struktur auf dem Dunkelfeldbild (Abbildung 6.2.8, DF) läßt sich auf übereinander angeordnete Kristallite zurückführen, die um wenige Grad gegeneinander verkippt sind gleichzeitig durchstrahlt werden. Dabei bilden sich Moiré-Muster einer niedrigeren Periodizität [Rei67] wie sie üblicherweise bei Gitterebenen beobachtet werden.

6.3 Diffusionsprozesse an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und PZT-Schicht

6.3.1 Aufbau der Grenzschicht

Höhe und Art der Grenzschicht können die meßbaren elektrischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen, da sie entweder als Elektrode oder zusätzliches Dielektrikum zwischen Substrat und PZT-Schicht wirkt. Auf dem Hastelloyblech entsteht bei der Beseitigung durch die Lagerung entstandener Adsorbatschichten durch Anlassen bei 600°C eine dünne Oxidhaut. Der Aufbau gleicht den von Calvarin untersuchten Oxidschichten auf Chrom-Nickel-Legierungen [Cal00]. Die Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und PZT-Schicht ist für alle Temperprogramme prinzipiell nach einem Schema aufgebaut, wie es in Abbildung 6.3.1 dargestellt ist. Sie entsteht bei Grenzflächenreaktionen zwischen Substrat, Oxidschicht und PZT-Beschichtung.

Zwischen Substrat und Oxidschicht befindet sich eine poröse Zwischenschicht, deren Höhe anfänglich auf dem angelassenen Blech und auch auf den beschichteten, direkt getemperten Blechen in der Größenordnung von 5 nm liegt. Die Kristallstruktur des Substrates darunter ist stark gestört, was an zahlreichen Biegekonturen infolge von Verspannungen erkennbar ist (Abbildung 5.3.2 bis Abbildung 5.3.5).

Auf elektrodierten Blechen ist der poröse Bereich unter der ULSM-Schicht 10-20 nm dick (Abbildung 5.3.4). Bei nachgetemperten Blechen (Abschnitt 5.3.4) liegt er in der Größenordnung von 30 nm.

Über dem porösen Bereich existiert eine chromreiche Schicht, in der sich NiCr_2O_4 -Kristallite von wenigen Nanometern Ausdehnung gebildet haben. In direkt getemperten Nd-dotierten Filmen (Abbildung 5.3.2) ist diese Schicht 5-10 nm dick, in undotierten 30nm (Abbildung 5.3.3). Unter der ULSM-Elektrode (Abschnitt 5.3.3) beträgt sie 10-20 nm.

Aufgrund der hohen Präparatdicke kann die Ausdehnung der NiCr_2O_4 -Schicht in undotierten nachgetemperten Schichtsystemen nicht genau bestimmt werden. In nachgetemperten, neodymdotierten Schichtsystemen ist sie über 30nm hoch (Abbildung 5.3.5).

Die NiCr_2O_4 -Kristallite orientieren sich zum Teil nach der Substratunterlage aus, obwohl die Gitterebenenabstände nicht exakt übereinstimmen. In der folgenden Schicht aus NiO-Kristalliten übernehmen diese wiederum die Orientierung der NiCr_2O_4 -Kristallite, deren Gitterebenenabstände nahezu identisch sind.

Die Schicht aus Nickeloxidkristalliten ist auf angelassenen Blechen, wie auch nachträglich elektrodierten Blechen 20nm hoch. Nach der Beschichtung erhöht sie sich in direkt getemperten Schichten auf 25-30 nm und in nachgetemperten Schichten auf 40-50 nm, wobei kein Unterschied zwischen neodymdotierten und undotierten Schichten feststellbar ist.

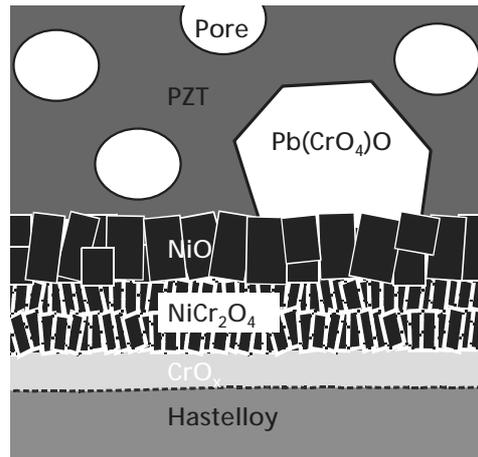


Abbildung 6.3.1 Schematischer Aufbau der Grenzfläche zwischen Hastelloysubstrat und PZT-Schicht

6.3.2 Wachstum der Grenzschicht durch fortschreitende Oxidation

Infolge von Diffusion von Sauerstoff durch die PZT-Beschichtung an die Grenzfläche zum Substrat kann die Oxidschicht weiter wachsen. In nachgetemperten Schichtsysteme ist die Grenzschicht aufgrund längerer Temperaturbehandlungen dicker. Hierbei scheinen sich in erster Linie der poröse Bereich und die folgende Nickeloxidschicht auszuweiten. Der NiCr_2O_4 -Anteil ist genauso hoch wie in direkt getemperten, undotierten Schichten.

Die direkt getemperten neodymdotierten Schichten kristallisieren schneller und sind dichter als alle übrigen Schichtsysteme, so daß der Umfang der Sauerstoffdiffusion während der Temperaturbehandlung geringer ist und die Oxidschicht nur langsam wachsen kann. Unter der dichten ULSM-Elektrode findet weniger NiCr_2O_4 -Bildung statt, obwohl sie bei 650°C getempert wird. Lediglich der poröse Bereich verbreitert sich.

6.3.3 Chromdiffusion

Bei Bildung der Nickeloxidschicht kommt es zu einer Nickelverarmung an der Grenzfläche zum Substrat. Falls die Sauerstoffdiffusion hoch genug ist, kann dort NiCr_2O_4 auskristallisieren und eine dichte Schicht bilden. Darüber hinaus beginnt Chrom durch die Oxidschicht in die darüberliegende PZT-Schicht zu diffundieren, in welcher es sich mit Blei zu $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ verbindet. Dieses Verhalten ist in undotierten direkt getemperten Schichten und neodymdotierten nachgetemperten Schichten zu beobachten (Abbildung 5.3.3 und Abbildung 5.3.5), bei denen $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ direkt an der Oxidschicht nachgewiesen worden ist. Die $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Kristallite bilden sich aller Wahrscheinlichkeit nur während der ersten Temperaturbehandlung unter 600°C , bei der auch die NiCr_2O_4 -Schicht wächst.

Ist das Sauerstoffangebot zu gering, diffundiert das überschüssige Chrom durch die gesamte PZT-Schicht, und es kommt an der Oberfläche zur Bildung von $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$. Die ULSM-Elektrode scheint nicht als vollständige Diffusionsbarriere zu wirken. In den XRD-Diffraktogrammen sowohl lang ausgelagerter elektrolierter Bleche (Abbildung 5.2.12) als auch direkt beschichteter Bleche (Abbildung 5.2.11) sind die $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Reflexe unter kleinen Einfallswinkeln höher. Das bedeutet, daß sich die Nebenphase in erster

Linie an der Oberfläche befindet. Im Rasterelektronenmikroskop sind $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Kristalle auf der Oberfläche zu sehen, ohne daß die umgebende PZT-Schicht durch Rißbildung beeinträchtigt ist (Abbildung 5.2.9). Das zur Kristallisation von $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ erforderliche Blei ist auf den dem Sol zugefügten Bleiüberschuß zurückzuführen. Wahl fand einen Bleiverlust von 15mol% zwischen Ausgangssol und einer 5 Minuten direkt bei 600°C gesintertem Vierfachsicht, der in erster Linie während Trocknung und Pyrolyse auftritt [Wah98].

Da den hier verwendeten Solen ein 25%iger Bleiüberschuß zugefügt wurde, existiert noch eine ausreichende Menge Blei in der Schicht, die nicht im Perowskitgitter gebunden und auch nicht im Laufe des Temperprozesses verdampft ist. Es ist keine Erhöhung des Bleigehaltes an Kristallitgrenzflächen zu beobachten, die mit der stöchiometrischen Kristallisation der Perowskitphase und der Ausbildung eines hohen Bleiüberschusses an der Kristallisationsfront einhergehen würde.

Allerdings findet sich in allen Beugungsbildern, die simultan Reflexe von mehreren Kristalliten zeigen, ein diffuser Ring bei $d=3\text{Å}$, was auf eine nanokristalline Nebenphase an Kristallitgrenzflächen hindeutet (Abbildung 5.1.5, Abbildung 5.1.6 und Abbildung 5.1.14). Möglicherweise handelt es sich um stark bleihaltige Reste in der Pyrochlorphase, deren Kristallite in den relativ dicken TEM-Präparaten nicht gesondert erkennbar sind.

Darüber hinaus ist aus den XRD-Messungen ersichtlich, daß kristallines Pb_2O_3 annähernd homogen in den Schichten verteilt ist: Die Intensität der Reflexe zeigt keine signifikante Änderung mit dem Einfallswinkel (Abbildung 5.2.11 und Abbildung 5.2.12). Die Halbwertsbreite der Reflexe ist jedoch zu gering, als daß sie als Nanokristalle vorliegen könnten. Sie liegt hingegen in der Größenordnung der Halbwertsbreite der $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Reflexe, die zu mehrere μm großen Kristalliten gehören (Abbildung 5.2.9). Entsprechend gering ist die Wahrscheinlichkeit sie bei einem derart geringen Phasenanteil in einem TEM-Präparat von wenigen μm^2 Fläche zu finden.

Da sich bei längerem Nachtempern eine Verringerung des Pb_2O_3 -Signals und eine Erhöhung der $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Phase an der Oberfläche zeigt (Abbildung 5.2.11 und Abbildung 5.2.12), liegt die Schlußfolgerung nahe, daß das Bleioxid langsam aus Schicht verdampft und sich an der Oberfläche mit Chrom zu kristallinem $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ verbindet.

Es ist anzunehmen, daß der poröse Bereich infolge der Chromdiffusion bei langen Auslagerungszeiten zunimmt und die Haftung der Schicht verschlechtert wird. Ein Hinweis auf die verschlechterte Haftung liegt darin, daß sich kein Substrat-Schicht-Verbund, sondern nur abgelöste Fragmente elektronentransparent präparieren ließen.

6.3.4 Diffusion aus der ULSM-Elektrode in die PZT-Schicht

In der ersten PZT-Schicht direkt auf der $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ULSM)-Elektrode sind ein Gradient im Mangan-gehalt von 6% auf 2% und kristallines Pb_2MnO_4 nachzuweisen. Da die Zusammensetzung der Elektrode unterstöchiometrisch ist, existiert ein nicht unerheblicher Anteil freien Mangans, das aus der Elektrode in die Schicht diffundieren kann. Möglicherweise ist darin die Ursache für die schlechte Spannungsfestigkeit (s. Abbildung 5.4.2 c)) der Schichten zu finden.

Es gibt Hinweise auf die Diffusion von Lanthanionen in die PZT-Schicht während des Zwischentempens unter 525°C (s. Abschnitt 6.1.10). In der Pyrochlorphase nach 525°C -Sinterung ist der Anteil an Kristallitgrenzflächen und möglichen Diffusionskanälen höher.

Der nachweisbare Lanthangehalt in direkt getemperten PZT-Schichtsystemen auf ULSM-elektrodierten Blechen liegt relativ zum Blei zwischen 0% und 2% dicht an der Nachweisgrenze der EDX. Ein Gradient im Lanthangehalt kann nicht beobachtet werden. Die Bestätigung einer etwaigen Lanthandiffusion muß daher indirekt erfolgen.

Geringe tetragonale Verzerrung kann auf Lanthandotierung zurückgeführt werden [Hae71]. Es wird eine Stabilisierung der tetragonalen Phase über die morphotrope Phasengrenze hinaus in den rhomboedrischen Bereich beobachtet und ein lineares Absinken des c/a -Verhältnisses auf 1,013 bei Zunahme des Lanthan-gehaltes auf 8% [Ham98].

Eine geringere tetragonale Verzerrung tritt aber auch in den übrigen untersuchten Schichten auf, die undotiert direkt auf dem angelassenen Substrat aufgebracht wurden. Sie ist also kein hinreichender Hinweis auf eine Diffusion von Lanthan aus der ULSM-Elektrode.

Sollte der Lanthangehalt innerhalb der ersten Schicht steigen und dadurch mehr Inhomogenitäten eingebracht werden, könnten diese verstärkt als Kristallisationskeime dienen. Die kolumnare Struktur der hier untersuchten direkt bei 600°C getemperten Filme spricht jedoch für heterogene Keimbildung an der Grenzfläche, nicht für erhöhte Keimbildung innerhalb der Schicht. Das Kristallitwachstum bei der Sinterung unter 600°C erfolgt so schnell, daß keine nennenswerten Diffusionsprozesse stattfinden können.

6.4 Korrelation mit ferroelektrischen Eigenschaften

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen zusammengefaßt und mit den ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften korreliert. Eine Gegenüberstellung der Gefügeparameter mit den ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften ist in Tabelle 6.4.1 gegeben.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der ferroelektrischen Eigenschaften werden in direkt getemperten PZT-Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen erzielt, deren Gefüge aus kolumnar gewachsenen Kristalliten besteht. An diesen Schichten werden schmale, rechteckige Hystereseschleifen und hohe Dielektrizitätskonstanten gemessen.

Im Gegensatz dazu zeigen neodym-dotierte, nachgetemperte PZT-Schichten aus sphärischen Kristalliten geringer Ausdehnung breite, stark geneigte Hysteresekurven und eine geringere Dielektrizitätskonstante.

6.4.1 Zusammenfassung der Gefügeuntersuchungen

1. Die Umwandlung in die Perowskitphase ist in allen Schichtsystemen nahezu vollständig. Es gibt Hinweise auf eine nanokristalline Pyrochlorphase mit Bleiüberschuss an den Kristallitgrenzflächen. Daneben existieren kristallines Pb_2O_3 in der PZT-Schicht und $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ an der Grenzfläche zum Hastelloysubstrat.
2. Das Auftreten der rhomboedrischen oder tetragonalen Phase ist nicht vom Zr/Ti-Verhältnis abhängig, ebensowenig der Umfang der Gitterverzerrung. Vielmehr führen mechanische Spannungen aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht zu einem höheren Anteil der tetragonalen Phase.
3. In den untersuchten Schichten existiert ein hoher Anteil kleiner Kristallite mit geringer Gitterverzerrung. In ihnen ist die Domänenbildung unterdrückt. Domänen finden sich lediglich innerhalb großer Kristallite in undotierten, nachgetemperten Schichten.
4. Direkt getemperte, undotierte Schichten zeigen eine kolumnare Struktur der Kristallite. Beim Übergang vom para- in den ferroelektrischen Zustand streben die Kristallite, sich senkrecht zur Oberfläche auszudehnen, so daß ihre c-Achse mit der Oberfläche einen Winkel zwischen 45° und 90° einschließt. Direkt am Substrat wird durch die kristalline Oxidschicht eine (111)-Vorzugsorientierung induziert.
5. Auf ULSM-elektrodierten Blechen dehnen sich einzelne kolumnare Kristallite über die ganze Schicht aus. Es wird eine Vorzugsorientierung der (001)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche beobachtet.
6. Zwischen nachgetemperten Schichtsystemen und Metallsubstrat, sowie auf ULSM-elektrodierten Blechen existiert eine dickere Metalloxidschicht als zwischen direkt getemperten Schichtsystemen und dem Metallsubstrat.
7. Aus den ULSM-Schichten findet eine Diffusion von Mangan in die PZT-Schicht statt. Lanthandiffusion ist in zwischengetemperten Schichten indirekt beobachtbar.
8. In dotierten Schichten sind die Neodymionen gleichmäßig im PZT verteilt und bewirken eine Senkung der Gitterverzerrung.

9. In direkt getemperten, neodymdotierten Schichten bildet sich ein inhomogenes Gefüge aus sphärischen, dichten Bereichen und hohem Porenauftreten in den Zwischenräumen. Die Korngößen liegen zwischen 200 nm und 600 nm.
10. Nachgetemperte, neodymdotierte Schichten bestehen aus kleinen Kristalliten von durchschnittlich 60 nm Ausdehnung und sind vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche in [001]-Richtung orientiert.
11. Bei langen Auslagerungszeiten (50 h) kommt es zu Diffusion von Chrom aus dem Hastelloysubstrat in die PZT-Schicht.

Tabelle 6.4.1 Gegenüberstellung der Gefügeparameter mit den ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften

	Nd-dotiert, direkt getempert	Nd-dotiert, nachgetempert	undotiert, direkt getempert	Undotiert, nachgetempert	auf ULSM, direkt getempert	auf ULSM, nachgetempert
E_c	-	O	O	--	++	++
Prem	O	-	++	+	+	--
Pmax	++	O	++	++	++	--
e	+	-	O	O	++	-
Hysterese	breit, geneigt	breit, stark geneigt	breit rechteckig	breit, leicht geneigt	sehr schmal, rechteckig	schmal, rechteckig
Kristallitgröße	> 200nm	50 nm	50 nm kolumnar	1µm Domänen	50 nm kolumnar	
Porosität	inhomogen	alternierend + Grenze	alternierend + Grenze	alternierend	alternierend	
Textur	keine	001	111 an Grenzfläche	schwach 001 an Oberfläche	001 ab Grenzfläche	schwach 001 an Oberfläche
Gitterverzerrung	gering	gering	inhomogen	inhomogen	gering	gering
poröse Grenzfläche	5 nm	30 nm	5 nm	30 nm	15 nm	
Oxidschicht	35 nm	75 nm	55 nm	75 nm	35 nm	
Fremdatome	Nd	Nd, Cr?	Cr?		Mn	La, Mn, Cr?

6.4.2 Einfluß von Nebenphasen

Je vollständiger die Umwandlung der Schichten in die Perowskitphase ist, um so besser werden ihre dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften [Gris95]. Durch längeres Nachtempern, das zu höheren Kristallitgrößen und Abbau der Pyrochlorphase führen könnte, lassen sich die ferroelektrischen Eigenschaften jedoch nicht verbessern (Abbildung 5.4.4). Die fortschreitende Bildung von $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ verschlechtert sogar die meßbaren ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften.

Dies wird besonders bei Betrachtung der lang nachgetemperten, undotierten Schichten deutlich (Abschnitt 5.2.5). Das Gefüge der PZT-Schicht scheint sich kaum zu verändern. An der Oberfläche bilden sich $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ -Kristallite, die die effektiv wirksame Elektrodenfläche herabsetzen, so daß auch die nach Gleichung 4.4.2 meßbare Polarisierung herabgesetzt wird (Abbildung 5.4.1). Die Koerzitivfeldstärke bleibt gleich, da die Elektrodenfläche keinen Einfluß auf die Meßgröße hat.

6.4.3 Höhe der Koerzitivfeldstärke

Die geringsten Koerzitivfeldstärken werden an PZT-Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen gemessen, bei denen jede Lage direkt bei 600°C getempert wurde (s. Tabelle 5.4.1 und Tabelle 6.4.1). Verantwortlich hierfür ist die (001)-Orientierung kolumnarer Kristallite, die sich über das gesamte Schichtsystem erstrecken. Die Ausrichtung längs des äußeren Feldes erfolgt lediglich durch Umklappen der Polarisationsrichtung entgegengesetzt orientierter Kristallite.

In (001)-orientierten Kristalliten bedeutet eine Änderung der Polarisationsrichtung um 90° den Wechsel zu einer (010)-Orientierung. Die erforderliche Feldstärke für die Änderung der Polarisationsrichtung um 180° ist geringer ([Kim94], [Tak88]), da äußere Spannungen (vergl. Abbildung 6.2.5) einer Ausdehnung der Elementarzelle parallel zur Oberfläche entgegenwirken. Infolgedessen ist bei diesen Schichtsystemen die Koerzitivfeldstärke sehr gering und die Form der Hysterese extrem schmal.

Aus dem gleichen Grund ergeben sich in undotierten, direkt getemperten Schichten, die direkt auf dem Metallsubstrat aufgebracht wurden rechteckige Hysteresekurven (Abbildung 5.4.2b)). Da keine (001)-Vorzugsorientierung gegeben ist, sind sie jedoch breiter. Die Koerzitivfeldstärke vergrößert sich, da der Anteil an 90°-Polarisationsänderungen erhöht ist.

Die hohe Koerzitivfeldstärke von nachgetemperten, undotierten PZT-Schichten direkt auf dem Metallsubstrat (Abbildung 5.4.3 b)) ergibt sich aus dem höheren Anteil an 90°-Domänen, die in den großen Kristalliten der nachgetemperten, undotierten Schichtsysteme auftreten können (s. 6.4.1).

Außerdem kann die Chromdiffusion dazu führen, daß die Schichten eine höhere Koerzitivfeldstärke besitzen, obwohl sie bei größeren Kristalliten eigentlich geringer sein sollte [Ran98]. Eine Dotierung mit Chrom kann eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke bewirken [Hey70].

Die schmale Hysterese in nachgetemperten PZT-Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen (Abbildung 5.4.3 c)) kann, bedingt durch die fehlende Vorzugsorientierung, nur auf die Diffusion von Lanthanionen und deren Einbau im Perowskitgitter während des Nachtemperns zurückgeführt werden. In La-dotiertem PZT wird eine geringere Koerzitivfeldstärke und verringerte Polarisierung beobachtet [Gup98], sowie eine stärkere Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten [Tan97], welche auch in den hier untersuchten Schichtsystemen auftritt.

Gitterdefekte wie Sauerstofflückenstellen erzeugen Raumladungen, die eine Ausrichtung der Polarisation entlang des äußeren Feldes verhindern. Die Polarisierbarkeit sinkt und die Koerzitivfeldstärke steigt. Durch Dotierung mit Donatoren wie Nd, La, oder Nb können diese Defekte kompensiert werden ([Tan97], [Gri90]). Eine Neodym- bzw. Lanthandotierung bewirkt also eine Verringerung der Koerzitivfeldstärke.

Die geringere Gitterverzerrung in neodymdotierten Proben (Abbildung 5.2.6) kann ebenso eine Erniedrigung der Koerzitivfeldstärke bewirken, da Umorientierungen infolge der geringeren Elektrostriktion leichter stattfinden können.

Dieses Verhalten ist nur in zwischengetemperten, neodymdotierten Schichten zu beobachten (Abbildung 5.4.3 a)). Die Koerzitivfeldstärke in direkt getemperten, neodymdotierten Schichten ist gegenüber undotierten Schichten lediglich bei geringen von außen angelegten Feldstärken erniedrigt und steigt zu höheren Feldstärken an (Abbildung 5.4.2 a)). Die Ursache hierfür liegt in dem inhomogenen Gefüge und der zufälligen Orientierung der Kristallite.

6.4.4 Polarisierbarkeit

In direkt getemperten Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen existiert ein hoher Anteil an kolumnar gewachsenen Kristalliten, die in Polarisationsrichtung der tetragonalen Phase ausgerichtet sind. Dies bewirkt eine hohe Polarisierbarkeit. Der Effekt wurde ebenfalls von Brooks in PZT-Schichten auf ZrO_2 -Substraten beobachtet [Bro96]. Bei PZT-Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen deutet sich bereits bei relativ niedrigen Feldstärken eine Sättigungspolarisation an, da die maximal mögliche Ausrichtung entlang des äußeren Feldes schnell vervollständigt wird.

In direkt getemperten, undotierten Schichten, die direkt auf die Metallsubstrate aufgebracht worden sind, wird die Sättigungspolarisation erst bei höheren Feldstärken erreicht, da der Anteil günstig orientierter kolumnarer Kristallite geringer ist.

Die Polarisierbarkeit der neodymdotierten Schichten verringert sich gegenüber undotierten Schichten, da durch die geringere Elektronegativität des Neodyms im Verhältnis zu Blei (s. Tabelle 6.2.1) die Sauerstoffionen in geringerem Maße aus der anfänglich kubischen Position oberhalb der Curie-Temperatur herausgerückt sind.

Ähnliches gilt für nachgetemperte Schichten auf ULSM-elektrodierten Blechen, bei denen es durch die Diffusion von Lanthan aus der Elektrode (vergl. Abschnitt 6.3.4) zu einer Lanthandotierung der PZT-Schicht gekommen ist.

6.4.5 Einfluß der Kristallitgröße auf die Polarisation

Die undotierten PZT-Schichten auf Metallsubstraten zeigen trotz ihres unterschiedlichen Gefügebau bei hohen angelegten Feldstärken remanente und maximale Polarisationen in der gleichen Größenordnung. Es ist kein Unterschied zwischen kolumnarem und ungeordnetem Gefüge feststellbar.

Die nachgetemperten undotierten Schichten, die direkt auf dem Metallsubstrat aufgebracht wurden, zeigen trotz ihrer höheren Kristallitgröße ähnlich hohe Werte für die remanente und die maximale Polarisation wie undotierte, direkt getemperte Schichten mit geringerer Kristallitgröße.

An PZT-Bulkkeramiken wurde jedoch ein Absinken der remanenten Polarisierung mit Verringerung der Korngröße beobachtet [Ran98]. Ebenso findet man in feinkörnigen PZT-Filmen auf platinieren Si-Substraten eine Verringerung der Polarisierbarkeit gegenüber grobkörnigen PZT-Filmen [Kle93].

Es wird im allgemeinen angenommen, daß die Beweglichkeit der Domänenwände an Kristallitgrenzflächen eingeschränkt ist [Kle92].

Wird ein äußeres Feld angelegt, so vergrößern sich die Bereiche einheitlicher Polarisierung, das heißt, die Domänenwände verschieben sich, so daß sich die Bereiche, die antiparallel zur Feldrichtung ausgerichtet sind, vergrößern und jene parallel dazu verkleinern. In kleinen Kristalliten sind diese Bereiche von vornherein durch die Kristallitgrenzflächen begrenzt, so daß die maximale Polarisierung bei einer geringeren Feldstärke erreicht ist.

Randall machte seine Beobachtung an Nb-dotierten Proben, deren Korndurchmesser zwischen 200 nm und 2 μm lag [Ran98]. Die kritische Kristallitgröße für lamellenartige Domänenbildung war in allen Proben überschritten. Das gleiche gilt für die von Klee betrachteten Filme [Kle93]. In diesen Untersuchungen wurden also grundsätzlich gleichgeartete Systeme verglichen.

In dieser Arbeit wurden lediglich in undotierten, nachgetemperten Schichten lamellenförmige Domänen gefunden. Es weisen sie nur jene Kristallite auf, deren Durchmesser in der Größenordnung von 500 nm liegen. Im kolumnaren Gefüge direkt getemperter undotierter Schichten treten keine Domänen auf. Der Einfluß der Kristallitgröße wird also durch das Auftreten von Domänen überlagert.

Da die Schichten ab einer bestimmten Feldstärke nicht spannungsfest sind, ist es nicht möglich festzustellen, ob die Sättigungspolarisierung bei nachgetemperten Schichten letztendlich über der direkt getemperter Schichten liegt, wie es die Vergrößerung geeignet orientierter Domänen unter hohen Feldstärken nahelegen würde.

Verringert sich die angelegte Feldstärke, so sind größere Kristallite eher bestrebt, die Anzahl ihrer 90°-Domänen zu erhöhen, da Bereiche einheitlicher Polarisierung sich nicht im Zustand minimaler Energie befinden. Kleine Kristallite behalten ihre Orientierung bei. Daher besitzen die kolumnaren Gefüge eine vergleichsweise hohe remanente Polarisierung. Bei entgegengesetzter Feldstärke kommt es nicht zur Ausbildung von Domänen, sondern zum Umklappen der Polarisierungsrichtung um 180°.

Offenbar stellen die Kristallitgrößen der beiden hier untersuchten Gefügetypen gerade den Grenzfall dar, bei dem sich der Effekt der Kristallitgröße mit dem bereits im Zusammenhang mit der Koerzitivfeldstärke diskutierten Effekt der Vorzugsorientierung kolumnarer Kristallite überlagert.

Für neodym-dotierte Schichten ist dagegen eine Verringerung der remanenten und der maximalen Polarisierung mit abnehmender Kristallitgröße messbar: Die nachgetemperten Schichten mit Kristallitgrößen um 50 nm zeigen eine geringere Polarisierung als die direkt getemperten mit Kristallitgrößen über 200 nm (s. Tabelle 6.4.1).

6.4.6 Form der Hystereseschleife

Die im Falle einer Dotierung eingebrachten Punktdefekte führen zu starken, lokalen Feldern im Kristall. Diese können bei der Ausrichtung der Polarisationsvektoren dem äußeren Feld entgegenwirken. Auf diese Weise kommen die starke Neigung der Hystereseschleife und die geringere remanente Polarisation der neodymdotierten Schichten zustande.

Eine Neigung der Hysterese kann auch dann entstehen, wenn die Schichten nichtferroelektrische Lagen aufweisen [Arl95]. Aus diesem Grund ist die Neigung der Hystereseschleife bei der nachgetemperten, neodymdotierten Schicht stärker als die der direkt getemperten, neodymdotierten Schicht, da die nachgetemperte eine dickere, nichtferroelektrische Oxidschicht besitzt (s. Tabelle 6.4.1).

In den P-E-Diagrammen fast aller Schichtsysteme erkennt man eine Verschiebung der Hystereseschleife entlang der E-Achse. Sie verringert sich mit Erhöhung der angelegten Feldstärke. Üblicherweise wird diese Verschiebung durch die Anwesenheit interner Felder in der Probe erklärt, die durch lokale Inhomogenitäten wie Gitterfehlstellen oder Fremdatome entstehen [Kle93]. Infolge dessen wird auch die geringste Verschiebung bei direkt getemperten, undotierten Schichten auf nicht elektrodierten Metallsubstraten festgestellt, da sich in ihnen kaum Fremdatome befinden.

6.4.7 Dielektrizitätskonstante

Die geringen Werte der Dielektrizitätskonstanten ($223 < \epsilon < 563$) der verschiedenen PZT-Schichtsysteme auf Metallsubstraten im Vergleich zu den für Bulkkeramiken üblichen Werten ($1000 < \epsilon < 3000$ [Zha83]) sind in erster Linie auf Grenzflächeneffekte zurückzuführen.

Nach Gleichung 2.3.5. können in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht und den meßbaren Dielektrizitätskonstanten der Substrat-Schichtverbunde die tatsächlichen dielektrischen Eigenschaften der PZT-Schichten simuliert werden: NiCr_2O_4 ist ein schlechtes Dielektrikum mit $\epsilon=12$, die Dielektrizitätskonstante von NiO liegt zwischen 5 und 12, die von $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ zwischen 10 und 30 [Gme66]. Für die Grenzflächenschicht wird eine mittlere Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_1=12$ vorausgesetzt. Die Höhe der Grenzflächenschicht und der PZT-Beschichtung werden mit Hilfe der TEM-Aufnahmen aus Abschnitt 5.1 abgeschätzt. (s. Tabelle 6.4.2).

Bei der Simulation stellt sich heraus, daß als dielektrische Grenzschicht nur die kristalline Oxidschicht betrachtet und nicht der poröse Bereich hinzugezogen werden darf, da sonst keine sinnvollen Ergebnisse zu erzielen sind ($\epsilon_2 > 10000$). Offenbar besteht der poröse Bereich aus leitfähigem Material und fungiert direkt als Elektrode.

Unter der Voraussetzung, daß in direkt getemperten, undotierten Schichten auf ULSM-Elektroden die Dielektrizitätskonstante in einer ähnlichen Größenordnung wie in Schichten liegen muß, die direkt auf die Bleche aufgebracht werden, muß selbst über der Elektrode eine dünne, nicht ferroelektrische Grenzschicht angenommen werden (Tabelle 6.4.2). Sie liegt in der Größenordnung weniger Nanometer. Möglicherweise handelt es sich um $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$, welches durch Diffusion von Chrom aus dem Substratmaterial durch die Elektrode entstanden ist. Aufgrund der hohen Präparatdicke konnte die Schicht im TEM nicht gesehen werden. In nachgetemperten Schichten muß die Diffusion in einem höheren Umfang stattgefunden haben: Unter der Annahme einer ähnlich geringen Ausdehnung der Grenzschicht, analog der auf direkt getemper-

ten Schichten, bleibt die simulierte Dielektrizitätskonstante gering. Unklar bleibt, weshalb sich in nachgetemperten, undotierten PZT-Schichten auf elektrodierten Substraten selbst unter der Annahme einer relativ dicken Zwischenschicht (50 nm), eine verhältnismäßig geringe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_2(50\text{nm})=400$) ergibt.

Die qualitativen Relationen der Dielektrizitätskonstanten stimmen zwischen gemessenen und simulierten Werten auf allen Schichtsystemen überein, ausgenommen in nachgetemperten, undotierten Schichten (s. Tabelle 6.4.2).

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Korngröße steigt, wobei Korngrößen über 250 nm betrachtet werden ([Jin97], [Xu01]). Die Simulation ergibt eine höhere Dielektrizitätskonstante für nachgetemperte, undotierte PZT-Schichten gegenüber direkt getemperten Schichten. Dies zeigt, daß die höhere Kristallitgröße der nachgetemperten, undotierten Schichten deren dielektrischen Eigenschaften tatsächlich verbessert. Die resultierende Dielektrizitätskonstante des Substrat-Schichtverbundes ist jedoch aufgrund der für nachgetemperte Schichtsysteme dickeren Oxidschicht geringer.

In Übereinstimmung mit der Literatur steigt die Dielektrizitätskonstante in direkt getemperten Schichten bei Neodymdotierung an ([Tan92], [Gar99]). In den hier untersuchten Schichten kann dies auf die höhere Verdichtung und größere Kristallite zurückgeführt werden. In den zwischengetemperten Schichten werden durch die dickere Oxidschicht die Vorteile einer Neodymdotierung aufgehoben. Im übrigen sinkt in diesen Schichten die Dielektrizitätskonstante infolge der geringen Kristallitgröße.

Tabelle 6.4.2 Dielektrizitätskonstanten von PZT-Schichten auf Metallsubstraten und Abschätzung des Einflusses einer Grenzschicht mit $\epsilon_1=12$ in der Größenordnung der gemessenen Oxidschicht

	Dicke des PZT-Films in μm	Höhe der Grenzschicht in nm		simulierte Dielektrizitätskonstante: ϵ_2 PZT-Schicht nach Gleichung 2.3.5	ϵ gemessen
		poröser Bereich	Oxidschicht $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{NiO}$		
Nd-dotiert, direkt getempert	1,4	5	35	1030	336
Nd-dotiert, nachgetempert	2	30	75	670	225
undotiert, direkt getempert	2	5	75	725	280
Undotiert, nachgetempert	2	30	75	880	243
		ULSM/PZT			
auf ULSM, direkt getempert	2		10	730	563
auf ULSM, nachgetempert	2		10	245	223

7 Zusammenfassung

PZT ist eine weitverbreitete Funktionskeramik mit ferroelektrischen Eigenschaften. In Form von Dünnschichten auf flexiblen Metallsubstraten können sie unterschiedlichste Anwendungen, z.B. als Mikroaktuatoren, Dehnmeßstreifen, Tastschalter oder Druckwalzen finden. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Korrelation des Gefüges und des Phasenbestandes von $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Dünnschichten auf elektrodierten und unelektrodierten Blechen mit den ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften.

Als Substrate wurden flexible, großflächige Bleche der kommerziell erhältlichen Chrom-Nickel-Legierung Hastelloy verwendet. Die PZT-Schichten und die Elektrodiierung wurden im Sol-Gel-Prozeß aufgebracht. Die Elektrodiierung bestand aus einer unterstöchiometrischen $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ULSM) –Schicht und sollte die Diffusion von Elementen aus dem Blech in die PZT-Schicht unterbinden. Die Gefüge wurden mittels verschiedener Temperaturbehandlungen und dem gezielten Einbringen einer Neodymdotierung variiert.

Erstmals wurden an PZT die während der Sinterung von Sol-Gel-Beschichtungen auftretenden Fluktuationen in der chemischen Zusammensetzung auf Nanometerskala mit dem Gefüge und dem Phasenbestand in Verbindung gebracht. Langreichweitige Zr:Ti-Fluktuationen entstehen vorrangig während der Kristallisation der Pyrochlorphase. Während der nachfolgenden Perowskitkristallisation wachsen die Kristalle über die entmischten Bereiche hinweg, so daß Schwankungen im Zr:Ti-Verhältnis innerhalb der Kristallite erhalten bleiben. Es wurde ein Modell entwickelt, das die auftretenden Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis und den Gefügebau miteinander korreliert. Die Fluktuationen im Zr:Ti-Verhältnis haben infolge der starken Spannungen innerhalb der Schicht nur geringe Auswirkungen auf den Verzerrungsgrad der Kristallite und die Zugehörigkeit zur rhomboedrischen oder tetragonalen Perowskitphase.

Die höhere Wärmeausdehnung der Metallsubstrate gegenüber der PZT-Beschichtung während der Temperung führt nach dem Abkühlen zu starken Druckspannungen innerhalb der PZT-Schicht. Dies hat eine verstärkte (001)-Orientierung der Kristallite senkrecht zur Oberfläche zur Folge und eine Ausweitung der tetragonalen Verzerrung in den zirkoniumreicheren Bereich über die morphotrope Phasengrenze hinaus.

Durch die Porosität werden die Spannungen teilweise ausgeglichen. Die Poren entstehen während der Verbrennung der organischen Komponenten, sowie durch das Wachstum der Perowskitphase. Aufgrund der höheren Dichte der Perowskitphase gegenüber der Pyrochlorphase bilden sich zwischen den Dendritenarmen der Perowskitkristalle Poren.

Die Oxidschicht zwischen Metallsubstrat und PZT-Schicht, bestehend aus kristallinem NiO und NiCr_2O_4 , ist ein nicht-ferroelektrisches Dielektrikum, welches die resultierende Dielektrizitätskonstante des Substrat-Schichtverbundes stark herabsetzen kann. In nachgetemperten Schichten kommt es zusätzlich zu einer Diffusion von Chrom aus dem Hastelloysubstrat in die PZT-Schicht und zur Bildung von $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$ an der Grenzfläche, so daß die dielektrischen Eigenschaften weiter verringert werden.

Durch die kristalline Nickeloxidschicht auf dem Hastelloysubstrat wird in substratnahen Bereichen in die PZT-Kristallite eine (111)-Orientierung induziert. Infolge des höheren Anteils tetragonal verzerrter Kristallite ist jedoch eine (001)-Vorzugsorientierung senkrecht zur Oberfläche erwünscht.

Die Kristallisation in dotierten und undotierten Schichten ist heterogen und erfolgt bevorzugt an den Grenz- und Oberflächen sowie an den Porenrändern im Innern der Schichten.

Durch die Nd-Dotierung wird das Maximum der Keimbildungsrate zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, so daß es bereits bei 525°C zu einer Kristallisation in die Perowskitphase kommt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist gegenüber undotierten Schichten geringer. Aus der hohen Keimbildungsrate und der geringeren Wachstumsgeschwindigkeit entwickelt sich bei 525°C zwischen- und 600°C nachgetemperten Schichten ein nanokristallines Gefüge mit einer mittleren Kristallitgröße von 30 nm. In direkt bei 600°C getemperten Schichten beträgt der mittlere Kristallitdurchmesser 300 nm.

Beim Übergang in den ferroelektrischen Zustand ist das Ausmaß der Gitterverzerrung unabhängig von der Kristallitgröße und dem lokalen Zr:Ti-Verhältnis und generell geringer als für undotierte Schichten.

Eine Erhöhung der Kristallitgröße in den PZT-Schichten durch die Anwendung geeigneter Temperprogramme konnte die dielektrischen Eigenschaften verbessern, wenn gleichzeitig das Wachstum der Oxidschicht zwischen Metallsubstrat und PZT-Schicht begrenzt wurde. Dies ist für neodymdotierte, direkt getemperte Schichten gelungen.

Durch Aufbringen einer ULSM-Elektrode gelang es, die (001)-Orientierung in undotierten Schichten zu verbessern und sehr schmale P-E-Hysteresekurven zu erhalten. Die Vorzugsorientierung der Polarisationsrichtung der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche verbessert nachhaltig die ferroelektrischen Eigenschaften. Der negative Effekt einer (111)-Orientierung durch epitaktisches Aufwachsen der PZT-Kristalle auf die kristalline Nickeloxidschicht auf dem Hastelloysubstrat im substratnahen Bereich wurde so verhindert.

Durch die Diffusion von Lanthanionen aus der Elektrode in die PZT-Schicht bei nachgetemperten Schichten erfolgt eine La-Dotierung, vergleichbar mit der Nd-Dotierung. Die Lanthanionen wirken als Dotierung mit Donatoren und beeinflussen die ferroelektrischen Eigenschaften dahingehend, daß es zu geringeren Polarisierungen vergleichbar denen in neodymdotierten Schichten kommt.

Für die Erzielung optimaler ferro- und piezoelektrischer Eigenschaften ist deshalb eine direkte Temperung der Schichten bei 600°C geeigneter. Das Wachstum isolierender Grenzflächenschichten zwischen Elektrode und PZT-Schicht wird dabei begrenzt.

8 Literaturverzeichnis

- [Ale97] H. Alexander: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Stuttgart: Teubner-Studienbücher: Angewandte Physik, 1997, ISBN 3-519-03221-X
- [Ama94] K. Amanuma, T. Hase, Y. Miyasaka: Crystallization behavior of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films and the polarization switching effect on film microstructure, *Appl. Phys. Lett.* 65 (24), pp. 3140-3142, 1994
- [Arl85] G. Arlt, D. Hennings, G. de With: Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 58 #84, 1985, pp. 1619-1625
- [Arl90a] G. Arlt: Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief, *Journal of Materials Science* 25, 1990, pp. 2655-2666
- [Arl90b] G. Arlt: The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 104, 1990, pp. 217-227
- [Arl95] G. Arlt: The Influence of the Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics, *Boletin de la Sociedad espanola de Ceramica y Vidrio*, 34, [5-6], 1995, pp. 267-271
- [Avr39] M. Avrami: Kinetics of Phase Change II, *J. Chem. Phys.* 7, 1937, pp.212-224
- [Avr40] M. Avrami: Kinetics of Phase Change II, *J. Chem. Phys.* 8, 1940, pp.212-224
- [Ban87] H. Banno: Effect of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic, and Electromechanical Properties of Dielectric Ceramics – A Theoretical Approach, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66, 1987, pp. 1332-37
- [Ben03] A. Bencan, G. Drazic, M. Hrovat, J. Holc, M. Kosec: Electrical properties and chemical compatibility of PZT thick film on Ni substrates, *Journal of Materials Science* (2003), 38(18) pp. 3769-3774
- [Bri90] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer: *Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic press, Inc. 1990
- [Bro95a] K. Brooks, D. Damjanovic, A. Kholkin, I. Reaney, N. Setter: PZT Films for Micropumps, *Integrated Ferroelectrics*, 1995, Vol. 8, pp.13-23
- [Bro96] K. G. Brooks, M. Kohli, D. V. Taylor, T. Maeder, I. Reaney, A. Kholkin, P. Murali, N. Setter: Sol-Gel Deposition of PZT Thin Films on Ceramic ZrO_2 Substrates, *Proceedings of the tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics ISAF Vol. 2*, 1996, pp.611-614
- [Bur94] L. A. Bursil, K. G. Brooks: Crystallization of Sol-Gel derived lead-zirconate-titanate thin films in argon and oxygen atmospheres, *J. Appl. Phys.*, Vol 75, No. 9, 1994, pp. 4501-4509
- [Cal00] G. Calvarin, A. M. Huntz, R. Molins: Oxidation mechanism of Ni-20Cr thin strips and effect of a mechanical loading, *Materials at High Temperatures* 17 (2), 2000, pp.257-264
- [Can80] R. W. Canon, W. H. Rhodes, A. H. Heuer: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63, 1980, pp. 46-53

- [Cao95] W. Cao, C. A. Randall: Grain Size and Domainsize Relation in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials, *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 57, No. 10 1996, pp. 1499-1505
- [Car91] Atlav H. Carim, Bruce A. Tuttle, Daniel H. Doughty, Sheri L. Martinez: Microstructure of Solution – Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [6], 1991, pp. 1455-58
- [Cha92] Jing-Fang Chang, Chi Kong Kwok, Seshu B. Desu: Transmission Electron Microscopy Study of MOD PLZT and PNZT Thin Films, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 243*, 1992, pp. 269-274
- [Cha94] Jhing-Fang Chang, Seshu B. Desu: Effects of Dopants in PZT Films, *J. Mater. Res.*, Vol. 9, No. 4, 1994, pp. 955-969
- [Cie90] J. von Cieminski, C. Kleint, H. Beige, R. Höche: Effects of Internal Mechanical Stress on the electromechanical Properties of Ferroelectric Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 109, 1990, pp. 95-100
- [Cor05] M. C. Cordero-Cabrera, R. V. Kumar, W. J. Cheng: Comparative Study of Transport Properties Relevant to a Textured Sol-Gel PZT Coating on Ni Substrate, *Ionics* 11 (2005), pp.46-53
- [CRC94] James F. Shackelford, William Alexander, Jun S. Park: *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 2nd edition, CRC Press, 1994
- [Cze96] D. Czekaj, Z. Surowiak, V. P. Dudkevich, A. A. Bakirov: Preparation and Properties of the ferroelectric thin PZT films, *SPIE Vol. 2780*, 0-8194-2166-9/96, p. 230-234
- [Dai94] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland: The spontaneous relaxor to normal Ferroelectric transformation in La-modified lead zirconate titanate, *Philosophical Magazine B*, 70, 1, 1994, pp. 33-48
- [Dam01] D. Damjanovic: Piezoelectric Properties of Perovskite Ferroelectrics: Unsolved Problems and Future Research, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2001, 26, pp. 99-106
- [Dan91] S. S. Dana, K. F. Etzold, J. Clabes: Crystallization of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* 69 (8), 1991, pp.4398-4403
- [Deb99] N. Deb, S. D. Baruah, N. Sen Sarma, N. Dass: Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics of barium(II)bis(oxalato)barium(II)dihydrate and lead(II)bis(oxalato)lead(II)monohydrate, *Thermochimica Acta* (1999), 329(2), pp. 129-139
- [Des94] S. B. Desu: Stress Induces Modifications in Ferroelectric Films, *phys. Stat. Sol. (a)* 141, 1994, pp. 119-133
- [Fus67] S. Fushimi, Ikeda, T. : Phase Equilibrium in the System PbO-TiO₂-ZrO₂, *J. of the American Ceramic society*, 50 [3], 1967 pp. 129-32
- [Gar99] Ajai Garg, T. C. Goel: Mechanical and electrical properties of PZT ceramics (Zr:Ti = 0,40 : 0,60) related to Nd³⁺ Addition, *Materials Science and Engineering B60*, 1999, pp.128-32
- [Gme66] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße, 1966
- [Gri91] E. M. Griswold, M. Sayer, D. T. Amm, I. D. Calder: The Influence of niobium-doping on lead zirconate titanate thin films, *Can. J. Phys.* Vol 69, 1991, pp.260-264.
- [Gri95a] E. M. Griswold, L. Weaver, L. D. Calder, M. Sayer: Rapid Thermal Processing and Crystallization Kinetics in Lead Zirconate Titanate (PZT) Films, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 361*, 1995, pp. 389-394

- [Gri95b] Ellen M. Griswold, L. Weaver, M. Sayer, I. D. Calder: Phase transformation in rapid thermal processed lead zirconate titanate, *J. Mater. Res.*, Vol. 10 No. 12, 1995, pp. 3149-59
- [Gup98] Surya M. Gupta, Jie-Fang Li, Dwight Viehland: Coexistence of Relaxor and Normal Ferroelectric Phases in Morphotropic Phase Boundary Compositions of Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [3] , 1998, pp. 557-64
- [Ham98] Marianne Hammer, Michael J. Hoffmann: Detailed X-ray Diffraction Analysis and Correlation of Microstructural and Electromechanical Properties of La-doped PZT Ceramics, *Journal of Electroceramics* 2:2, 1998, pp.75-84
- [Har71] G. H. Haertling, C. E. Land: Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 54, No. 1, 1971, pp. 1-11
- [Hec95] J. Hector, N. Floquet, J. C. Niepce, P. Gaucher, J. P. Ganne: Texture, structure and domain microstructure of ferroelectric PZT thin films, *Microelectronic Engineering* 29, 1995, pp. 285-288
- [Her99] D. Herbristrit, A. Weber, E. Ivers-Tiffée: Proceedings of the 6th Int. Symp. On SOFC, S.Singhal (ed.), The Electrochemical Society, 1999, pp. 972-980,
- [Hey70] W. Heywang: Zusammenhänge zwischen Gefüge und elektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Werkstoffe, *Ber. Dt. Keram. Ges.* 47, 1970, H. 10, pp. 674-9
- [Hir93] A. Hirt, R. Weiß: Printing with Ferroelectric Material, 9th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies/Japan Hardcopy, 1993
- [Hol73] Robert L. Holman, Richard M. Fulrath: Intrinsic nonstoichiometry in the lead zirconate – lead titanate system determined by Knudsen effusion, *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 12, December 1973, pp. 5227-36
- [Gre90] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*, VCH, 1990, ISBN 3-527-26169-9
- [Hu93] H. Hu, C. J. Peng, S. B. Krupanidhi: Effect of heating rate on the crystallization behaviour of amorphous PZT thin films, *Thin Solid Films* 223, 1993, pp. 327-333
- [Huf92] M. Huffman, J. P. Goral, M. M. Al-Jassim, C. Echer: Structural and chemical composition investigations of thin lead zirconate titanate films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (4), pp. 1584-1591, 1992
- [Imp98] S. A. Impey, Z. Huang, A. Patel, R. Beanland, N. M. Shorrocks, R. Watton, R. W. Whatmore: Microstructural characterization of sol-gel lead-zirconate-titanate thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 4, 1998, pp. 2202-2208
- [Jaf71] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe. *Piezoelectroc Ceramics*, Academic Press, New York, 1971
- [Jin97] B. M. Jin, J. Kim, S. C. Kim: Effects of grain size on the electrical properties of PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O₃ cermics, *Appl. Phys. A* 65, 1997, pp. 53-56
- [Jin05] Y. Jing, J. Luo, P. Huang, L. Qin: U-Type Piezoelectric Thin-Film Micruactor for Hard Disk Drives, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 41, No. 11 (2005), pp. 4309-4314
- [Kag95] Kazuyuki Kagegawa, Osamu Matsunaga, Tamani Kato, Yoshinori Sasaki: Compositional Change and Compositional Fluctuation in Pb(Zr,Ti)O₃ Containing Excess PbO, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [4], pp. 1071-75, 1995

- [Kim94] Chang Jung Kim, Dae Sung Yoon, Joon Sung Lee, Chaum Gi Choi, Wong Jong Lee, Kwangsoo No: Electrical characteristics of (100), (111), and randomly aligned lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* 76, (11), 1994, pp.7478-7482
- [Kim97] Chang Jung Kim, Dae Sung Yoon, Joon Sung Lee, Chaun, Gi Choi, Kwanwsoo No: A study on the microstructure of preferred orientation of lead zirconae titanate (PZT) thin film, *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 4, 1997, pp.1043-1047
- [Kin76] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, Wiley-Interscience Publication, 1976
- [Kit46] C. Kittel: *Ferroelektric Domain Wall Thermodynamics*, *Phys. Rev.* , 70, 1946, pp. 965
- [Kit96] Charles Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, 11. Auflage, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1996
- [Kle83] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, VEB-Verlag Technik, Berlin, 1983
- [Kle92] M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, W.Brand, H. von Hal: Processing and Electrical Properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0,2 - 0,75$) films: Comparison of metallo – organic decomposition and sol – gel processes, *J. Appl. Phys.* 72 (4), 1992, pp. 1566-76
- [Kle93] M. Klee, A. de Vieirman, P. van de Weijer, U. Macens, H. van Hal: Analytical Study of the Growth of Polycrystalline Titanate Thin Films, *Philips Journal of Research*, Vol.47, Nos. 3-5, 1993, pp. 263-284
- [Kli95] Radosveta D. Klissurska, Keith G. Brooks, Ian M. Reaney, Czezlaw Pawlacyk, Marija Kotic, Nava Setter: Effekt of Nb Doping on the Microstructure of Sol – Gel – Derived PZT – Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [6], 1995, pp. 1513-20
- [Koi98] M. Koinuma, H. Ohmura, Y. Fujioka, Y. Matsumoto, S. Yamada: Preparation of PZT Thin Films on Stainless Srteel Using Electrochemical Reduction, *Journal of Solid State Chemistry* 136, 1998, pp.293-297
- [Kri74] Harald Krischner: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1974
- [Kwo92] C. K, Kwok, S. B. Desu: Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films, *Appl. Phys. Lett.* 60 (12), 23 March 1992, pp.1430-1432
- [Kwo93] C. K, Kwok, S. B. Desu: Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process, *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 2, Feb 1993, pp.339-344
- [Kwo94] Chi Kong Kwok, Seshu B. Desu: Formation kinetics of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ thin films, *J. Mater. Res.* Vol.9, No. 7, 1994, pp.1728-1733
- [LeC75] A. D. LeClaire in H. Eyring, D. Henderson, W. Jost: *Physical chemistry: An Advanced Treatise*, Vol. 10 Academic Press, New York, 1970, pp. 261
- [Lef96] M. J. Lefevre, J. S. Speck, R. W. Schwarz, D. Dimos, S. J. Lockwood: Microstructural development in sol-gel derived lead zirconate titanate thin films: The role of precursor stoichiometry and processing environment, *J. Mater. Res.*, Vol. 11, No. 8, 1996, pp. 2076-2084
- [Lev98] C. G. Levi: Metastability and Microstructure Evolution in the Synthesis of Inorganics from Precursors, *Acta mater.* Vol. 46, No. 3, 1998 pp. 787-800

- [Li01] K. Li, K. Lee, H. L. Chan, C. Choy: Thick PZT-Films Deposited on Stainless Steel Substrates Coated with Barrier Layers, *Ferroelectrics*, Vol. 252, 2001, pp. 249-255
- [Luc85] P. G. Lucuta, V. Theodorescu, F. Vasiliu: SEM, SAED, and TEM Investigations of Domain Structure in PZT Ceramics at Morphotropic Phase Boundary, *Appl. Phys. A*, 37, 1985, pp. 237-242
- [Luc89] Petru Grigorie Lucuta: Ferroelectric-Domain Structure in Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [6], 1989, pp. 933-37
- [Mad97] L. D. Madsen, E. M. Griswold, L. Weaver: Domain structures in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ and PbTiO_3 thin films, *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 10, 1997, pp.2612-2616
- [Maj01] S. B. Majumder, B. Roy, R. S. Katyar, S.B.Kupranidhi: Effect of Neodymium (Nd) doping on the dielectric and ferroelectric characteristics of sol-gel derived lead zirconate titanate (53/47) thin films, *Journa of Applied Physics*, Volume 90, Number 6, 2001, pp. 2975-2984
- [Maj95] S. B. Majumder, D. C. Agrawal, Y. N. Mohapatra, V. N. Kulkarni: Perovskite Phase Formation in Sol-Gel Derived $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 9, 1995, pp. 271-284
- [Mal92] R. Sh. Malkovich, E. A. Skoyatina, V. P. Usacheva, T. A. Shaplygina: Diffusion of silver in lead zirconate-titanate, *Sov. Phys. Solid State* 34 (6), 1992, pp. 1048-1049
- [Man95] S. A. Mansour, G. L. Liedl, R.W. Vest: Microstructural Developements and Dielectric Properties of Rapid Thermally Processed PZT Thin Films Derived by Metallo-organic Decomposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [6], 1995, pp. 1617-23
- [Mei97] Jürgen Meinhardt: Entmischung, Nanokristallisation und Quasikristallbildung in Zr-Basis-Gläsern, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr.475*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1997
- [Men88] Dietmar Mende, Günter Simon: *Physik Gleichungen und Tabellen*, 10. Auflage,VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1988
- [Mer94] S. Merklein: Herstellung von ferroelektrischen Dünnschichten im System Blei-Zirkonat-Titanat über metallorganische Vorstufen, Dissertation zu Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius – Maximilians – Universität Würzburg, 1994
- [Mer98] R. Merkle, H. Bertagnolli: Investigation of the Crystallization of Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate with X – Ray Diffraction and Differential Thermal Analysis, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, No. 8, 1998, pp. 1023-31
- [Miy94] K. Miyazawa et al: Microstructural analysis of the interface between sol-gel derived thin films and metal/ceramic substrates, *Advanced Materials '93, III/B*, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Volume 16B, 1994, pp. 1233-1236
- [Miy98] Kunichi Miyazawa, Kunio Ito, Joachim Mayer, Manfred Rühle: Structure of Duplex Multilayer $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ Films Prepared by Sol-Gel Processing, *J. Am. Ceramic Society*, 81, [9], 1998, pp. 2333-2341
- [Mod94] A. R. Modak, S. K. Dey: Transmission Electron Microscopy Observations of Sol-Gel-derived Ferroelectric PbZrO_3 - PbTiO_3 Thin Films with Excess PbO , *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 5, 1994 pp. 321-331
- [Mur01] P. Muralt, S. Hiboux, C. Mueller, T. Maeder, L. Sagalowicz, T. Egami, N. Setter: Excess lead in the perovskite lattice of PZT thin films made by in-situ reactive sputtering, *Integrated Ferroelectrics* (2001), 36(1-4), pp. 53-62

- [Noh00] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross: Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, *Phys. Rev. B*, Vol. 63, pp. 014103-1-014103-9
- [Nor03] G. J. Norga, F. Vasiliu, L. Fe, D. J. Wouters, O. Van der Biest: Role of fluorite phase formation in the texture selection of sol-gel-prepared $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ films on Pt electrode layers, *Journal of Materials Research* (2003), 18(5), pp. 1232-1238
- [Oh00] S. Hoon Oh, Hyun M. Janq: Two-dimensional thermodynamic theory of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films, *Physical Review B*, Volume 62, Number 22, 2000, pp. 14757-14765
- [Oh99] S. Hoon Oh, Hyun M. Jang: Thermodynamic Analysis of the $F_{R(LT)}-F_{R(HAT)}$ Transition in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ System under a Hydrostatic Pressure, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [1], 1999, pp. 233-236
- [Oma75] M. A. Omar: *Elementary Solid State Physics*, Addison Wesley Publishing Company, 1975
- [Ouc66] H. Ouchi, M. Nishida, S. Hayakawa: Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ Ceramics Modified with Certain Additives, *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 49, No. 11, 1966, pp. 577-582
- [Pli88] M. Plisarski: The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Solutions from the Morphotropy Region, *Ferroelectrics*, Vol. 81, 1988, pp. 297-300
- [Pli89] M. Plisarski: Morphotropy Region under High Hydrostatic Pressure in PZT-Systems, *Ferroelectrics*, Vol. 94, 1989, pp. 215-220
- [Qin01] Hongxia Qin, Jinsong Zhu, Zhiqiang Jin, Yening Wang: PZT Thin Films with Preferred-Orientation Induced by External Stress, *Ferroelectrics*, Vol. 252, 2001, pp. 337-344
- [Ran87] C. A. Randall, D. J. Barber, R. W. Whatmore: Ferroelectric domain configuration in a modified PZT ceramic, *Journal of Materials Science*, 22, 1987, 923-931
- [Ran98] Clive A. Randall, Namchun Kim, John-Paul Kucera, Wenwu Cao, Thomas R. Shrout: Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine – Grained Morphotropic – Phase – Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81,[3], 1998, pp. 677-88
- [Rea94a] I. Reaney, K. Brooks, R. Klissurska, C. Pawlacyk, N. Setter: Use of Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Rapid Thermally Annealed, Solution-Gel, Lead Zirconate Titanate Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [5], 1994 pp. , 1209-16
- [Rea95] Ian M. Reaney: TEM Observations of Domains in ferroelectroc and nonferroelectric Perowskites, *Ferroelectrics*, 1995, Vol. 172, pp. 115-125
- [Rea98] Ian M. Reaney, David V. Taylor, Keith G. Brooks: Ferroelectric PZT Thin Films by Sol-Gel Deposition, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 1998, pp. 813-820
- [Rei67] Ludwig Reimer: *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1967
- [Ric97] J. Ricotea, E. Snoeck, R. Coratger, L. Prado: Microstructural Studies of Sol-Gel- processed Sm-modified Lead Titanate Thin Films, *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 59, No. 2, 1997, pp. 151-157
- [Rom98] A. E. Romanov, M. J. Lefevre, J. S. Speck, W. Pompe, S. K. Streiffer, C. M. Foster: Domain pattern formation in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. II. Interfacial defects and energetics, *Journal of Applied Physics*, Volume 83, Number 5, 1998, pp. 2754-2765
- [Rou00] J. L. Routbort, K. C. Goretta, R. E. Cook, J. Wolfenstine: Deformation of perovskite electronic ceramics – a review, *Solid State Ionics* 129, 2000, pp. 53-62

- [Sae97] K. Saegusa: Preparation and Electrical Properties of Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Glass-Ceramic Thin Films on Metal Foil Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36, 1997, pp. 6888-6893
- [Sch 68] Horst Scholze: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1968
- [Sch88] George W. Scherer: Aging and Drying of Gels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, 1988, pp.77-92
- [Sed92] M. Sedlar, M. Pospisilova, V. Matejec: Preparations of Piezoelectric Ceramic Layers on Glass and Metallic Substrates, *Sklar A Keramik*, 42, 1992, pp. 263-266
- [Sei96] S. Seifert, S. Merklein, S. Wahl, D. Sporn: Dielectric Properties of PZT Thin Films Derived by a Chemical Solution-Deposition Process on Steel Substrates, *ISAF Tagungsbericht 1996*
- [Sha99] S. R. Shannigrahi, R. N. P. Choundhary, H. N. Acharya, T. P. Sinha: Structural, electrical and piezoelectric properties of rare-earth doped PZT ceramics, *Indien Journal of Pure & Applied Physics*, Vol.37, 1999, pp. 359-362
- [Spo95] D. Sporn et al: Sol-gel processing of perovskite thin films, *Microelectronic Engineering* 29, 1995, pp161-168
- [Stä71] K. Stärk: Piezokeramische Werkstoffe, *Handbuch der Keramik*, Verlag Schmid GmbH, 1971, pp.1-6
- [Ste88] S. Steeb et al: Physikalische Analytik: Spektroskopie u. Beugung von Strahlarten zur Analyse von festen, flüssigen u. gasförmigen Substanzen, *Expert-Verlag*, 1988, ISBN 3-8169-0163-8
- [Str93] A. Strecker, U. Salzberger, J. Mayer: Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy: Reliable Method for Cross-Sections and Brittle Materials, *Prakt. Metallogr.* 30, 1993, pp. 482-95
- [Str98] S. K. Streiffer, C. B. Parker, A. E. Romanov, M. J. Lefevre, L. Zhao, J. S. Speck, W. Pompe, C. M. Forster, G. R. Bai: Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. I. Geometry and experiments, *Journal of Applied Physics*, Volume 83, Number 5, 1998, p.2742-2753
- [Sum98] K. Sumi, H. Kqiu, H. Kamei, S. Moriya, M. Hashimoto: Thickness dependence of structural and ferroelectric properties of sol-gel $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,56}\text{Ti}_{0,44})_{0,9}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}\text{O}_3$ films, *Thin Solid Films* 330, 1998, pp. 183-189
- [Sur94] Z. Surowiak, D. Czekaj, V. P. Dudkevich, A. A. Bakirov, I. M. Sem, E. V. Sviridov: Peculiarities of the switching process in polycrystalline thin ferroelectric films of PZT type, *Thin Solid Films*, Vol. 245, 1994, pp.157-163
- [Tak88] Ryoichi Takayama, Yoshihiro Tomita: Preparation of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties, *J. Appl. Phys* 65 (4), 1988, pp. 1666-1670
- [Tan92] R. P. Tandon, Ved Singh, N. Narayana Swami: Dielectric and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics containing neodymium ions, *Journal of Materials Science Letters* 11 1992, pp. 327-29

- [Tan97] Q. Tan, J.-F. Li, D. Viehland: Ferroelectric behaviours dominated by mobile and quenched impurities in modified lead zirconate titanate ceramics, *Philosophical Magazine B*, Vol. 76, No. 1, 1997, pp. 59-74
- [Toh91] Noboru Tohge, Satoshi Takahashi, Tsutomu Minami: Preparation of PbZrO_3 Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel-Process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [1], 1991, pp. 67-71
- [Tut99] Bruce Tuttle, Thomas Headley, Celeste Drewien, Joseph Michael, James Voigt, Terry Garino: Comparison of Ferroelectric Domain Assemblages in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films and Bulk Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 221, 1999, pp. 209-218
- [Wah98] Stephan Wahl: Gefügeentwicklung von ferroelektrischen Dünnschichten im System Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) aus metallorganischen Vorstufen, Dissertation zu Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius – Maximilians – Universität Würzburg, 1998
- [Wer93] W. Wersing: *Ferroelectric Devices, Ferroelectric Ceramics*, Monte Verita, Birkhäuser Verlag Basel, 1993
- [Will94] Angus Wilkinson, James S. Speck, Anthony K. Cheetham, Srinivasan Natarajan, John Meurig Thomas: In Situ X-Ray Diffraction Study of Crystallization Kinetics in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT, $x=0.0, 0.55, 1.0$), *Chem. Mater.* 6, 1994, pp. 750-754
- [Xu01] F. Xu, S. Troiler-McKinstry, W. Ren, Boamin Xu, Z. L. Xie, K. J. Hemker: Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films, *Journal of Applied Physics*, Volume 89, Number 2, 2001, pp. 1336-1348
- [Zha83] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, W. A. Schulze: Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4,2 to 300 K, *Journal of Materials Science* 18, 1983, p. 968-972.
- [Zhi59] V. A. Zhirnov: Contribution to the Theory of Domain Walls in Ferroelectrics, *Sov. Phys. –JETP* 35, [8], 1959, pp. 822-825
- [Zou01] Q. Zou, H. E. Ruda, B. G. Yacobi: Improved dielectric properties of lead zirconate titanate thin films deposited on metal foils with LaNiO_3 buffer layers, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 9, 2001, pp. 1282-1284
- [Zou97] L. Zou, M. Sayer, C. K. Jen: Sol-Gel Fabricated Thick Piezoelectric Ultrasonic Transducers for Potential Applications in Industrial Material Processes, 1997 IEEE Ultrasonic Symposium, pp. 1007-1011

9 Anhang

9.1 Absorption von Röntgenstrahlen in Schichtsystemen

Soll für Oberflächen- und Grenzflächenphasen einer Beschichtung die Abhängigkeit der Intensitäten vom Einfallswinkel berechnet werden, wird in einem Modellsystem von zwei klar abgegrenzten Schichten der Dicken d_o und d_u mit linearen Schwächungskoeffizienten μ_u und μ_o auf einem unendlich dicken und lateral unbegrenzten Substrat mit linearem Schwächungskoeffizienten μ_s ausgegangen.

Intensität nach Durchquerung der Oberflächenschicht:
$$I_o = I_0 F_o \cdot e^{-\mu_o \frac{d_o}{\sin \alpha}}$$

Intensität nach Durchquerung der Grenzflächenschicht:
$$I_u = I_0 F_u \cdot e^{-\mu_u \frac{d_u}{\sin \alpha}} \cdot e^{-\mu_o \frac{d_o}{\sin \alpha}}$$

Intensität im Substrat in der Tiefe t :
$$I_s = I_0 F_s \cdot e^{-\mu_s \frac{t}{\sin \alpha}} \cdot e^{-\mu_u \frac{d_u}{\sin \alpha}} \cdot e^{-\mu_o \frac{d_o}{\sin \alpha}}$$

Dem unterschiedlichen Streuvermögen der beteiligten Materialien wird mit den Vorfaktoren F_i Rechnung getragen. Die Streuwinkel θ_i , unter denen nach der Braggbedingung konstruktive Interferenz stattfindet, müssen berücksichtigt werden, da die gestreuten Röntgenstrahlen entsprechend verschiedene Wegstrecken durch die unterschiedlichen Materialien zurücklegen.

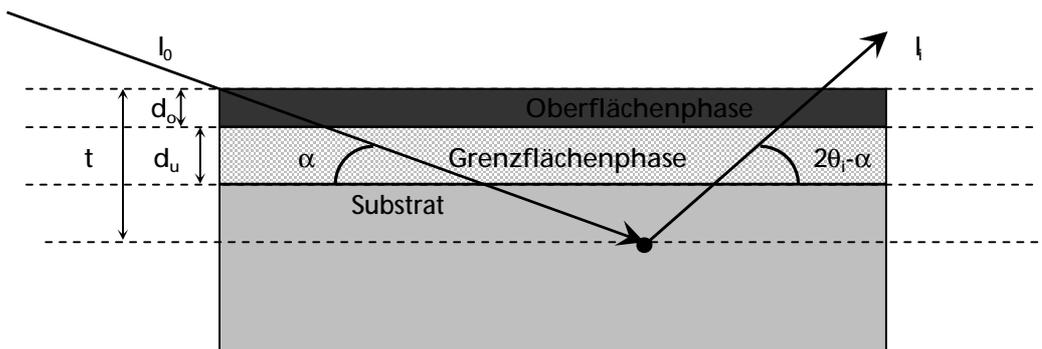


Abbildung 9.1.1 Schematischer Aufbau des Schichtsystems aus zwei verschiedenen kristallinen Phasen auf einem Substrat unendlicher Dicke

Die resultierenden Intensitäten müssen entlang des Einfallsweges bis zum Streueignisses aufintegriert werden. Das Ergebnis entspricht der detektierbaren Intensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α und dem Abnahmewinkel $2\theta_i - \alpha$. Mit der Vereinfachung $x_i = \frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \alpha)}$ ergibt sich Gleichung 9.1.1 für das Intensitätsverhältnis von Grenzflächenschicht I_u zur Oberflächenschicht I_o .

In Abbildung 9.1.2 sind für gleiche lineare Schwächungskoeffizienten und willkürlich gewählte Streuvorfaktoren die Intensitätsverhältnisse zwischen Oberflächen- und Grenzflächenphasen einer geringeren Schichtdicke und der Hauptphase des Schichtsystems für unterschiedlicher Schichtdicken dargestellt. Der fiktive Abnahmewinkel beträgt $2\theta=30^\circ$.

Prinzipiell kann nicht von gleichen Schwächungskoeffizienten für Haupt- und Nebenphase ausgegangen werden. Die Unterschiede machen sich jedoch nur im quantitativen Verlauf der Intensitätsverhältnisse bemerkbar. Es läßt sich in jedem Fall beurteilen, ob es sich um eine grenz- oder oberflächennahe Phase handelt.

$$\frac{I_u}{I_o} = \frac{\frac{F_u I_o}{\mu_u \xi_u} \cdot e^{-\mu_o \xi_u d_o} \cdot (1 - e^{-\mu_u \xi_u d_u})}{\frac{F_o I_o}{\mu_o \xi_o} \cdot (1 - e^{-\mu_o \xi_o d_o})} = \frac{\mu_o \xi_o F_u \cdot e^{-\mu_o \xi_u d_o} \cdot (1 - e^{-\mu_u \xi_u d_u})}{\mu_u \xi_u F_o \cdot (1 - e^{-\mu_o \xi_o d_o})} \quad \text{Gleichung 9.1.1}$$

Sind die auftretenden Phasen in den Beschichtungen homogen verteilt, kann die Oberflächenintensität I_o einer Beschichtung der Dicke d auch direkt mit dem Substratsignal I_s in Beziehung gesetzt werden.

$$\frac{I_o}{I_s}(d) = \frac{\frac{F_o I_o}{\mu_o \xi_o} \cdot (1 - e^{-\mu_o \xi_o d})}{\frac{F_s I_o}{\mu_s \xi_s} \cdot e^{-\xi_s \mu_o d}} = \frac{F_o \mu_s \xi_s}{F_s \mu_o \xi_o} \cdot (e^{\xi_s \mu_o d} - e^{-\mu_o (\xi_o - \xi_s) d}) \quad \text{Gleichung 9.1.2}$$

Die in Abbildung 9.1.2 dargestellten Absorptionssimulationen können mit einem einheitlichen linearen Schwächungskoeffizienten für das Substrat und die Beschichtung von $\mu=0,1 \mu\text{m}^{-1}$ durchgeführt werden. Die Beschichtung besitzt eine gewisse Porosität, also geringere Dichte, und weist geringere Schwächungskoeffizienten als die theoretisch berechneten auf.

Liegt eine Textur vor, so kann es passieren, daß bestimmte Reflexe, die beispielsweise unter annähernd parallelem Einfall verstärkt auftreten, bei höheren Einfallswinkeln abgeschwächt sind. Hierbei ist die Braggbedingung nicht mehr erfüllt und es wird eine oberflächennahe Schicht anderer Textur suggeriert. Insbesondere, wenn es sich um eine dünne Schicht handelt, die im Verhältnis zur Hauptphase nur schwach nachzuweisen ist, kann die Interpretation der Ab- bzw. Zunahme des Intensitätsverhältnisses problematisch werden.

Tabelle 9.1.1 Massenschwächungskoeffizienten und Gewichtsanteile der für die untersuchten Schichtsysteme repräsentativen Elemente

	Element	Atom-%	Gewichts-%	Massenschwächungskoeffizient für CuK_α in cm^2/g
PZT	O	3	0,1472	11,5
	Ti	0,47	0,069	208
	Zr	0,53	0,1483	143
	Pb	1	0,6355	232
Hastelloy	Cr		0,16	260
	Fe		0,06	308
	Mo		0,16	162
	W		0,04	172
	Ni		0,57	45,7

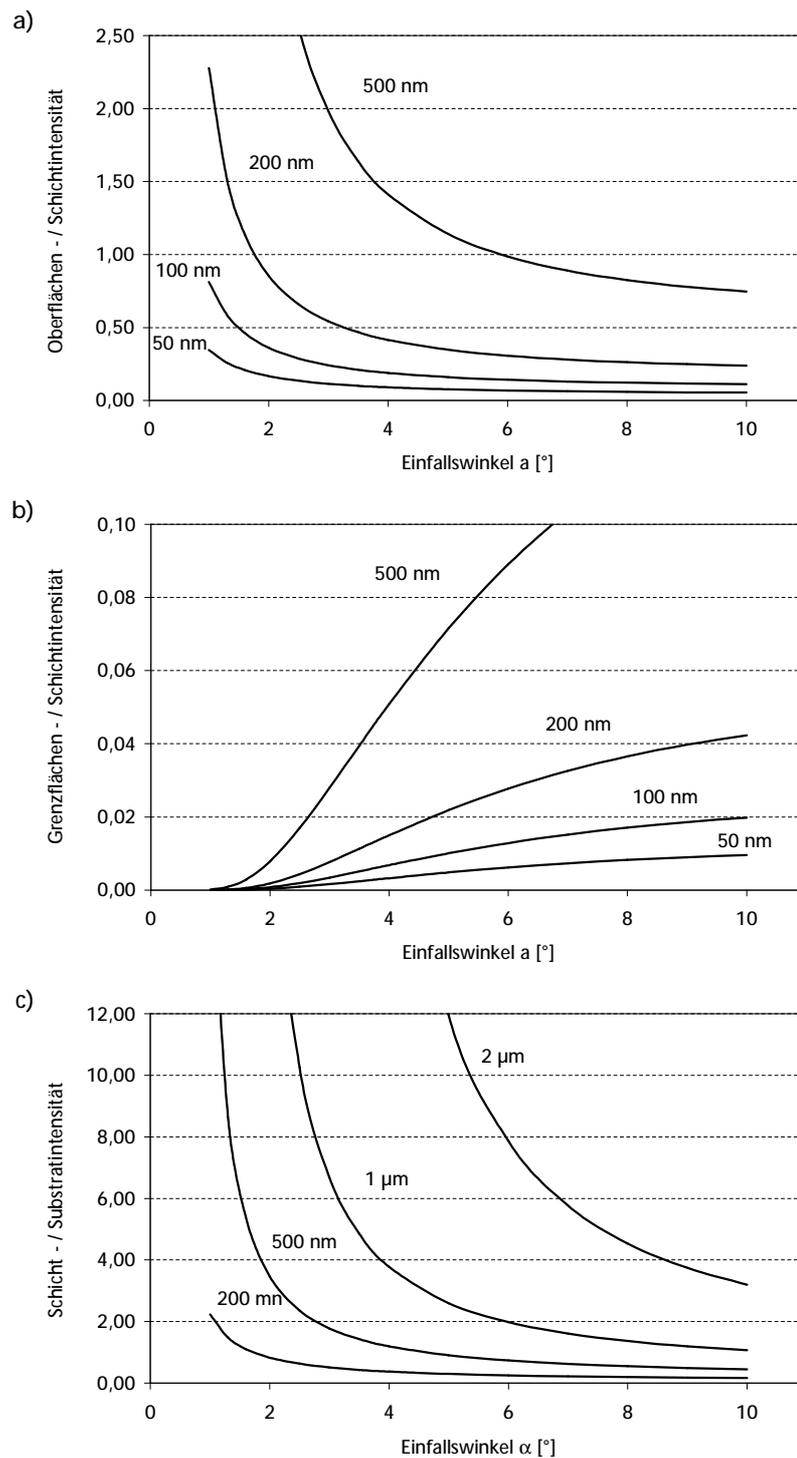


Abbildung 9.1.2 Theoretisch berechneter Verlauf der Röntgenintensitätsverhältnisse bei verschiedenen Einfallswinkeln.

- Intensitätsverhältnis zwischen Oberflächenphase und Phasen in der darunter liegenden Schicht für verschiedene Schichtdicken in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls. Die angegebenen Schichtdicken beziehen sich auf die Oberflächenphase bei einer Gesamtschichtdicke von 2 μm .
- Intensitätsverhältnis zwischen Grenzflächenphase und Phasen in der darüber liegenden Schicht für verschiedene Schichtdicken in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls. Die angegebenen Schichtdicken beziehen sich auf die Grenzflächenphase bei einer Gesamtschichtdicke von 2 μm .
- Intensitätsverhältnis zwischen Phasen innerhalb der Schicht und dem Substrat für verschiedene Schichtdicken in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls. In diesem Fall ist die Gesamtschichtdicke angegeben.

9.2 Diffusionskoeffizienten in keramischen Materialien

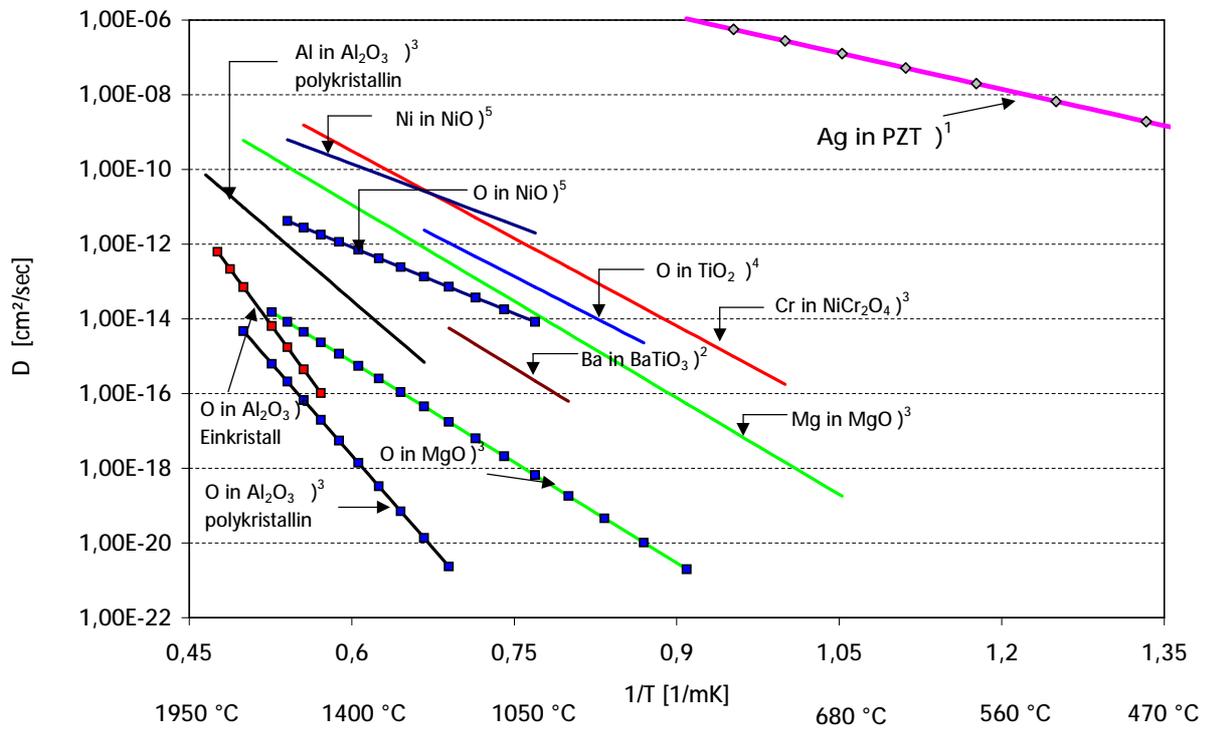


Abbildung 9.2.1 Diffusionskoeffizienten verschiedener Spezies in unterschiedlichen Materialien nach ¹ [Mal92], ² [Rou00], ³ [CRC94], ⁴ [Kin76], ⁵ [Gme66] und ⁶ [Can80].

9.3 Probenübersicht

Die folgende Tabelle stellt eine Übersicht der untersuchten PZT-Schichten auf Hastelloy-Substraten dar. Die Probenbezeichnung enthält die Sol- und die Blechbezeichnung aus der Beschichtung, sowie die Schichtanzahl, die Nummer gibt das untersuchte Blechteilstück an.

Probe	Pb:Zr:Ti	Dot.	Temperprogramm				TEM	XRD	EDX	XPS
			1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht	4. Schicht				
Zwischentemperaturvariationen										
dotiert										
WS1-5 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 500 °C	5 Min. 500 °C	5 Min. 500 °C	5 Min. 500 °C		du18		
WS1-8 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 475 °C	5 Min. 475 °C	5 Min. 475 °C	5 Min. 475 °C		du17		
WS2 – 52 4x	125 :53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du19		
TS19 – 4 (1,3 B) 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	214 131		LS	
WS2 – 47/49 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C				
TS17 (Propd.)	125:53:47	2% Nd poliert	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C			TP	
WS1 – 9 4x	125:53:47	2% Nd	30 Min. 600 °C	30 Min. 600 °C	30 Min. 600 °C	30 Min. 600 °C	108	du07/ du107	LS	
undotiert										
TS26-3 1x			5 Min. 350 °C					Du26		
TS26-4 1x			5 Min. 400 °C					Du25		
TS26-5 1x			5 Min. 450 °C					Du24		
TS26-6 1x			5 Min. 500 °C					Du23		
TS26-7 1x			5 Min. 550 °C					Du22		
TS26-9 1x			5 Min. 600 °C					Du21		
PZT110101.1-41	125:53:47		5 Min. 475 °C	5 Min. 475 °C	5 Min. 475 °C	5 Min. 475 °C		Du181		
PZT110101.1-42	125:53:47		5 Min. 500 °C	5 Min. 500 °C	5 Min. 500 °C	5 Min. 500 °C		Du182		
PZT110101.1-43	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C		Du183		
PZT110101.1-44	125:53:47		5 Min. 550 °C	5 Min. 550 °C	5 Min. 550 °C	5 Min. 550 °C		Du184		
PZT110101.1-45	125:53:47		5 Min. 575 °C	5 Min. 575 °C	5 Min. 575 °C	5 Min. 575 °C		Du185		
PZT110101.1-46	125:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du186		
PZT110101.1-47	125:53:47		5 Min. 625 °C	5 Min. 625 °C	5 Min. 625 °C	5 Min. 625 °C		Du187		
PZT110101.1-48	125:53:47		5 Min. 650	5 Min. 650	5 Min. 650	5 Min. 650		Du188		

Probe	Pb:Zr:Ti	Dot.	Temperprogramm					TEM	XRD	EDX	XPS
Nachtemper- variationen							Nachtem- perzeit				
dotiert											
WS1-7 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C		109	du08	LS	
WS1-7 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min 600°C	110	du09	LS	
WS2 FlaWa11 4x A	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C		111	du10		
WS2 FlaWa11 4x B	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	10 Min. 600 °C	112	du11		
WS2 FlaWa11 4x C	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	20 Min. 600 °C	113	du12		
WS2 FlaWa11 4x D	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	40 Min. 600 °C		du13		
WS2 FlaWa11 4x E	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	60 Min. 600 °C		du14		
WS2 FlaWa11 4x F	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	100 Min. 600 °C		du15		
WS2 FlaWa10 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	30 Min. 600 °C	105	du06/ du104	LS	
undotiert											
TS26 IV -5	120:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 600 °C	132	Du100		
PZT110101.1- 39a	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C			Du131		
PZT110101.1-39- 2	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	2 Min. 600 °C		Du141		
PZT110101.1-39- 5	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 600 °C		Du142		
PZT110101.1-39- 10	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	10 Min. 600 °C		Du144		
PZT110101.1-39- 20	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	20 Min. 600 °C		Du146		
PZT110101.1-39- 40	125:53:47		5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	40 Min. 600 °C		Du148		
PZT110101.1- 38a	125:53:47	ULSM	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C			Du132		
PZT110101.1-38- 2	125:53:47	ULSM	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	2 Min. 600 °C		Du141		
PZT110101.1-38- 5	125:53:47	ULSM	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 600 °C		Du143		
PZT110101.1-38- 10	125:53:47	ULSM	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	10 Min. 600 °C		Du145		
PZT110101.1-38- 20	125:53:47	ULSM	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	20 Min. 600 °C		Du147		
PZT110101.1-38- 40	125:53:47	ULSM	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	5 Min. 525 °C	40 Min. 600 °C		Du132		
600 °C-Bleche											
TS26 IV	125:53:47	poliert	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C			Du82		TP
TS26 IV	125:53:47	Poliert, ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C			Du80		TP
TS26 IV-21 2x	125:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C					Du113		
TS26 IV-6 4x	125:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C			Du133		
TS26 - III-1 50h 4x	125:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	50h	121	Du61	LS	

Probe	Pb:Zr:Ti	Dot.	Temperprogramm				Nachttem- peraturzeit	TEM	XRD
TS26 IV-20 2x	125:53:47	ULSM 24	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C				Du112	
TS26 IV-15 4x	125:53:47	ULSM 23	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	133	Du96	
TS26 IV-15 6x	125:53:47	ULSM 23	6x	5 Min. 600 °C				Du99	
PZT110101.1-28	125:53:47	ULSM.	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du130	
PZT110101.1-23	125:53:47	ULSM lang ang.	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du118	
PZT110101.1-23	125:53:47	ULSM lang ang.	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	50h 600°C	Du124	
PZT110101.1-23	125:53:47	ULSM lang ang.	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du121	
PZT110101.1-23	125:53:47	ULSM lang ang.		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du117	
Stöchiometrie									
TS 32-1 6x	125:30:70		6x	5 Min. 600 °C				du54	
TS 31-1 6x	125:38:62		6x	5 Min. 600 °C				du55	
TS 33-2 6x	125:43:57		6x	5 Min. 600 °C				du66	
TS33-2 4x	125:43:57		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du60	
TS 30-3 6x	125:48:52		6x	5 Min. 600 °C				du62	
TS 30-3 6x	125:48:52		6x	5 Min. 600 °C				du56	
TS 30-2 4x	125:48:52		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du59	
TS 34-2 6x	125:51:49		6x	5 Min. 600 °C				du68	
TS 34-2 4x	125:51:49		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	124	du70	
TS26-III – 1 4x	125:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	120	du50	
TS 35-1 6x	125:63:37		6x	5 Min. 600 °C				du69	
Stöchiometrie									
TS 32-2 4x	125:30:70	ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du88	
TS 31-2 4x	125:38:62	ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du90	
TS 30-5 6x	125:48:52	ULSM	6x	5 Min. 600 °C				Du91	
TS 34-3 4x	125:51:49	ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du93	
TS 33-3 6x	125:43:57	ULSM	6x	5 Min. 600 °C				Du85	
TS 29-5 4x	125:58:42	ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du92	
TS 35-3 6x	125:63:37	ULSM	6x	5 Min. 600 °C				Du89	
Spannungen									
TS 32-1 5x	125:30:70		5x	5 Min. 600 °C				du54I	
TS26 IV-15 4x	125:53:47	ULSM 23	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du96	
TS26 IV-15 6x	125:53:47	ULSM 23	6x	5 Min. 600 °C				Du99	

Probe	Pb:Zr:Ti	Bemerkungen	Temperprogramm				TEM	XRD
Mechanisch ermüdet								
TS26 III-2 6x	125:53:47		6x	5 Min. 600 °C				du51
TS26 III-2 6x	125:53:47	ermüdet	6x	5 Min. 600 °C			123	
TS26 III-2 6x	125:53:47	ermüdet + gepolt	6x	5 Min. 600 °C			122	
TS26 IV-27 6x	125:53:47	ermüdet + gepolt	6x	5 Min. 600 °C			134	
Elektrisch ermüdet								
TS26	125:53:47		6x	5 Min. 600 °C				du51
TS26 IV-29 6x	125:53:47	0,1 mm	6x	5 Min. 600 °C			129	
TS26 IV-29 6x	125:53:47	0,1 mm el. zykl.	6x	5 Min. 600 °C			128	
Bleigehalt/ Neodym								
TS26 – III-1 4x	125:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	120	du50
TS40-1	120:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du135
TS40-1	120:53:47	ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du134
TS41-1	112:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du137
TS41-1	112:53:47	ULSM	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		Du136
TS19 – 4 2x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C				du57
TS19 – 2 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du119
TS19 – 4 2x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C				du57
TS17 – 11 4x	125:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du76
TS27 – 2 4x	122,5:53:47	1% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		
TS24 – 4 4x	122,5:53:47	2% Nd	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du114
TS28 – 2 4x	122,5:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C		du58
TS28 – 2 2x	122,5:53:47		5 Min. 600 °C	5 Min. 600 °C				
Bleche								
Blaues Blech		thermisch behandelt	6 Min. 600 °C				126	Duble a,b
Gelbes, poliertes Blech		thermisch behandelt	6 Min. 600 °C					Duble b,c

9.4 Abkürzungsverzeichnis

FB	Feinbereichsbeugung
N_{Dep}	Depolarisationsfaktor
C	Kapazität
χ	Dielektrische Suszeptibilität
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
ϵ_r	Dielektrische Permittivität
A_0	Antiferroelektrische, orthorhombische Phase
CBED	Konvergente Beugung (Convergent Beam Electron Diffraction)
d	Netzebenenabstand
DF	Dunkelfeld
E	Elektrische Feldstärke
E_C	Koerzitivfeldstärke
EDX	Energie Dispersive Röntgenanalyse (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
$F_{\text{R(HT)}}$	Ferroelektrische, rhomboedrische Hochtemperaturphase
$F_{\text{R(LT)}}$	Ferroelektrische, rhomboedrische Tieftemperaturphase
F_T	Ferroelektrische tetragonale Phase
GIXRD	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence X-Ray Diffraction)
HF	Hellfeld
KVB	Konvergente Elektronenbeugung
ISC	Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
P	Polarisation
P_C	Paraelektrische, kubische Phase
P_R	Remanente Polarisation
PDF	Powder Diffraction File
PT	Bleititanat (Pb Ti O_3)
Py	Pyrochlorphase ($\text{Pb}_2 \text{Ti}_2 \text{O}_6$)
PZ	Bleizirkonat (Pb Zr O_3)
PZT	Bleizirkonattitanat ($\text{Pb Zr}_x \text{Ti}_{1-x} \text{O}_3$)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTA	Rapid Thermal Annealing
SAED	Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
T	Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg innerhalb des Geschäftsfeldes Glas und Keramik – Bauteile und Prozesse angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Gerd Müller für die interessante Aufgabenstellung, seine wertvollen Denkanstöße und die fachliche Betreuung.

Herrn Dr. Jürgen Meinhardt danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit, die fachlichen Diskussionen und umfangreichen Anregungen, sowie die Modellrechnungen bezüglich Keimbildung und Kristallwachstum.

Ich möchte Frau Susanne Seifert und Herrn Michael Giersbach für die Einführung in das Thema danken und meinem Vorgänger Dr. Stephan Wahl, der mir beispielhaft geführte Laborbücher und ein schweres Erbe hinterließ.

Außerdem möchte ich mich bei Frau Martina Kapuschinski, Herrn Florian Herlitze und Frau Bärbel Böhm für die Sol- und Schichtherstellung bedanken. Weiterhin danke ich Herrn Peter Benz und Frau Kirscha Neuser für ihre unendliche Geduld und ruhigen Hände während der TEM-Probenpräparation.

Dr. Bernhard Brunner und Dr. Ralph Hansch danke ich für die Messung der ferroelektrischen Eigenschaften und Herrn Thomas Freund für die Durchführung der XPS-Untersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Rudi Flegler, für die stete Förderung meiner Arbeit während meiner Tätigkeit im Analytischen Dienstleistungszentrum des ISC sowie den Mitarbeitern der Elektronenmikroskopie Jutta Schindler, Dr. Harald Bürke und Manfred Römer, für das ausgezeichnete Arbeitsklima und ihre große Hilfsbereitschaft.

Mein uneingeschränkter, tief empfundener Dank gilt meinem Lebenspartner Andreas Klimera, der diese Arbeit intensiv begleitete, für seinen fortwährenden, liebevollen Zuspruch und die anhaltende Unterstützung.

Abschließend möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung dieses Projektes bedanken.

Anke Dutschke

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Anke Dutschke
Geburtsdatum	25.8.1969
Geburtsort	Otterndorf
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1975 – 1979	Grundschule Otterndorf
1979 – 1981	Orientierungsstufe Otterndorf
1981 – 1988	Gymnasium Otterndorf
18. 05. 1988	Abitur

Studium

WS 1988/89	Beginn des Physikstudiums an der Universität Hamburg
29. 10. 1991	Diplomvorprüfung (Nebenfach Mineralogie)
12/1996 –5/1998	Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik in Hamburg über Präparation und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Oxidschichten auf InAs (100) – Oberflächen
17. 9. 1998	Abschluß: Diplomphysikerin Univ.

Berufstätigkeit

1. 10. 1998-31.4.2001	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg im Rahmen des DfG-Projektes „PZT-Gefügeoisimierung“
1. 5. 2001-31. 1. 2003	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Silicatchemie, Universität Würzburg, Leitung des BMBF-Projektes „Flüssigphasenabscheidung anorganischer Materialien auf polymeren Oberflächen unterhalb 100 °C“
1. 2. 2003-30. 6. 2003	Wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung und am Lehrstuhl für Silicatchemie, Würzburg
Seit 1. 7. 2003	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Analytischen Dienstleistungszentrum des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung (ISC)

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation „Charakterisierung von PZT-Dünnschichten auf Metallsubstraten“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 7. 11. 2006

Anke Dutschke