

Kapitel 2

Das Polungsverhalten von Gradientenmaterialien

In diesem Kapitel wird das Polungsverhalten von monolithischen, inhomogenen BTS Keramiken mit Hilfe der Neukurven der einzelnen Schichten modelliert. Es werden Systeme mit großer und kleiner maximaler Polarisierung untersucht. Um die Einflüsse der mechanischen Spannung und von inneren Elektroden bzw. leitfähigen Klebeschichten auf das Polungsverhalten abzuschätzen, wurden auch die Neukurven von geklebten und elektrisch verbundenen Systemen gemessen und mit der Modellierung verglichen.

2.1 Die Polarisation in inhomogenen Ferroelektrika

Bei einem elektrischen Feld, das niedriger als die Durchbruchfeldstärke ist, kann das Polungsverhalten eines homogenen ferroelektrischen Werkstoffs gut durch zwei Parameter beschrieben werden. Das sind die Polarisation P_i und mechanische Dehnung S_i . Die Abhängigkeit der dielektrischen Polarisation vom polarisierenden Feld (ferroelektrische Hysterese) und die Abhängigkeit der mechanischen Dehnung vom polarisierenden Feld (Dehnungshysterese, oft auch als Schmetterlingskurve bezeichnet) sind von den meisten bekannten ferroelektrischen Werkstoffen heute gut untersucht.

Das Polungsverhalten von homogenen Ferroelektrika aber verändert sich wesentlich, wenn es mit anderen Ferroelektrika oder Dielektrika elektrisch verbunden ist, da dann nicht mehr von einer homogenen Feldverteilung ausgegangen werden kann. In dieser Arbeit zum Beispiel haben die Biegeaktuatoren eine sogenannte **Mehrschichtstruktur**, wo mehrere Schichten mit unterschiedlichen dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften miteinander verbunden sind. In diesem speziellen Fall **inhomogener Ferroelektrika** wurden erst in den letzten Jahren mit detaillierten experimentellen und theoretischen Untersuchungen des Polungsverhaltens begonnen [99], [100]. Die Theorien und Modelle für inhomogene Dielektrika können hier nicht verwendet werden, weil dabei die Nichtlinearität der ferroelektrischen Eigenschaften und der Einfluss des piezoelektrischen Effekts nicht berücksichtigt werden. Aber die Größe und Verteilung der piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften hängen sowohl in Biegeaktuatoren mit einer Mehrschichtstruktur als auch in Gradientenmaterialien neben der chemischen

Zusammensetzung auch von der Größe und Verteilung der Polungsfeldstärke oder mit einem Wort vom **Polungsverhalten** ab. Deswegen steht vor den Untersuchungen des Biegungsverhaltens der Gradientenmaterialien die Entwicklung von theoretischen und experimentell überprüften Modellen für das Polungsverhalten solcher Werkstoffe.

Um das Polungsverhalten des Gradientenmaterials zu beschreiben, wird das Schichtmodell verwendet, d.h. das Gradientenmaterial wird als ein aus vielen Schichten bestehender Werkstoff angenommen. Die Eigenschaften jeder Schicht sind konstant, sie ändern sich aber von Schicht zu Schicht. Die elektrische Verschiebung D ist im ganzen Werkstoff konstant und der Ladungsdichte auf den Elektroden gleich. Vernachlässigt man Raumladungen, die z.B. durch die Leitfähigkeit der Keramiken auftreten könnten, so setzt sich die dielektrische Verschiebung aus dem Vakuumanteil des elektrischen Feldes und der Polarisierung des Dielektrikums zusammen

$$D = \varepsilon_0 E + P, \quad (2.1)$$

sie kann aber auch als

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (2.2)$$

geschrieben werden, wobei ε die Dielektrizitätskonstante des Materials ist. Aus dem Vergleich von Gl. (2.1) und (2.2) ergibt sich für die Polarisierung

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E. \quad (2.3)$$

Da für Ferroelektrika die Dielektrizitätskonstanten meist sehr viel größer als 1 sind, ergibt sich in erster Näherung

$$P = \varepsilon_0 \varepsilon E. \quad (2.4)$$

Aus den Gl. (2.2) und (2.4) folgt, dass nicht nur die dielektrische Verschiebung, sondern auch die Polarisierung in jeder Schicht konstant ist.

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(N)}. \quad (2.5)$$

Beim Anlegen eines ansteigenden elektrischen Feldes, beginnt die Polarisierung eines unpolarisierten Ferroelektrikums von Null an zu steigen. Bei genügend großer Feldstärke wird ein Sättigungsbereich erreicht. Dies ist in Abb. 1.1 am Beispiel der Neukurve von BaTiO₃ Keramik dargestellt. Eine weitere Vergrößerung des Feldes führt nur zu einem unmerklichen Anwachsen der Polarisierung, was vernachlässigt werden kann. Die obere Grenze für das elektrische Feld ist die Durchbruchfeldstärke.

Der Wert der Sättigungspolarisierung hängt neben dem Material (chemische Zusammensetzung) auch von anderen Parametern wie Temperatur und Frequenz ab. Besteht ein Gradientenmaterial aus Ferroelektrika mit verschiedenen Sättigungspolarisationen, so wird die maximale Polarisierung des Gesamtsystems durch den Wert der niedrigsten Sättigungspolarisierung begrenzt (Gl. (2.5)). In Abb. 2.1 ist dies am Beispiel eines Zweischichtsystems bestehend aus BTS(0-2.5) dargestellt. Der niedrigere Wert der Sättigungspolarisierung der BTS2.5 Schicht begrenzt den maximalen Wert der Polarisierung in der BT Schicht. Der Grenzwert ist mit der schwarzen gestrichelten Linie gekennzeichnet.

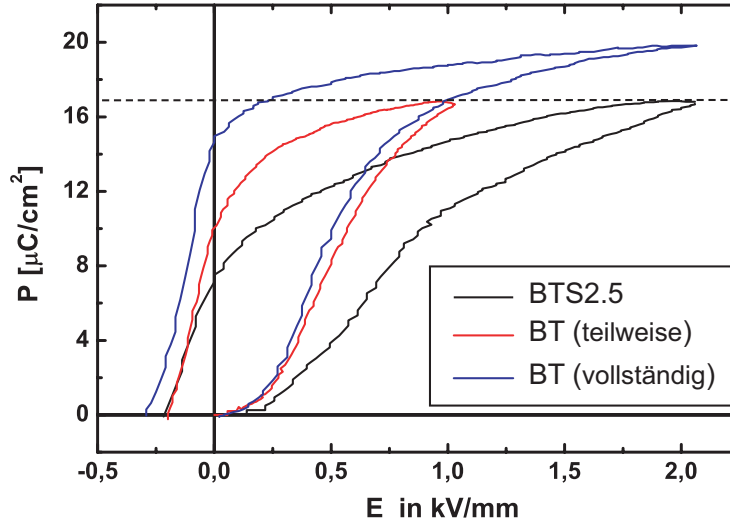


Abbildung 2.1: Neukurven in elektrisch verbundenen BTS(0-2.5) Keramik, im Vergleich mit vollständiger Neukurven von BT

Zum Vergleich ist die komplette Neukurve von BT Keramik ebenfalls eingezeichnet. Alle Neukurven wurden bei 10 Hz gemessen. Da die Polarisation in den Schichten mit hohen Sättigungspolarisationen den Sättigungsbereich nicht erreicht, werden diese Schichten nur teilweise gepolt. Nur die Schicht mit der kleinsten Sättigungspolarisation wird komplett gepolt.

2.2 Modellierung des Polungsverhaltens von Gradientenmaterialien

Mit Hilfe der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts kann ein einfaches Modell des Polungsverhaltens von Gradientenmaterialien unter Verwendung der Neukurven von einzelnen Schichten erstellt werden. Der erste Schritt ist die Bestimmung der Sättigungspolarisation jeder Schicht. Dafür werden die vollständigen Neukurven aller verwendeten Materialien gemessen. Dann die Neukurve mit der kleinsten Sättigungspolarisation P_s^{min} ausgewählt. Alle anderen Neukurven werden nochmal gemessen, wobei das elektrische Feld nur soweit erhöht wird, bis die jeweilige Polarisation den Wert P_s^{min} erreicht. Im Beispiel der Abb. 2.1 ist zu sehen, dass bei einer maximalen Feldstärke von 2 kV/mm in der BT-Schicht, die maximale Feldstärke in der anderen Schicht nur 1 kV/mm beträgt.

Da die Polarisation in allen Schichten gleich ist und sich nur im Bereich von $[0 \div P_s^{min}]$ ändert, wird die Polarisation als Variable und statt der Neukurve $P = f(E)$ die inverse Funktion $E = f(P)$ betrachtet. Das ermöglicht es außerdem, die elektrische Feldstärke in jeder Schicht zu berechnen. Die Neukurve jeder einzelnen Schicht wurde in zwei Abschnitte geteilt, jeweils einen ansteigenden und einen abnehmenden Kurvenast. Diese

Kurven können mit verschiedenen Funktionen mathematisch beschrieben werden, z.B. mit einem Polynom. In dieser Arbeit wurden die experimentell ermittelten Neukurven mit Polynomen 5. Grades gefittet

$$\begin{aligned} E_3^{anst} &= A_0 + A_1 P_3 + A_2 P_3^{(2)} + A_3 P_3^{(3)} + A_4 P_3^{(4)} + A_5 P_3^{(5)} \\ E_3^{abmem} &= A_0 + A_1 P_3 + A_2 P_3^{(2)} + A_3 P_3^{(3)} + A_4 P_3^{(4)} + A_5 P_3^{(5)}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

In Abb. 2.2 ist die gemessene und gefittete Neukurve eines teilweise gepolten Ferroelektrikums als Funktion $E = f(P)$ dargestellt. In Abbildung überdeckt der gefittete Teil den gemessenen Teil komplett und liefert die nötige inverse Funktion $E = f(P)$. Es wird natürlich nur der gefittete Teil, der die schwarzen Linien bedeckt, verwendet. Weitergehende Reste der roten Linien haben keine physikalische Bedeutung. Die Feldstärke im

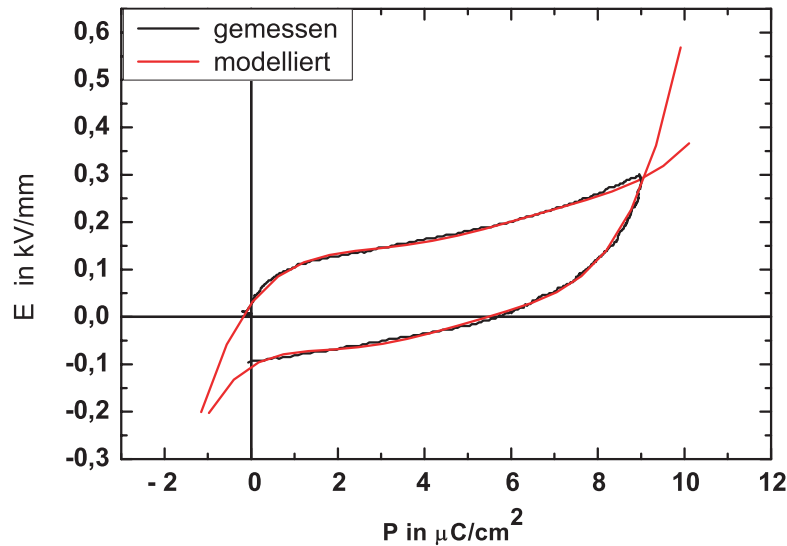


Abbildung 2.2: Gemessene und gefittete inverse Hysteresekurve $E(P)$

Gesamtsystem ergibt sich

$$\overline{E}_3 = \frac{U_{ber}}{h} = \frac{\sum_{i=1}^N E_3^{(i)} h^{(i)}}{h}, \quad (2.7)$$

wobei \overline{E}_3 hierbei eine Art Mittelwert der Feldstärke ist, denn in jeder Schicht ist das elektrische Feld unterschiedlich und nicht gleich $\frac{U_{ber}}{h}$. In Gl. (2.7) ist U_{ber} die berechnete Gesamtspannung, die bei späteren Untersuchungen verwendet wird. Die inverse Neukurve $\overline{E}_3 = f(P_3)$ des Gesamtsystems wird mit Hilfe der Gl. (2.7) berechnet und anschließend in die Neukurve invertiert. Dabei sind die $E_{(i)}$ die gefitteten inversen Funktionen (s. Gl. (2.6)) $E_3 = f(P_3)$ der einzelnen Schichten. Die Berechnung erfolgt in zwei Schritten, wobei der ansteigende und der abnehmende Teil der inversen Kurve getrennt berechnet wird.

Der Hauptnachteil dieser Methode ist, dass bei Änderung eines Parameters, z.B. der Polungsfeldstärke, der Anzahl der Schichten oder der chemischen Zusammensetzung von einer oder mehrerer Schichten, die Neukurve für jede Schicht erneut gemessen werden muss. Deshalb erforderte die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf das Polungsverhalten von Mehrschichtsystemen viel Zeit. Eine Möglichkeit, dieses Modell zu verbessern, ist die Verwendung numerischer Modelle zur Beschreibung der Neu- und Hysteresekurven. Darauf wird im Abschnitt 2.9 noch eingegangen.

2.3 Mehrschichtstrukturen

2.3.1 Elektrisch verbundene, geklebte und monolithische Mehrschichtstrukturen

Neben den monolithischen keramischen Proben mit einem Funktionsgradienten wurden in dieser Arbeit noch zwei Modellstrukturen aus Einzelschichten untersucht, die sich in der Verbindungsweise der Schichten unterschieden.

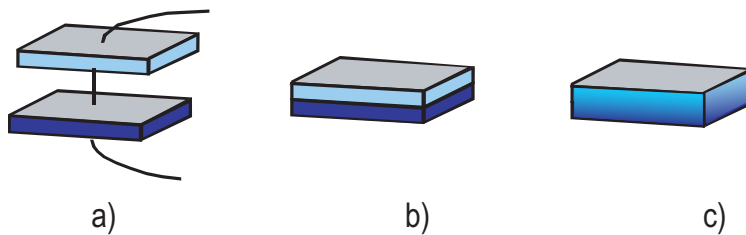


Abbildung 2.3: Elektrisch verbundene Mehrschichtstruktur (a), geklebte Mehrschichtstruktur (b), monolithische Mehrschichtstruktur (c)

Die Modellsysteme bestehen aus zwei und mehr Schichten aus BTS-Keramik mit bestimmtem Zinngehalt. Alle Schichten wurden mit dem bekannten Mischoxidverfahren hergestellt. Um ihnen einheitliche Abmessungen zu geben, wurden die Schichten aus einer größeren Platte geschnitten und dann geschliffen. Im nächsten Schritt wurden die Schichten mit Aluminium elektrodiert. Gewöhnlich hatten die Proben folgende Abmessungen: Länge L 5-8 mm, Breite w 3-4 mm. Die Dicke der einzelnen Schicht hängt von der Anzahl der Schichten im System ab und wurde so gewählt, dass die Gesamtdicke h gleich 1.1-1.2 mm ist. Die Dicke der Schicht mit der Nummer i ergibt sich daher aus

$$h^{(i)} = \frac{h}{N}, \quad (2.8)$$

wo N die Gesamtanzahl der Schichten ist.

Im ersten Modellsystem werden die einzelnen Schichten mit einem dünnen, schmalen Streifen aus Zinnfolie verbunden und wird als **elektrisch verbundene Mehrschichtstruktur** bezeichnet (Abb. 2.3(a)). Diese Struktur ist dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten mechanisch frei sind, d. h., dass mechanische Spannungen keinen Einfluss auf

das Polungsverhalten haben. Weiterhin sind die einzelnen Schichten elektrodiert. Das ermöglicht es, den Einfluss von inneren Elektroden auf das Polungsverhalten des ganzen Systems zu untersuchen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass es in diesem System möglich ist, die dielektrischen und piezoelektrischen Kleinsignaleigenschaften der einzelnen Schichten nach dem Polungsvorgang direkt zu messen.

Im zweiten Modellsystem werden die Schichten nach der Elektrodiertung mit Leitlack Silber fest zusammengeklebt. Das System wird deshalb als **geklebte Mehrschichtstruktur** bezeichnet (Abb. 2.3(b)). Geklebte Mehrschichtstruktur entspricht den konventionellen Biegeaktuatoren mit inneren Elektroden zwischen den piezoelektrischen Schichten. Da die Schichten fest zusammengeklebt sind, werden während des Polungsprozesses mechanische Spannungen auf Grund unterschiedlicher remanenter Dehnungen auftreten. Die experimentelle Untersuchung soll zeigen, ob die mechanischen Spannungen Einfluss auf das Polungsverhalten haben.

Beide Modellstrukturen wurden mit den bereits beschriebenen monolithischen Gradientenkeramiken verglichen. Diese **monolithische Mehrschichtstruktur** (Abb. 2.3(c)) hat im Unterschied zu anderen zwei Strukturen keine inneren Elektroden. Die Schichten sind am stärksten verbunden, da sie bereits zusammen gesintert wurden. Die Proben wurden mit dem Mischoxidverfahren hergestellt und bestehen sowohl aus Bereichen mit konstanter chemischer Zusammensetzung als auch aus Zwischenschichten mit unbekannter, inhomogener chemischer Zusammensetzung (s. Abschnitt 1.4.2).

An dieser Stelle soll kurz das Auftreten mechanischer Spannungen in den verschiedenen Mehrschichtsystemen diskutiert werden. In den monolithischen Strukturen treten bereits beim Herstellen mechanische Spannungen auf Grund des unterschiedlichen Schrumpfungsverhaltens der Materialien beim Sintern bzw. der thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen auf. Dies zeigt sich insbesondere in einer Verformung der gesinterten Keramikplatten. Es zeigt sich jedoch bereits hier, dass eine Erhöhung der Anzahl der Pulverschichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung eine deutliche Verbesserung bewirkt. So sind monolithische Keramiken aus 4 Schichten (4-morph) nicht mehr gebogen.

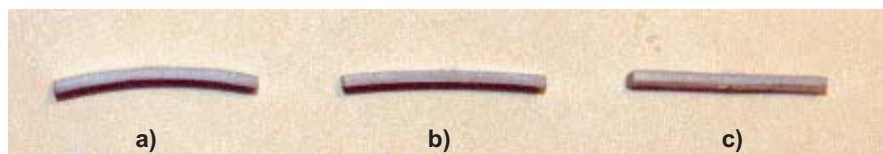


Abbildung 2.4: Monolithische Bimorph **a)**, Trimorph **b)** und 4-morph **c)**

Die andere Art der mechanischen Spannung wird beim Anlegen der Polungs- oder Anregungsspannung auf Grund der unterschiedlichen piezoelektrischen Dehnung der Schichten erzeugt. Diese treten in allen Systemen auf, wo die Schichten fest miteinander verbunden sind. Die beim Polungsprozess auftretenden mechanischen Spannungen sind nur zum Teil reversibel. Irreversibel ist der Anteil, der auf unterschiedlichen remanenten Dehnungen der Schichten beruht. Dies ist der Fall bei den monolithischen Keramiken

sowie bei Mehrschichtstrukturen, die erst nach dem Kleben gepolt wurden.

Während des Betriebes als Biegeaktuator treten natürlich auch mechanische Spannungen auf, die im Abschnitt 3.2.2 diskutiert wurden. Diese sind im allgemeinen reversibel.

Mechanische Spannungen, die auf Grund der polykristallinen Struktur der Keramik in den Körnern durch mechanische Klemmung der Nachbarkörner entstehen, werden in dieser Arbeit vernachlässigt.

2.3.2 Zinnverteilung in den untersuchten Systemen

Die untersuchten Proben wurden nach ihrer chemischen Zusammensetzung in zwei Gruppen geteilt, die in Tabelle 2.1 dargestellt sind. Die Proben aus der ersten Gruppe bestehen aus Schichten mit niedrigem Zinngehalt (max 7.5 mol%), während die Proben aus der zweiten Gruppe aus Schichten mit höherem Zinngehalt (min 7.5 mol%, jedoch maximal 15mol%) bestehen. Mit niedrigem Zinngehalt wurden nur Bimorph und Trimorph hergestellt. Die Gruppe II besteht sowohl aus Bimorph, Trimorph als auch aus 4-morph.

Gruppe I	Gruppe II
BTS(0-2.5)	BTS(7.5-15)
BTS(2.5-0-7.5)	BTS(7.5-12.5-15)
	BTS(7.5-10-12.5-15)

Tabelle 2.1: Chemische Zusammensetzung der Systeme in Gruppe I und Gruppe II

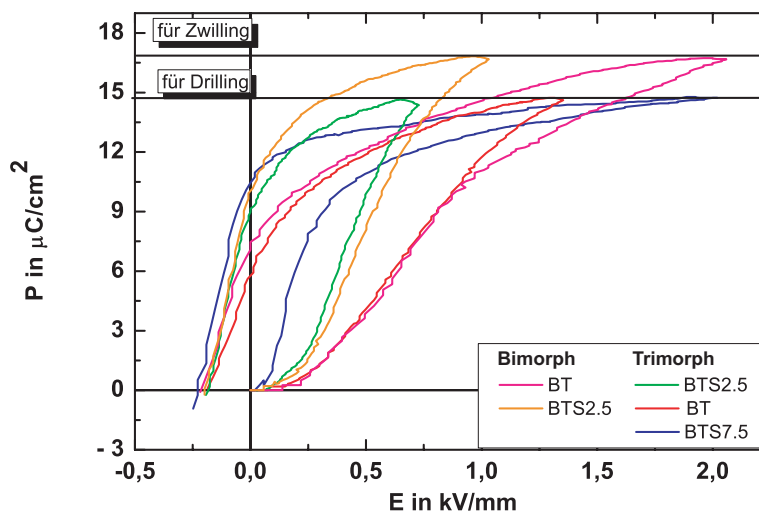


Abbildung 2.5: Neukurven der Einzelschichten für Proben der Gruppe I

Die Neukurven der einzelnen Schichten für die Proben der Gruppe I sind in Abb. 2.5

dargestellt. Die Werte der maximalen Polarisation des Systems BTS(0-2.5) sind durch die Sättigungspolarisation P_s von BT und im System BTS(2.5-0-7.5) durch den Wert P_s von BTS7.5 begrenzt. Da BT eine höhere Sättigungspolarisation als BTS7.5 hat, ist die maximale Polarisation von BTS(0-2.5) auch höher als die von BTS(2.5-0-7.5).

Abb. 2.6 zeigt die Neukurven der Schichten in den Systemen der Gruppe II. Hier haben alle Systeme die gleiche maximale Polarisation, weil sie durch die maximale Polarisation von BTS15 begrenzt sind. Alle Neukurven beider Gruppen sind bei Raumtemperatur und 10 HZ gemessen worden. Der Zinngehalt hat einen starken Einfluss auf das Polungsverhalten der Bariumtitanatstannat-Keramik (BTS). Abgesehen vom leichten Anstieg zwischen 0 und 2,5 mol% Zinn, ist die Sättigungspolarisation der Keramik umso niedriger je höher der Zinngehalt ist. Deshalb haben die Systeme aus Gruppe I mit niedrigem Zinngehalt eine höhere maximale Polarisation als die aus Gruppe II. Die

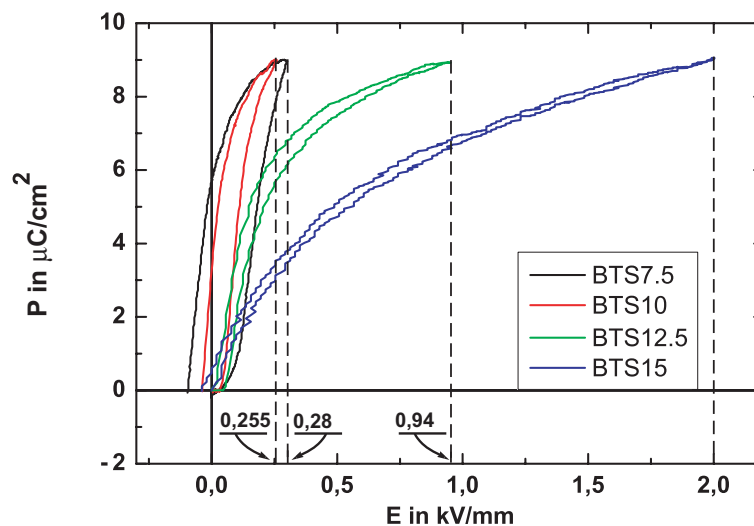


Abbildung 2.6: Neukurven der Einzelschichten für Proben der Gruppe II

im Abschnitt 2.2 beschriebene Methode liefert die Verteilung des elektrischen Feldes im Material während des Polungsvorganges. Auf diese Weise können Rückschlüsse auf den Polungsgrad jeder Schicht gezogen werden. Wie bereits beschrieben, reicht für die BTS-Keramiken, die sich in der ferroelektrischen Phase befinden, eine Polungsfeldstärke von 2 kV/mm, um den Sättigungsbereich zu erreichen. Auf Grund dieser Tatsache, wurden die Proben mit Mehrschichtstruktur so gepolt, dass die Feldstärke in der Schicht mit der niedrigsten maximalen Polarisation P^{min} genau 2 kV/mm beträgt. Die Werte der elektrischen Felder in den anderen Schichten können graphisch aus den maximalen Werten der Polarisation bestimmt werden (s. Abb. 2.6).

Die Maximalwerte der elektrischen Felder in den Schichten der Proben aus Gruppe I und Gruppe II sind in Tabelle (2.2) dargestellt. Da die maximale Polarisation der Schichten aus Gruppe II immer durch den maximalen Wert der Polarisation von BTS15 bei 2kV/mm begrenzt wird, ist das dazugehörige Polungsfeld in den Schichten BTS7.5,

BTS10, BTS12.5 von der Anzahl der Schichten in der Mehrschichtstruktur unabhängig.

Das gesamte elektrische Feld wurde mit Hilfe der Gl. (2.7) berechnet und ist in Tabelle 2.3 dargestellt. Wie man sieht, ist es für beide Gruppen umso niedriger, je höher die Anzahl der Schichten ist. Das bedeutet, dass bei gleicher Probendicke eine geringere Spannung beim Polen nötig ist, um die maximale Feldstärke von 2 kV/mm in einer Schicht zu erzeugen.

Gruppe I				Gruppe II	
Bimorph	Feld, kV/mm	Trimorph	Feld, kV/mm	Bim., Trim., 4-mor.	Feld, kV/mm
BT	1.04	BTS2.5	0.705	BTS7.5	0.28
BTS2.5	2	BT	1.32	BTS10	0.255
-	-	BTS7.5	2	BTS12.5	0.94
-	-	-	-	BTS15	2.0

Tabelle 2.2: Berechnete Verteilung der elektrischen Feldstärke in den Schichten der Systeme aus Gruppe I und II bei $E_{pol} = E_{ber}$

Gruppe I	$\overline{E_{ber}}$, kV/mm	Gruppe II	$\overline{E_{ber}}$, kV/mm
BTS(0-2.5)	1.52	BTS(7.5-15)	1.15
BTS(2.5-0-7.5)	1.34	BTS(7.5-12.5-15)	1.07
-	-	BTS(7.5-10-12.5-15)	0.86

Tabelle 2.3: Berechnete Polungsfeldstärke E_{ber} für die Systeme der Gruppen I und II

2.4 Vergleich zwischen Modellierung und Experiment

In diesem Abschnitt werden die ferroelektrischen Neukurven und die Neukurven der Dehnung der Mehrschichtstrukturen aus der Gruppen I und II präsentiert. Dabei werden die modellierten Kurven mit gemessenen Neukurven von monolithischen, geklebten und elektrisch verbundenen Strukturen verglichen. Alle Kurven wurden bei Raumtemperatur mit 10 Hz gemessen.

2.4.1 Polungsverhalten von Proben mit niedrigem Zinngehalt

Die modellierte Neukurve von BTS(0-2.5) ist zusammen mit den Neukurven der beiden einzelnen Schichten in Abb. 2.7 dargestellt. Die modellierte Kurve befindet sich dabei in der Mitte. Zum einen fällt auf, dass sie ihren Sättigungsbereich offenbar nicht erreicht. Darauf wird jedoch später im Abschnitt zum Einfluss der Polungsfeldstärke noch separat eingegangen.

Interessant ist der Punkt, wo das elektrische Feld wieder gleich Null ist und das gesamte System die remanente Polarisierung erreicht hat. Da in diesem Modell davon ausgegangen wird, dass die Polarisierung in allen Schichten gleich ist, bedeutet dies, dass beim Zustand, wo das äußere Feld gleich Null ist, in den einzelnen Schichten das Feld

positive (BT) oder negative (BTS2.5) Werte annimmt. Diese inneren Felder kompensieren sich jedoch. In Abb. 2.8 sind die modellierte Kurve und gemessene Neukurven des

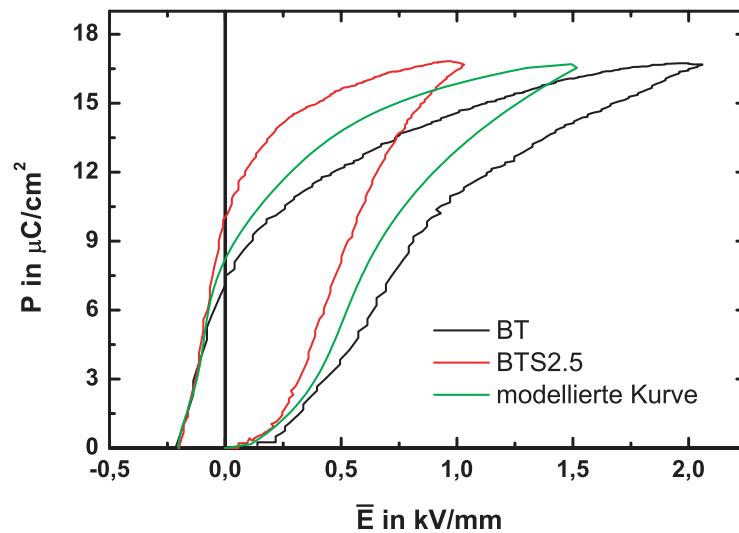


Abbildung 2.7: Gemessene Neukurven der Einzelschichten und modellierte Neukurve des Systems BTS(0-2.5)

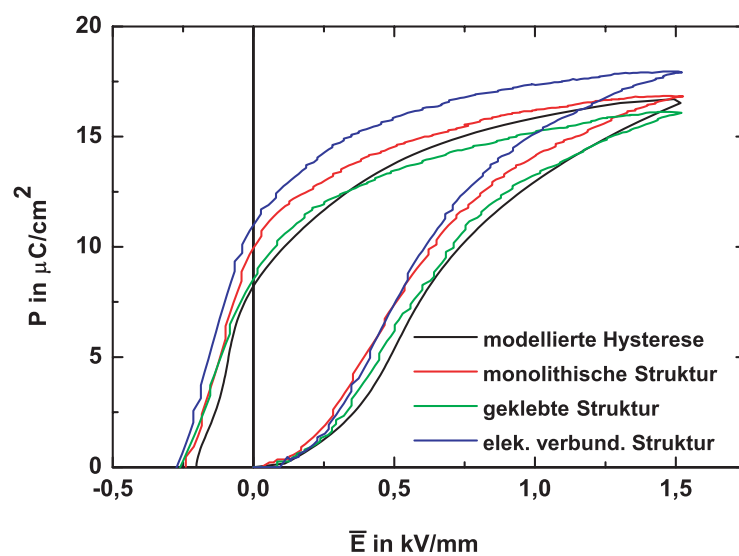


Abbildung 2.8: Modellierter und gemessener Neukurven des Systems BTS(0-2.5)

monolithischen Bimorph BTS(0-2.5) dargestellt. Dazu wurden auch gemessene Kurven von geklebten und elektrisch verbundenen Strukturen dargestellt. Alle Neukurven sind beim berechneten Feld gemessen.

Allgemein sind sich die experimentellen Kurven sowohl der geklebten und elektrisch verbundenen als auch der monolithischen Mehrschichtstrukturen sehr ähnlich. Die maximalen und remanenten Polarisierungen liegen sehr nah beieinander. Obwohl man deutlich sehen kann, dass die höchste maximale Polarisation die elektrisch verbundene Struktur hat, dann kommt die monolithische Struktur und den niedrigsten Wert hat die geklebte Struktur, jedoch ist der Unterschied nicht groß. Die in Abb. 2.8 dargestellten Werte sind die Ergebnisse einer einzelnen Messung, bei wiederholten Messungen konnte keine Signifikanz in dieser Reihenfolge festgestellt werden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass weder die mechanische Spannung oder die inneren Elektroden noch die Übergangsschicht in der monolithischen Struktur deutlichen Einfluss auf das Polungsverhalten des Mehrschichtsystems BTS(0-2.5) haben, es treten nur kleine statistische Schwankungen auf. Die modellierte Neukurve ist in guter Übereinstimmung mit allen gemessenen Neukurven. Das bedeutet, dass nur die ferroelektrischen Eigenschaften der BT und BTS2.5 Schichten Einfluss auf das Polungsverhalten haben, piezoelektrische oder ferroelastische Einflüsse können vernachlässigt werden.

Die gleichen Untersuchungen wurden für das BTS(2.5-0-7.5) System durchgeführt (s. Abb. 2.9). Der Anstieg der Anzahl der Schichten und die Einführung der BTS7.5-Schicht

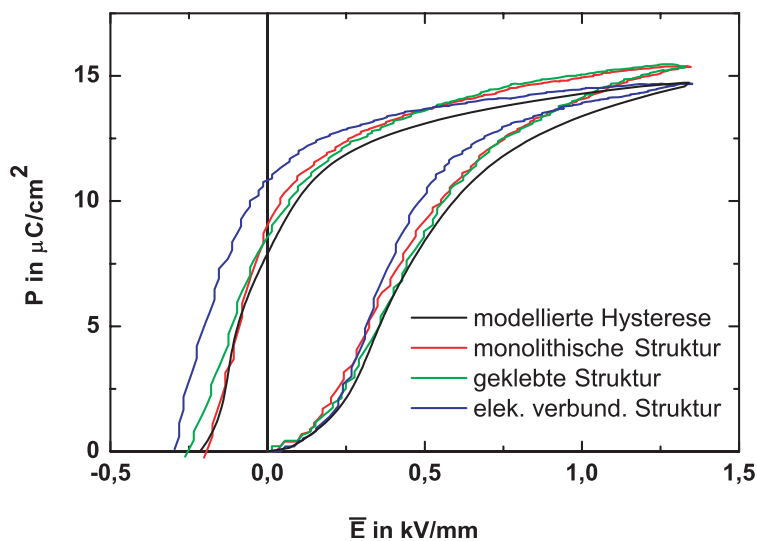


Abbildung 2.9: Modellierte und gemessene Neukurven des Systems BTS(2.5-0-7.5)

haben das allgemeine Bild nicht verändert. Der Unterschied zwischen den experimentellen Kurven der verschiedenen Strukturen ist auch beim BTS(2.5-0-7.5) System gering. Im Vergleich mit BTS(0-2.5) haben dieses Mal die geklebten und monolithischen Strukturen eine leicht höhere Polarisation. Das zeigt noch einmal, dass Schwankungen der Polarisation im Mehrschichtsystem nicht auf mechanische Spannungen, innere Elektroden oder Übergänge zurückzuführen sind, sondern rein statistischer Natur sind. Die modellierte Kurve ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Kur-

ven.

2.4.2 Polungsverhalten von Proben mit höherem Zinngehalt

Die modellierte und die gemessenen Kurven von Bimorph aus Gruppe II sind in Abb. 2.10 dargestellt. Es gibt auch für diesen Fall keinen beträchtlichen Unterschied zwischen der

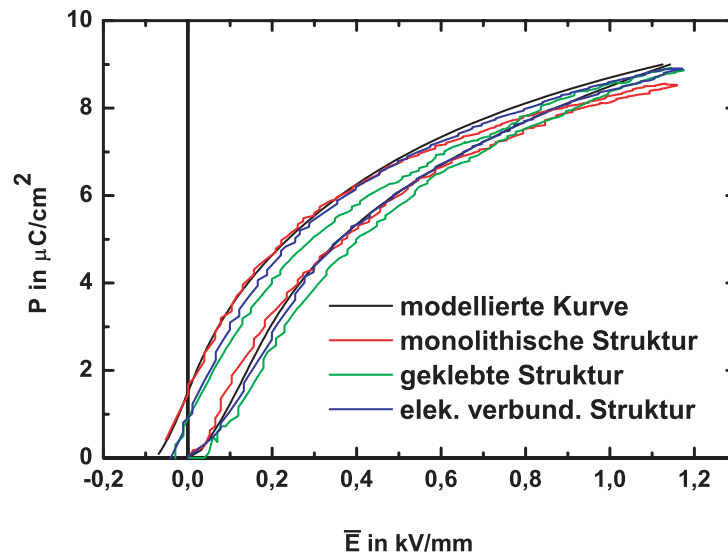


Abbildung 2.10: Modellerte und gemessene Neukurven des Systems BTS(7.5-15)

modellierten und den gemessenen Neukurven der Polarisierung. Ein Einfluss der mechanischen Spannung oder der inneren Elektroden auf das Polungsverhalten des Bimorphs ist nicht zu sehen. In Vergleich zu Bimorph und Trimorph aus Gruppe I, wo das elektrische Feld in den Schichten relativ gleichmäßig verteilt ist, ist in den Mehrschichtsysteme der Gruppe II der größte Teil der angelegten Spannung in der BTS15-Schicht konzentriert und an der BTS7.5-Schicht fällt nur ein sehr kleines Feld ab. Da sich die elektrostriktive BTS15 Schicht selbst bei hohen elektrischen Spannungen relativ wenig dehnt, ist der Unterschied der Ausdehnungen zwischen den BTS7.5 und BTS15 Schichten sehr niedrig und als Folge treten niedrige mechanische Spannungen auf. Diese Behauptung wird bei der Diskussion der Dehnungskurven bewiesen. Auf Grund dieser niedrigen mechanischen Spannungen ist der Unterschied zwischen modellierten und gemessenen Kurven noch kleiner als der in Gruppe I.

Der Anstieg der Anzahl der Schichten sollte die mechanische Spannung noch weiter reduzieren. Wie man sieht, sind die modellierten Kurven des Trimorphs (s. Abb. 2.11) und 4-morph (s. Abb. 2.12) in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Neukurven.

Die Werte der maximalen und remanenten Polarisierung von Bimorph, Trimorph und 4-morph wurden in Abb. 2.13 für die verschiedenen Modellstrukturen und die monolithischen Keramiken miteinander verglichen. Wie man sieht, ist die maximale Polarisierung

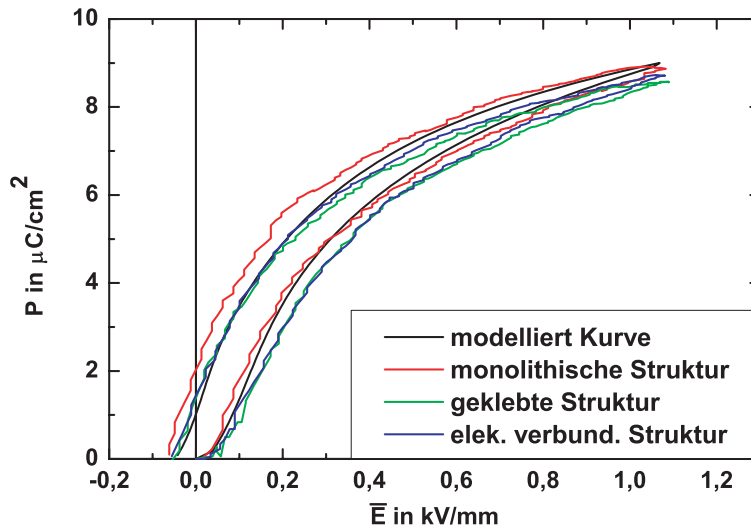


Abbildung 2.11: Modellierte und gemessene Neukurven des Systems BTS(7.5-12.5-15)

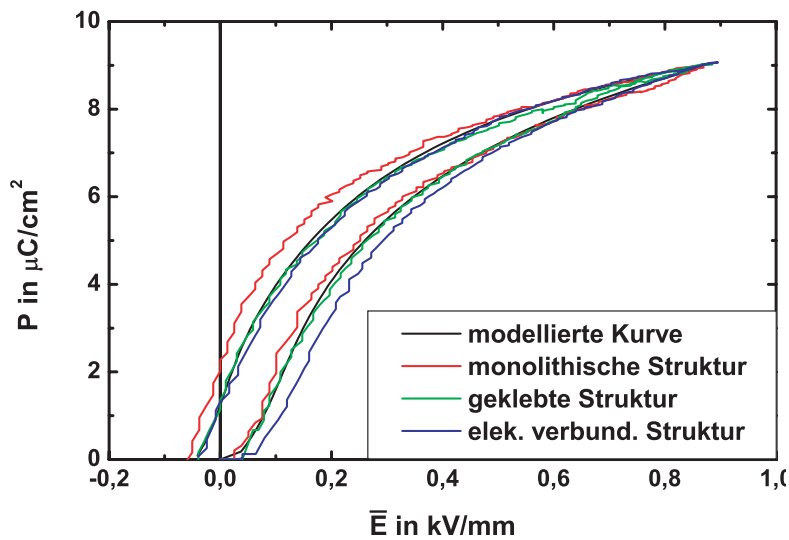


Abbildung 2.12: Modellierte und gemessene Neukurven des System BTS(7.5-10-12.5-15)

von der Anzahl der Schichten unabhängig und für alle Proben fast gleich. Dies steht im Einklang mit der theoretischen Voraussetzung, dass die maximale Polarisation des Gesamtsystems von der niedrigsten maximalen Polarisation begrenzt wird.

Auch wenn die bisherigen Vergleiche der Neukurven keine großen Unterschiede zeigten, ist in Abb. 2.13 doch zu erkennen, dass für jede Anzahl der Schichten die remanente

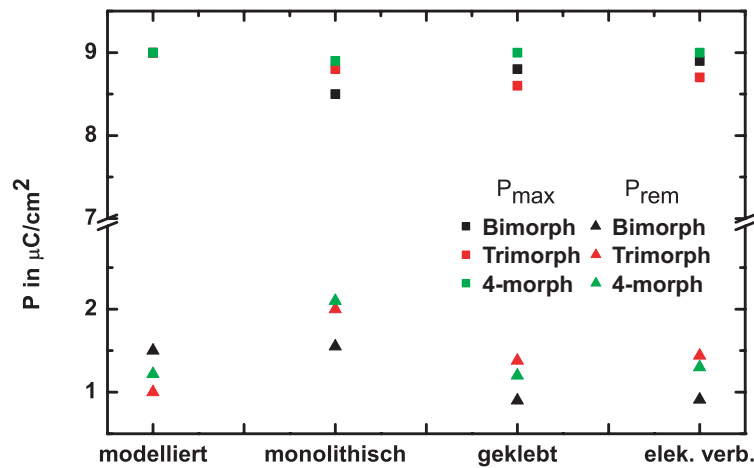


Abbildung 2.13: Maximale Polarisation und remanente Polarisation der Systeme aus Gruppe II

Polarisation der monolithischen Proben höher ist als die der Modellstrukturen. Es ist zu vermuten, dass sich der chemische Gradient positiv auf das Verhalten der Keramik auswirkt. Als Folge ist anzunehmen, dass die ferroelektrischen Schichten der monolithischen Proben stärker gepolt sind und sich dies positiv auf das Biegeverhalten der Proben auswirkt. Die Ursache ist bei den Bereichen zwischen den Schichten in der monolithischen Struktur zu suchen. Der Übergang zwischen den Schichten ist nicht scharf abgegrenzt, in diesen endlich breiten Bereichen ändert sich nicht nur die chemische Zusammensetzung stetig, sondern auch die physikalischen Eigenschaften, was offensichtlich einen positiven Einfluss auf das Polungsverhalten des ganzen Systems hat. Das erklärt, warum der monolithische 4-morph mit der höchsten Zahl der Zwischenschichten die höchste remanente Polarisation hat. Die Gradientenmaterialien zeigen also bereits beim Polen leichte Vorteile gegenüber den herkömmlichen geklebten Mehrschichtstrukturen.

2.5 Modellierung der Dehnungskurve von Mehrschichtsystemen

2.5.1 Dehnung S_3 als Funktion der Polarisation

Die gleiche Methode wie für die Modellierung der Polarisationsneukurve wurde für die Modellierung der Dehnungskurve von Mehrschichtsystemen verwendet. Zuerst wurden die Neukurven der Dehnung von einzelnen Schichten bei Raumtemperatur mit 10 Hz gemessen. Das Polungsfeld war gleich dem berechneten Feld aus Tabelle 2.3. Danach wurden die Kurven, wie bei der Modellierung der ferroelektrischen Neukurve, durch

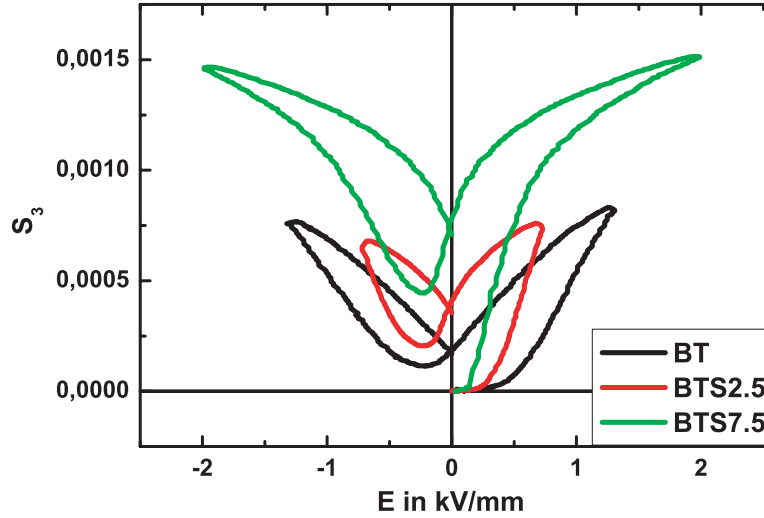


Abbildung 2.14: Neukurven der Dehnung der einzelnen Schichten des Trimorphs BTS(2.5-0-7.5) bei maximalem elektrischen Feld wie in der Modellierung der ferroelektrischen Neukurven

Polynome als Funktion des elektrischen Feldes gefittet

$$\begin{aligned} S_3^{anst1} &= A_0 + A_1 E_3 + A_2 E_3^2 + A_3 E_3^3 + A_4 E_3^4 + A_5 E_3^5 \\ S_3^{abnem1} &= B_0 + B_1 E_3 + B_2 E_3^2 + B_3 E_3^3 + B_4 E_3^4 + B_5 E_3^5 \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} S_3^{anst2} &= C_0 + C_1 E_3 + C_2 E_3^2 + C_3 E_3^3 + C_4 E_3^4 + C_5 E_3^5 \\ S_3^{abnem2} &= D_0 + D_1 E_3 + D_2 E_3^2 + D_3 E_3^3 + D_4 E_3^4 + D_5 E_3^5, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wo S_3^{anst1} , S_3^{abnem1} die ansteigenden und abnehmenden Äste der Dehnungskurve bei positivem Feld, S_3^{anst2} , S_3^{abnem2} die ansteigenden und abnehmenden Teile der Dehnungskurve bei negativem Feld sind.

2.5.2 Modellierung der Dehnungskurve

Die gemessenen Neukurven der Dehnung der einzelnen Schichten für den Trimorph BTS(2.5-0-7.5) aus Gruppe I sind in Abb. 2.14 dargestellt. Die größte maximale Dehnung hat die Schicht BTS7.5 mit der kleinsten Sättigungspolarisation und demzufolge auch der größten Feldstärke in der Schicht. Die anderen Schichten, die nur teilweise gepolt sind, haben niedrigere maximale Dehnungen. Da die Unterschiede zwischen den Werten der maximalen Dehnung relativ groß sind, sollten als Folge beim Polungsvorgang höhere mechanische Spannungen auftreten.

Die Untersuchung der Dehnungskurven liefert auch Hinweise auf das zu erwartende Biegeverhalten der Aktuatoren. Um die Schichten nicht zu depolarisieren, werden die Aktuatoren bei relativ kleiner Anregungsspannung oder unipolar in Polungsrichtung

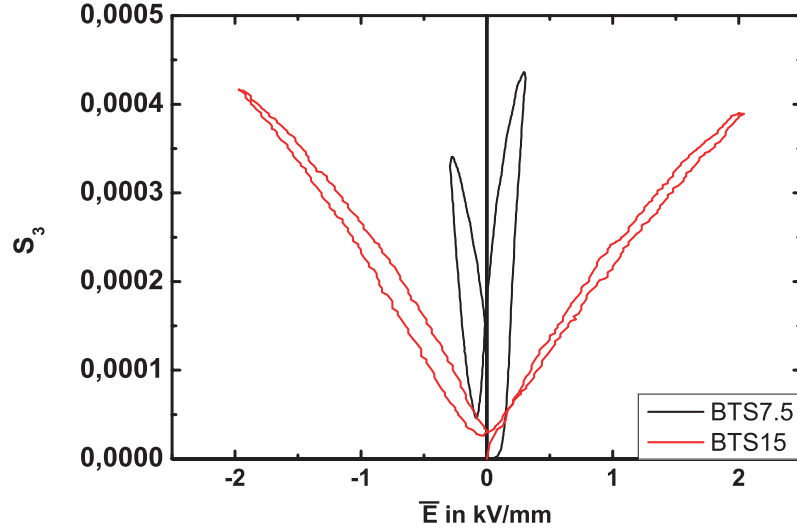


Abbildung 2.15: Neukurven der Dehnung der einzelnen Schichten des Bimorphs BTS(7.5-15) bei maximalem elektrischem Feld wie in der Modellierung der ferroelektrischen Neukurven

angeregt. Aus der Abb. 2.14 ist zu erkennen, dass der Anstieg der Kurven in der Nähe der remanenten Dehnung, d.h. die Kleinsignal-Piezokoeffizienten, bei allen Schichten sehr ähnlich ist. Das bedeutet, dass die Verteilung der piezoelektrischen Koeffizienten nicht groß ist. Bei der Beschreibung des Biegeverhalten wird gezeigt, dass je kleiner die Unterschiede der Piezokoeffizienten sind, desto kleiner wird die Auslenkung. Für den Trimorph BTS(2.5-0-7.5) ist also nicht unbedingt eine große Biegeauslenkung zu erwarten.

Der Unterschied zwischen den maximalen Dehnungen von BTS7.5 und BTS15 in den gemessenen Kurven für das System BTS(7.5-15) (s. Abb. 2.15) ist klein, obwohl der größte Teil des elektrischen Feldes in der Schicht BTS15 konzentriert ist. Im Unterschied zu BTS(2.5-0-7.5) sollte beim Polen eine niedrigere mechanische Spannung erzeugt werden. Diese Vermutung ist in guter Übereinstimmung mit dem, was bei der Modellierung der Neukurven der Polarisation beobachtet wurde.

Da der Anstieg der Dehnungskurve von BTS7.5 ca. fünf mal größer als der von BTS15 ist, wird im Unterschied zum BTS(2.5-0-7.5)-Aktuator eine höhere Biegeauslenkung zu erwarten sein. Die Richtigkeit dieser Vermutung wird die Untersuchung des Biegeverhaltens zeigen.

Die gesamte Neukurve der Dehnung S_3^{ges} von Mehrschichtsystemen ergibt sich aus der Summe der Dehnung der Einzelschichten $S_3^{(i)}$ mit Hilfe des Ausdrucks

$$S_3^{ges} = \sum_{i=1}^N \frac{h^{(i)}}{h} S_3^{(i)}(P). \quad (2.11)$$

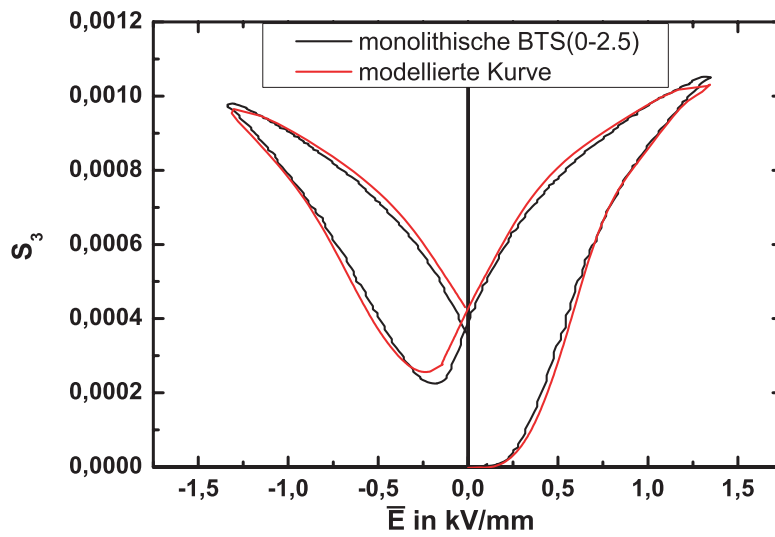


Abbildung 2.16: Gemessene und modellierte Neukurven der Dehnung von BTS(2.5-0-7.5)

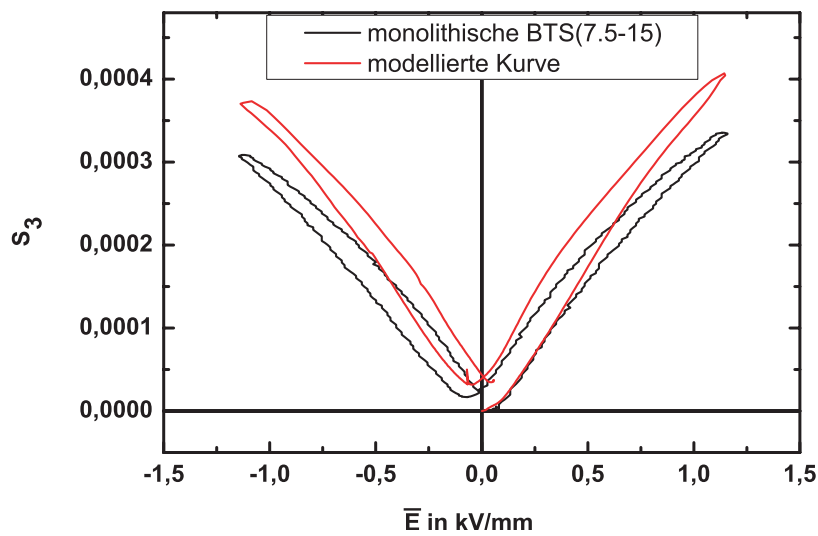


Abbildung 2.17: Gemessene und modellierte Neukurven der Dehnung von BTS(7.5-15)

Da die elektrische Feldstärkeverteilung in den einzelnen Schichten mit Hilfe der Gl. (2.6) in Abhängigkeit von der Polarisierung berechnet wird, ergibt sich die Dehnung auch als Funktion $S_3^{(i)}(P)$. Es ist also zu beachten, dass nicht die elektrische Feldstärke, sondern die Polarisierung in allen Schichten gleich ist, deshalb ist es nicht möglich, aus den

Abb. 2.14 und 2.15 die Verteilung des elektrischen Feldes zu bestimmen. Daraus folgt außerdem, dass vor der Modellierung der Dehnungskurven zuerst die ferroelektrische Neukurve modelliert werden muss.

Die Abb. 2.16 und 2.17 zeigen die modellierte Neukurve der Dehnung im Vergleich zu den gemessenen Kurven der entsprechenden monolithischen Systeme. Die Übereinstimmung zwischen Modellierung und Experiment zeigt, dass die mechanische Spannung, die auf Grund der unterschiedlichen Dehnung der Schichten entsteht und in diesem einfachen Modell vernachlässigt wurde, keinen spürbaren Einfluss auf Neukurven hat. Insbesondere die remanenten Dehnungen stimmen gut überein. Leichte Abweichungen sind nur bei der maximalen Dehnung beim Bimorph BTS(7.5-15) zu beobachten. Hierzu muss gesagt werden, dass der Hauptunterschied zwischen BTS(2.5-0-7.5) und BTS(7.5-15) der Anteil der Dehnungen der einzelnen Schichten an der Gesamtdehnung S_3^{ges} ist. Da bei BTS(2.5-0-7.5) der Hauptanteil der Dehnung von der vollständig gepolten BTS7.5 Schicht kommt, haben Änderungen des elektrischen Feldes bzw. die daraus resultierende Änderung der Dehnung $S_3^{(i)}$ in den beiden anderen Schichten nicht so starke Auswirkungen auf S_3^{ges} . Anders hingegen ist es bei BTS(7.5-15). Der Anteil der Dehnung beider Schichten ist ca. gleich groß. Kleine Änderungen des elektrischen Feldes in der BTS7.5-Schicht führen auf Grund des steilen Anstieges der Kurve zu großen Änderungen der Dehnung $S_3^{BTS7.5}$ und damit zu einer wesentlichen Auswirkung auf die gesamte Dehnung S_3^{ges} im Bereich der maximalen Feldstärke. Für die remanente Dehnung spielt das keine Rolle. Die Änderungen des elektrischen Feldes in der BTS7.5-Schicht könnten z.B. durch Schwankungen der Dicke der Schichten oder den Einfluss der Zwischenschichten verursacht werden.

2.6 Bestimmung des Polungsgrades mit Hilfe der Modellierung des Polungsverhaltens

Die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der untersuchten $Ba(Ti, Sn)O_3$ -Keramiken hängen nicht nur vom Zinngehalt, sondern auch vom Polungsfeld und dem daraus resultierenden Polungsgrad ab. Eines der wichtigsten Ziele der Modellierung des Polungsverhaltens von Gradientenmaterialien ist es, Aussagen über die Größe der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Schichten nach dem Polungsprozess zu treffen.

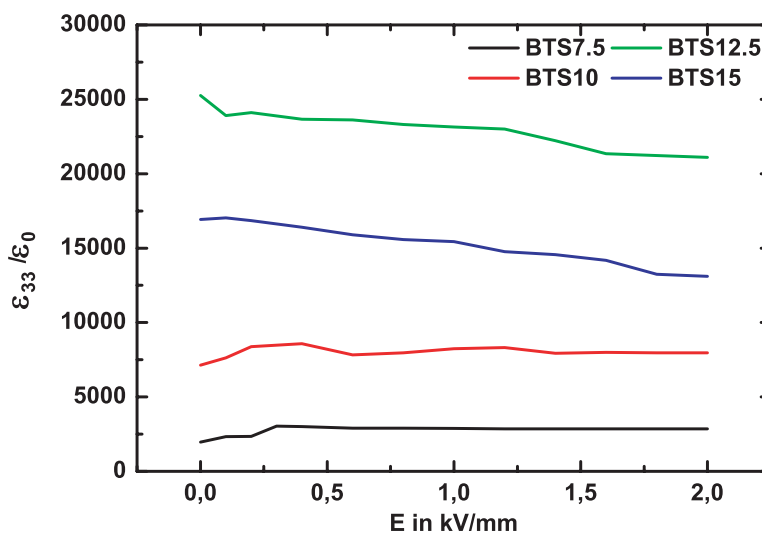


Abbildung 2.18: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Polungsfeldstärke für $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ -Keramik mit verschiedenem Zinngehalt

Um die Verteilung der piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Schichten nach der Polung abzuschätzen, wurde zuerst die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Polungsfeld untersucht. Für diese Untersuchungen wurden Proben mit homogenem Zinngehalt verwendet. Zuerst wurden die Dielektrizitätskonstante ϵ_{33} und die piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} und d_{31} der Probe im ungepolten Zustand gemessen. Dann wurde die Probe mit einem elektrischen Feld von 0.1 kV/mm teilweise gepolt und unmittelbar anschließend die Koeffizienten wieder gemessen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, wobei die Polungsfeldstärke in Schritten von 0.1 kV/mm bis auf 2 kV/mm wurde. In Abb. 2.18 ist der Einfluss der Polungsfeldstärke auf die Dielektrizitätskonstante von BTS7.5, BTS10, BTS12.5, BTS15 dargestellt. Wie man sieht, ist der Unterschied zwischen der Dielektrizitätskonstante im ungepolten und gepolten Zustand der Keramik relativ klein. Im Vergleich dazu ist der Einfluss des Zinngehaltes um ein Vielfaches größer. Die Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten d_{31} ist in Abb. 2.19 dargestellt. Der Koeffizient steigt bei allen vier Zinngehalten mit der Erhöhung der Polungsfeldstärke an.

Für BTS7.5, BTS10, BTS12.5 ist dies bis zu einer Polungsfeldstärke von 1.5 kV/mm zu beobachten. Danach sind die Proben fast vollständig gepolt. Die Keramik mit 15 mol% Sn (BTS15) befindet sich bei Raumtemperatur in der paraelektrischen Phase und besitzt keine piezoelektrischen, sondern nur elektrostriktive Eigenschaften.

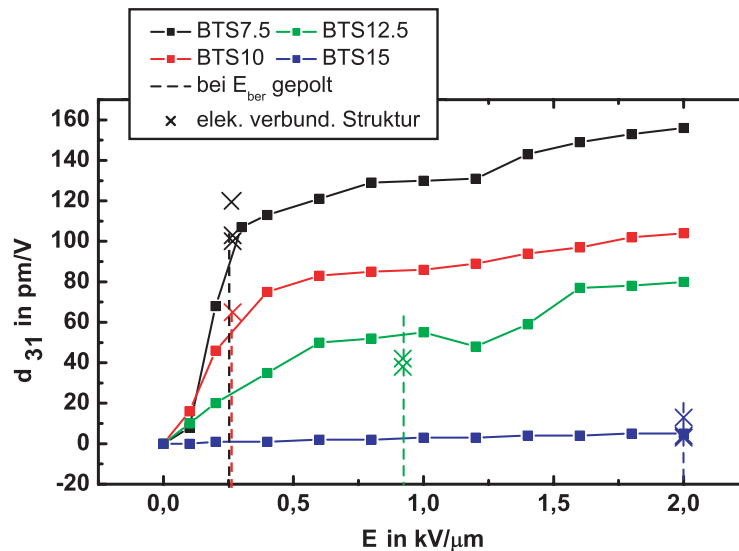


Abbildung 2.19: Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten d_{31} von der Polungsfeldstärke für $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ -Keramik mit verschiedenem Zinngehalt

Parallel zu dieser Untersuchung wurden die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften von elektrisch verbundenen Strukturen mit 2, 3 und 4 Schichten gemessen. Die Strukturen wurden zunächst mit dem berechneten Feld \overline{E}_{ber} (s. Gl. (2.3)) 5 Sekunden gepolt. Nach 24 Stunden wurden dann die dielektrischen und piezoelektrischen Koeffizienten der einzelnen Schichten gemessen. In Abb. 2.19 sind die Ergebnisse mit einem Kreuz dargestellt. In diesem Diagramm sind auch die Daten der elektrischen Feldstärke aus Tabelle 2.2 eingetragen (Punktlinie). In erster Näherung stimmen die d_{31} -Koeffizienten der Schichten der elektrisch verbundenen Mehrschichtstrukturen gut mit den Werten der homogenen Materialien überein. Das bestätigt die Annahme, dass bei kurzen Polungszeiten die Polarisation des Schichtsystems durch die Schicht mit der kleinsten maximalen Polarisation - in diesem Fall BTS15 - begrenzt wird. Dabei ist die die Anzahl und Zusammensetzung der anderen Schichten nicht von Bedeutung.

Die größte Abweichung tritt bei der empfindlichsten Neukurve, d.h. BTS7.5, auf. Wiederholte Messungen haben gezeigt, dass die Ursachen der Abweichungen statistische Schwankungen und Messfehler sind, die ungefähr 8% betragen. Trotz dieser Abweichungen ist es immer noch möglich, die Modellierung des Polungsverhaltens der Mehrschichtsysteme zu verwenden, um die Verteilung der piezoelektrischen Eigenschaften in der inhomogenen Keramik nach der Polung abzuschätzen.

2.7 Einfluss der Polungsrichtung auf das Polungsverhalten von $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ basierten Mehrschichtsysteme

Im Unterschied zu homogenen Proben spielt bei der Polung des hier untersuchten Mehrschichtsystems eine große Rolle, an welcher Elektrode die Spannung und an welcher die Masse angeschlossen wurde. Zum Beispiel kann der Bimorph BTS(7.5-15) durch Anlegen des Polungsfeldes in der Richtung des chemischen Gradienten, d.h. $\text{BTS7.5} \rightarrow \text{BTS15}$ oder in der Richtung antiparallel zum Gradient, d.h. $\text{BTS15} \rightarrow \text{BTS7.5}$ gepolt werden.

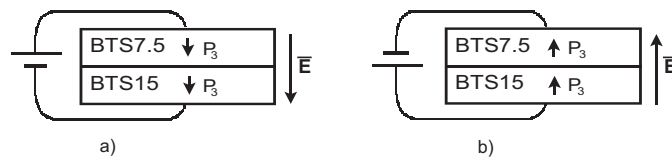


Abbildung 2.20: Kennzeichnung der positiven (a) und negativen (b) Polungsrichtungen

Um die Polungsrichtungen zu unterscheiden wurde die Richtung parallel zum chemischen Gradient als **positive Polungsrichtung** und die antiparallel zum chemischen Gradient als **negative Polungsrichtung** bezeichnet (s. Abb. 2.20).

In Abb. 2.21 ist die ferroelektrische Neukurve von zwei verschieden gepolten monolithischen Bimorphen BTS(7.5-15) dargestellt. Ein Bimorph wurde dabei in positiver

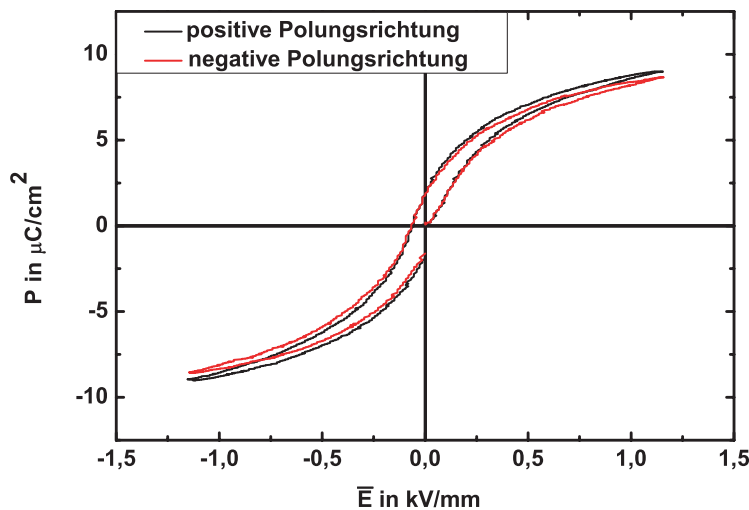


Abbildung 2.21: Neukurven der Polarisation von zwei monolithischen Bimorphen BTS(7.5-15), gepolt in positiver bzw. negativer Polungsrichtung

Richtung gepolt und der andere in negativer Richtung. Die Kurven wurden bei Raumtemperatur und 10 Hz gemessen. Die Neukurven beider Bimorph sind fast gleich und

dieser Fakt ist in guter Übereinstimmung mit der Elektrizitätstheorie, die besagt, dass in jedem Moment die elektrische Verschiebung und damit in erster Näherung auch die Polarisation überall gleich sind (Gl. 3.2) und das unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldes. Ein Unterschied ist bereits in der Neukurve der Dehnung S_3 zu erkennen. Hier zeigt der in positiver Richtung gepolte Bimorph eine etwas höhere maximale Dehnung in Feldrichtung (Abb. 2.22).

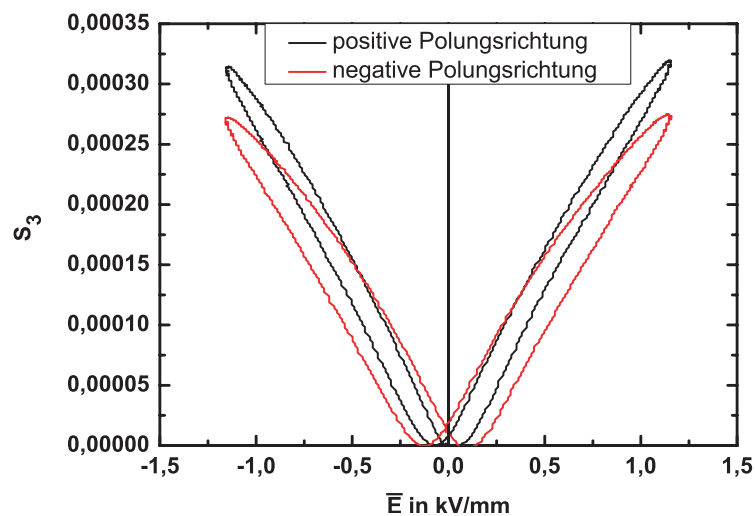
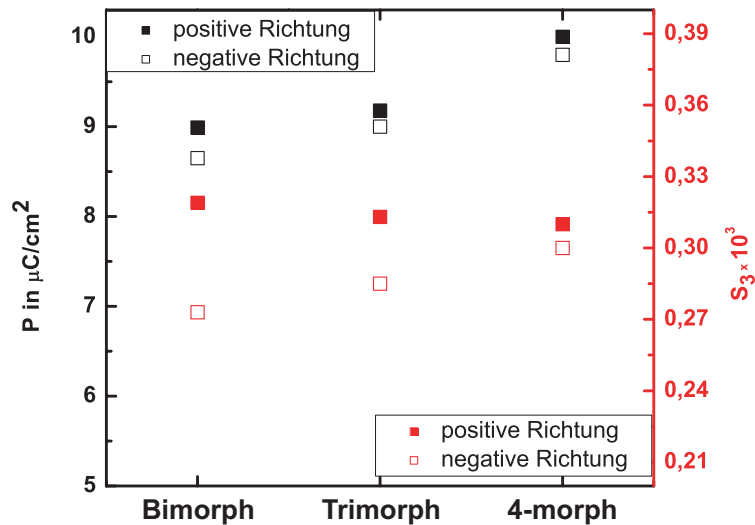


Abbildung 2.22: Neukurven der Dehnung von zwei monolithischen Bimorphen BTS(7.5-15), gepolt in positiver und negativer Polungsrichtung

Die gemessene maximale Polarisation und die maximale Dehnung von monolithischen Bimorph, Trimorph und 4-morph aus der Gruppe II sind in der Abb. 2.23 dargestellt. Bei der Polarisation ist dabei kein Einfluss der Schichtanzahl zu erkennen. Wie beim Bimorph unterscheidet sich beim Trimorph und 4-morph die maximale Polarisation in positiver und negativer Richtung kaum voneinander. Bei der maximalen Dehnung verschwindet der Unterschied zwischen positiv und negativ gepolten Proben mit der Zunahme der Schichtanzahl. Beim 4-morph sind beide Richtungen fast gleichberechtigt. Es ist dabei anzumerken, dass dabei die maximale Dehnung bei positiver Polungsrichtung leicht ab- und bei negativer Polungsrichtung leicht zunimmt. Hier kann man vermuten, dass es für ein ideales Gradientenmaterial keine große Rolle spielen wird, in welcher Richtung es gepolt wurde. Bisher konnte die Ursache dieses Effektes noch nicht geklärt werden. Es ist durchaus möglich, dass die Leitfähigkeit der Schichten oder die Herstellungsbedingungen eine Rolle spielen. Die Untersuchungen müssen weiter fortgesetzt werden. Welche Auswirkungen dieser Effekt auf das Biegeverhalten der Aktuatoren hat, wird in einem späteren Abschnitt diskutiert.



Abbildungung 2.23: Maximale Polarisierung und maximale Dehnung von in positive oder negative Polungsrichtungen gepolten monolithischen Bimorph-, Trimorph- und 4-morph aus Gruppe II

2.8 Feldabhängigkeit des Polungsverhaltens des auf $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ basierten Mehrschichtsystems

Eine Erhöhung der Polungsfeldstärke in Mehrschichtsystemen führt zur Erhöhung der lokalen Feldstärke in alle Schichten. Betrachten wir das Zweischichtsystem BTS(7.5-15), um eine Vorstellung über den realen Einfluss einer Zunahme der Polungsfeldstärke zu bekommen. Bei einem Anstieg des Polungsfeldes vom ursprünglich berechneten Wert von 1.15 kV/mm auf 2 kV/mm nimmt der Wert der maximalen Polarisierung des Bimorphs von 8.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ auf 10.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ zu (s. Abb. 2.24). Entsprechend den bisher diskutierten Annahmen ist dieser Wert gleich für die Polarisierung in den einzelnen Schichten. Das Feld in BTS15 steigt dementsprechend von 2 kV/mm auf 3.6 kV/mm an, während es in der BTS7.5-Schicht nur von 0.28 kV/mm auf 0.4 kV/mm zunimmt. Allerdings führt diese Zunahme der Feldstärke in der nur teilweise gepolten Schicht BTS7.5 zu einer Verbesserung der Polung, was sich z.B. in einer Zunahme des piezoelektrischen Koeffizienten d_{31} von 100 pm/V auf 120 pm/V erkennen lässt.

Bei einer maximalen Polungsfeldstärke von 2 kV/mm sollte sich die maximale Polarisierung für Bimorph-, Trimorph- und 4-morph unterscheiden, da es auf Grund der verschiedenen Schichtzahlen zu einer jeweils anderen Feldverteilung kommt. In Abb. 2.25 sind die Neukurven der monolithischen Systeme aus der Gruppe II dargestellt. Wie man sieht, ist die maximale Polarisierung aller drei Systeme fast gleich. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei sehr hohen Feldstärken (mehr als 2 kV/mm) die Polarisierung in der BTS15-Schicht kaum noch ansteigt. Daraus folgt, dass bei einer weiteren Erhöhung der elektrischen Spannung das Feld fast nur in der BTS15 Schicht ansteigen wird. Die-

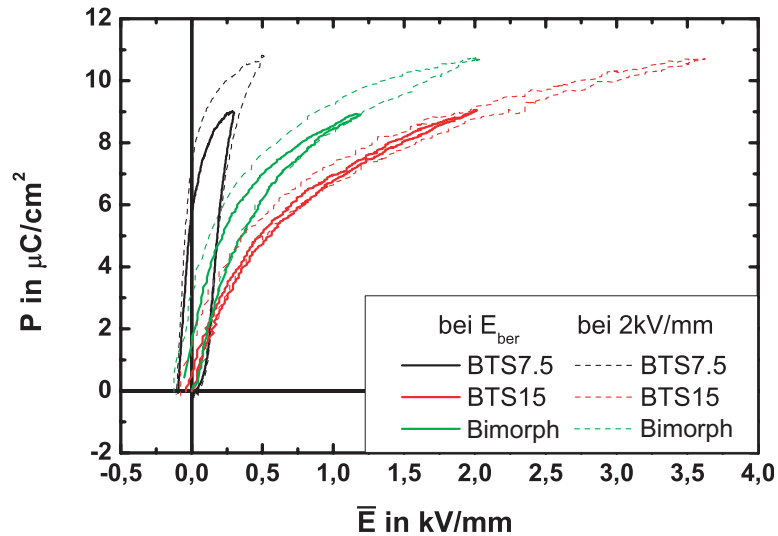


Abbildung 2.24: Neukurven von einzelnen BTS7.5 und BTS15 Keramiken und monolithischem BTS(7.5-15) Bimorph, gemessen bei E_{ber} und 2 kV/mm

ser Effekt ist dabei umso größer, je größer die Anzahl der Schichten ist. Die Feldstärke und damit der Polungsgrad der anderen Schichten wird sich nur sehr wenig ändern und damit von der Anzahl der Schichten kaum beeinflusst. In Tabelle 2.4 sind der Anstieg des elektrischen Feldes und die piezoelektrische Koeffizienten d_{31} für alle Zinngehalt aus Gruppe II dargestellt. Hier sind die Mittelwerte der piezoelektrischen Koeffizienten dargestellt, auf Grund von Schwankungen der maximalen Polarisation können die Werte sich bis zu 10% unterscheiden.

Zinngehalt	$E_3^{(i)}$, kV/mm		d_{31} , pm/V	
	bei E_{ber}	bei 2 kV/mm	bei E_{ber}	bei 2 kV/mm
BTS7.5	0.28	0.4	100	120
BTS10	0.255	0.5	60	80
BTS12.5	1.0	1.6	50	80
BTS15	2	3.6-5.5	2	4

Tabelle 2.4: Verteilung des elektrischen Feldes und der piezoelektrischen Koeffizienten für die Polungsfeldstärken E_{ber} und 2 kV/mm

Neben den piezoelektrischen Kleinsignaleigenschaften d_{31} ist insbesondere auch die maximale Dehnung des Gesamtsystems von der maximalen Feldstärke abhängig. In Abb. 2.26 ist die Dehnung S_3 für monolithische und geklebte Bimorph in Abhängigkeit von der Feldstärke dargestellt. Im Vergleich zur Polarisation, bei der eine Zunahme der Gesamtpolarisation von 25% zu beobachten war, nimmt die Dehnung bei einer Erhöhung der Polungsfeldstärke von E_{ber} auf 2 kV/mm um ca. 50 % zu. Andererseits bleibt die

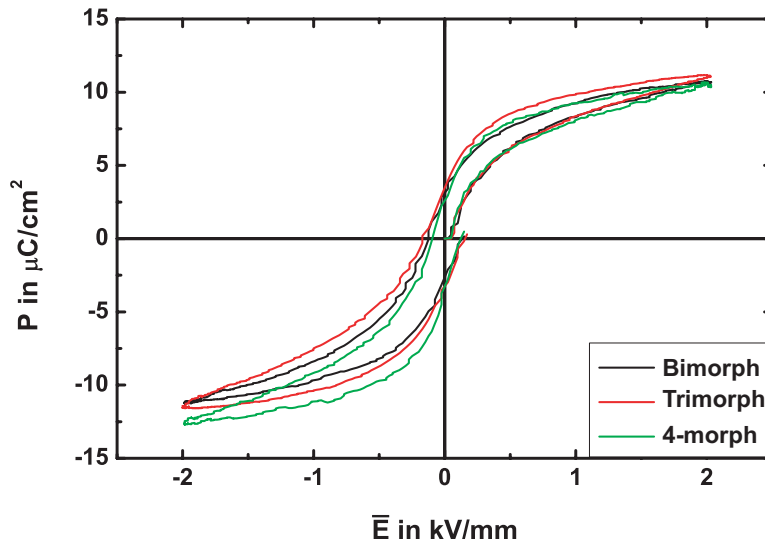


Abbildung 2.25: Neukurven von monolithischen Systemen aus Gruppe II bei 2 kV/mm und 10 Hz

remanente Dehnung auch bei einer Polungsfeldstärke von 2 kV/mm nahezu konstant.

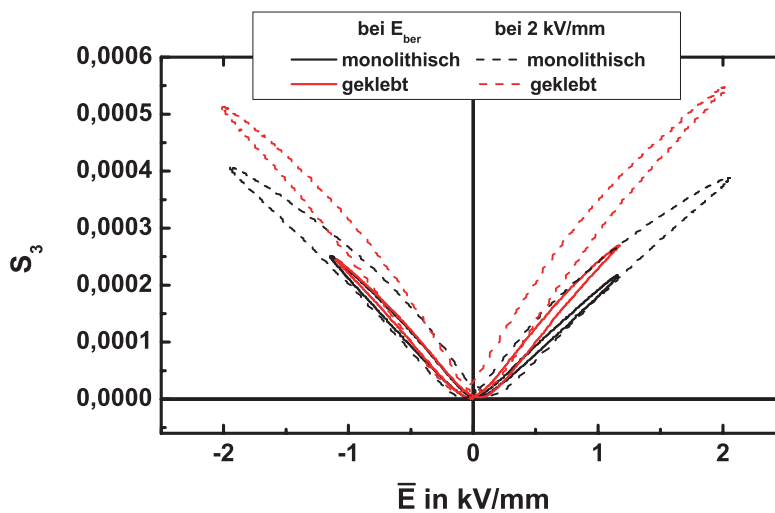


Abbildung 2.26: Die Dehnungskurve von monolithischen und geklebten Bimorph BTS(7.5-15) beim Polungsfeld $E_{ber}=1.15$ kV/mm und 2 kV/mm

2.9 Polungsverhalten der Mehrschichtsysteme unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit

2.9.1 Modellierung des Polungsverhaltens von Mehrschichtsystemen unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Polungszeiten, d.h. die Zeit während der das Polungsfeld angelegt ist, waren bei den bisher beschriebenen Untersuchungen nicht länger als 15 Sekunden und können als kurz bezeichnet werden. Diese kurzen Polungszeiten wurden gewählt, um zum einen die folgenden Ergebnisse der Biegeuntersuchungen mit den Messungen der Polarisationsneukurven vergleichen zu können, die auf Grund des Messprinzips der Sawyer-Tower-Schaltung bei Frequenzen von 0.1 Hz und höher gemessen wurden. Zum anderen konnte dadurch bei der Modellierung der Neukurven zunächst die Leitfähigkeit der Keramiken vernachlässigt werden. Andererseits erscheint es notwendig, bei einem längeren Polungsvorgang mit einem Gleichfeld die Leitfähigkeit der Keramik zu berücksichtigen.

Einen ersten Hinweis, dass der Polungsgrad von kurzgepolten Mehrschichtsysteme nicht nur von der Polungsfeldstärke abhängt, sondern auch ein zeitabhängiges Verhalten aufweist, erhielten wir durch die Untersuchung des Biegeverhaltens bei zyklischer Belastung mit relativ hohen Anregungsspannungen. In Abb. 2.27 sind die Auslenkungen eines monolithischen BTS(7.5-15)-Biegeelements dargestellt. Der Bieger wurde zunächst kurzzeitig (5 Sekunden) bei 1.15 kV/mm gepolt. Dann wurde die Auslenkung des freien Endes des einseitig fixierten Biegers gemessen. Eine genaue Beschreibung dieser Messung findet sich im nächsten Kapitel. Der Biegeaktuator wurde dann mit einer unipolaren

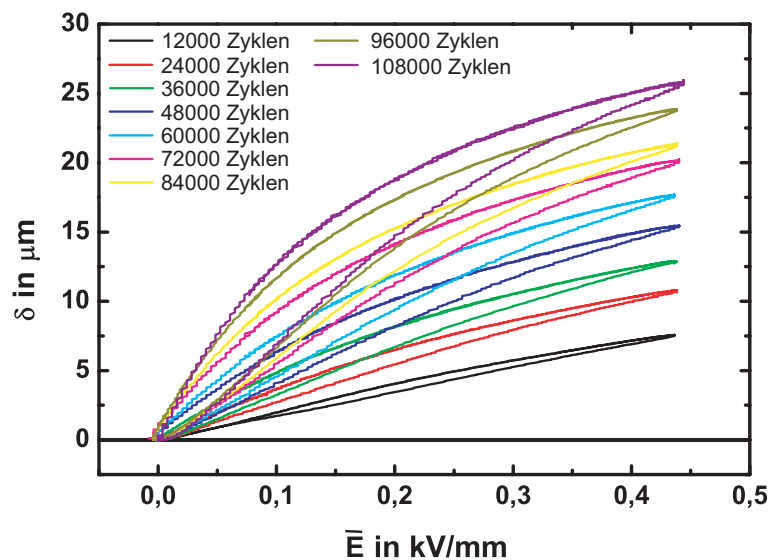


Abbildung 2.27: Abhängigkeit der Auslenkung eines kurzgepolten monolithischen BTS(7.5-15) Aktuators von der Anzahl der Zyklenzahl bei 500 V

elektrischen Spannung von 500 V (0.44 kV/mm) und 137 Hz zyklisch belastet. Nach einem Zyklusintervall von ~ 12000 wurde die Auslenkung erneut gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass die maximale Auslenkung mit der Anzahl der Zyklen wesentlich ansteigt und nach 10^6 Zyklen mehr als dreimal höher ist als bei der ersten Messung. Dieser Effekt wurde bei zyklischen Belastungen beobachtet, bei der die Anregungsfeldstärke in der Nähe oder über der Koerzitivfeldstärke der Keramik lag. Eine solche Zunahme der Auslenkung kann nur mit einer zeitabhängigen Veränderung der elektrischen Feldverteilung im Mehrschichtsystem und der damit verbundenen besseren Polung der bisher nur teilweise gepolten piezoelektrisch aktiven Schicht erklärt werden.

Wurde hingegen nur die Polungsfeldstärke geändert, die Polungszeit jedoch mit 5 Sekunden konstant gehalten, konnte zwar eine leichte Zunahme der Auslenkung beobachtet werden, jedoch nicht in dem Maße, wie es durch die Zyklisierung erreicht wurde. Im Folgenden soll deshalb kurz am Beispiel eines Zweischichtsystems diskutiert werden, wie sich die Feldstärkeverteilung auf Grund der Leitfähigkeit des Material mit der Zeit ändert. Die Grundidee dieser Modellierung basiert auf der Arbeit von Or et al [100].

Die dielektrische Verschiebung in der i -ten Schicht ergibt sich nach Gl. (2.1) aus

$$D_3^{(i)} = \varepsilon_0 E_3^{(i)} + P_3^{(i)}(E_3^{(i)}), \quad (2.12)$$

wobei das elektrische Feld E_3 und damit auch Polarisierung und Verschiebung zeitabhängige Größen sein können. Bisher wurden Raumladungen im System vernachlässigt. Diese können an den Grenzschichten z.B. durch den Leitfähigkeitsstrom und Polarisationsunterschiede zwischen benachbarten Schichten entstehen [100]. Der gesamte elektrische Strom im System setzt sich zusammen aus dem Verschiebungsstrom und dem Strom, hervorgerufen durch die Leitfähigkeit σ des Materials

$$J_{ges} = \dot{D}_3^{(i)} + \sigma^{(i)} E_3^{(i)} \quad (2.13)$$

und ist in allen Schichten konstant. Setzt man Gl. (2.12) in Gl. (2.13) ein und ersetzt die zeitliche Ableitung der Polarisierung durch

$$\frac{dP(E(t))}{dt} = \frac{dP}{dE} \frac{dE}{dt} = P' \dot{E}, \quad (2.14)$$

dann erhält man für ein Zweischichtsystem die Differentialgleichung

$$\sigma^{(1)} E_3^{(1)} + \varepsilon_0 \dot{E}_3^{(1)} + P_3' \dot{E}_3^{(1)} = \sigma^{(2)} E_3^{(2)} + \varepsilon_0 \dot{E}_3^{(2)} + P_3' \dot{E}_3^{(2)}. \quad (2.15)$$

Aus Gl. (2.7) erhält man

$$\dot{E}_{ber} h = \dot{E}_3^{(1)} h^{(1)} + \dot{E}_3^{(2)} h^{(2)}. \quad (2.16)$$

Bei vorgegebenem Verlauf der angelegten Spannung U_{ges} kann man aus den Gl. (2.15), (2.16) den zeitlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke in den beiden Schichten berechnen. Voraussetzung dafür ist wiederum die Kenntnis der Abhängigkeit $P_3(E_3)$ der Keramik, d.h. für die Berechnung des Polungsprozesses von ungepolten Keramiken sind dies die Neukurven der Materialien.

Die Auswirkungen der Berücksichtigung der Leitfähigkeit soll nun am Beispiel des BTS(7.5-15) Systems diskutiert werden. In erster Näherung wird angenommen, dass die Leitfähigkeit $\sigma^{(BTS15)}$, $\sigma^{(BTS7.5)}$ beider Schichten gleich sind. Wie bereits im Abschnitt 2.4.2 beschrieben, fällt der größte Teil der angelegten Spannung über der BTS15-Schicht ab ($E_3^{(BTS15)} > E_3^{(BTS7.5)}$). Auf Grund der höheren Feldstärke ist der Leitfähigkeitsstrom (Gl. (2.13)) in dieser Schicht größer als in der BTS7.5-Schicht. Dadurch beginnen sich gleich nach dem Anlegen der elektrischen Spannung an der Zwischenschicht elektrische Ladungen anzusammeln. Diese ihrerseits beeinflussen die Größe des Feldes in den Schichten. Im hier betrachteten Fall wird die Feldstärke $E_3^{(BTS15)}$ mit der Zeit kleiner und die Feldstärke $E_3^{(BTS7.5)}$ wird größer. Die Änderung der Feldstärke führt wiederum zur Änderungen der Ströme in den Schichten: Der Strom in der BTS15-Schicht wird kleiner und der in der BTS7.5-Schicht größer. Dieser Prozess hält so lange an, bis die Gesamtströme $J^{(BTS15)}$ und $J^{(BTS7.5)}$ in den Schichten gleich sind, d.h.

$$J^{(BTS15)} = J^{(BTS7.5)} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \sigma^{(BTS15)} E_3^{(BTS15)} &= \sigma^{(BTS7.5)} E_3^{(BTS7.5)} \\ \frac{\sigma^{(BTS15)}}{\sigma^{(BTS7.5)}} &= \frac{E_3^{(BTS7.5)}}{E_3^{(BTS15)}} = 1. \end{aligned} \quad (2.18)$$

In diesem Sättigungsfall, der nach endlicher Zeit eintritt, werden sich keine weiteren Ladungen an der Zwischenschicht ansammeln und das Verhältnis der elektrischen Feldstärken wird gleich dem reziproken Verhältnis der Leitfähigkeiten sein. Im BTS(7.5-15) System z.B. wird das Feld in den Schichten wegen gleicher Leitfähigkeit auch gleich sein (s. Gl. (2.18)). Die Zeit bis zum Einstellen dieses Gleichgewichtszustandes ist von den absoluten Werten der Leitfähigkeiten abhängig. Je größer diese sind, umso schneller stellt sich das Gleichgewicht ein.

Die für die Modellierung notwendigen Leitfähigkeiten sind für große Feldstärken - wie es bei der Polung der Fall ist - z.Z. noch wenig untersucht. Hier bietet die Modellierung die Möglichkeit, aus dem Fitten experimenteller Daten, Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit der Keramik zu ziehen. Das Polungsverhalten von Mehrschichtsystemen unter Berücksichtigung der Leitfähigkeiten wurde mit dem Computeralgebrasystem *Mathematica* von C. Pientschke numerisch gelöst [101]. Die experimentell bestimmten Neukurven der BTS-Keramik wurden hier nicht mit einem Polynom sondern mit einer tanh-Funktion angefitet. Die Ergebnisse der Modellierung werden im Folgenden mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

2.9.2 Messung der Feldstärkeverteilung beim Polen mit Gleichfeld

Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Feldstärkeverteilung in einem Mehrschichtsystem wurde mittels eines hochohmigen Elektrometers Keithley 6514 (200 TΩ Eingangswiderstand) durchgeführt. Damit ist es möglich, die elektrischen Felder in den Schichten während des Polungsvorganges direkt zu messen. Dazu wurden zwei Schichten BTS7.5 und BTS15 elektrisch miteinander verbunden. Will man die Feldstärke in

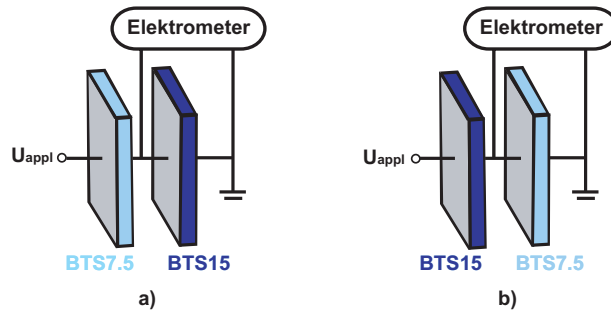


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung der Verbindung der Proben mit dem Elektrometer mit **a)** positive und **b)** negative angelegter Spannung

beiden Schichten bei gleicher Feldrichtung messen, so muss man die Schichten vertauschen und gleichzeitig das Vorzeichen der angelegten Spannung ändern. So kann man, wenn das Feld in positiver Richtung (Abb. 2.28 **(a)**) angelegt ist, die Spannung in der BTS15-Schicht messen, und wenn das Feld in negativer Richtung (Abb. 2.28 **(b)**) angelegt ist, die Spannung in der BTS7.5-Schicht messen. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit der Modellierung verglichen und Abschätzungen zur Leitfähigkeit der Keramik durchgeführt. Die Abb. 2.29 zeigt den zeitlichen Verlauf der elektrischen Felder in den beiden Schichten bei einer angelegten Gleichspannung von 1.4 kV. Dabei wurde

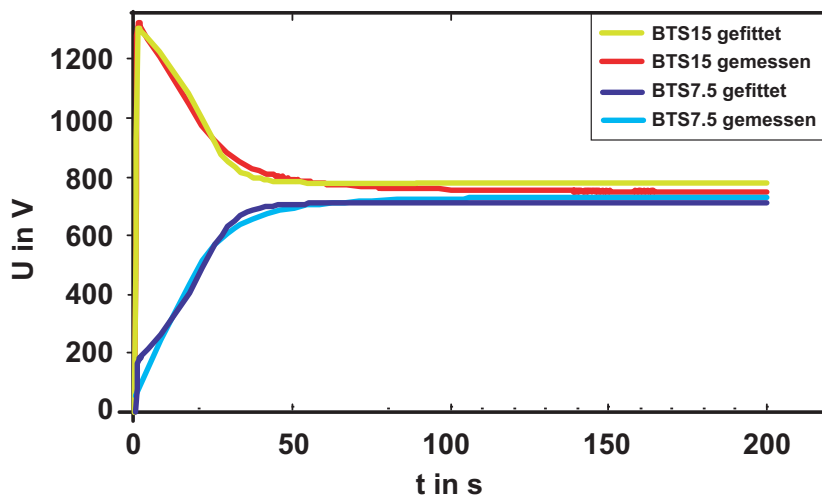


Abbildung 2.29: Gemessener und modellierter zeitlicher Verlauf der Feldstärken im Bimorph BTS(7.5-15) während der Polung mit Gleichspannung

die Spannung in einer Schicht direkt gemessen, die Spannung in der anderen Schicht wurde aus der Differenz zur angelegten Spannung bestimmt. Die Feldstärken am Beginn der Messung entsprechen den Feldern, die bei der Modellierung ohne Leitfähigkeit als Maximalwerte berechnet wurden. Dies ist ein weiterer Beweis für die Zulässigkeit dieser Modellierung, da unmittelbar nach dem Einschalten des Polungsfelds die Leitfähigkeit zunächst keine Rolle spielt. Im weiteren Verlauf steigt die Feldstärke in der bis dahin unvollständig gepolten Schicht BTS7.5 weiter an, bis es nach zirka einer Minute zu einem Sättigungszustand kommt, die Feldstärken in beiden Schichten sind annähernd gleich groß. Der Anstieg der Feldstärke in der BTS7.5 Schicht ist mit einer Zunahme der Polarisation verbunden. Durch Anfitzen der experimentellen Daten, wurde eine Leitfähigkeit der BTS-Keramiken von ca. $2 \cdot 10^{-9} (\Omega m)^{-1}$ bestimmt.