

**Bestimmung der Domänentextur in
piezoelektrischen Aktoren mittels polarisierter
Raman - Spektroskopie**



Diplomarbeit am
Institut für Struktur- und Funktionskeramik,
Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der Materials
Center Leoben Forschung GmbH

Leoben, 25.11.2015

Petra Kaufmann

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benützt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, am

.....

(Unterschrift)

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Struktur- und Funktionskeramik unter der Leitung von Herrn o. Univ. Prof. Dr. Robert Danzer für die Unterstützung während der Erstellung meiner Arbeit bedanken. Besonderer Dank gilt dabei meinen Betreuern ao. Univ. Prof. Dr. mont. Peter Supancic, Dr. Marco Deluca und Dr. Sören Röhrig die stets ein offenes Ohr für meine Anliegen hatten und mir bei meinen Fragen mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Der österreichischen Bundesregierung, insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit) und der österreichischen Wissenschaftsfonds (FWF) wird für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Rahmen des von der Materials Center Leoben GmbH abgewickelten Projektarbeit (TRP 302 – N20) sehr herzlich gedankt.

Ein weiterer Dank gilt der Firma TDK für die Bereitstellung des Probenmaterials.

Besonders bedanken möchte ich mich noch bei meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht haben und meinen Geschwistern, dessen motivierender Worte ich mir stets bewusst sein kann. Abschließend möchte ich mich noch bei meinem Freund Roland bedanken, der mich in jeder Lebenslage unterstützt und es immer wieder schafft mich von meinem Alltagstrott zu befreien.

Kurzfassung Deutsch

Die hervorragenden Eigenschaften wie z.B. schnelle Reaktionszeiten und trotzdem hohe Präzision piezoelektrischer Werkstoffe haben zu vielen Anwendungen u.a. in der Automobilindustrie geführt. Einer dieser Werkstoffe ist Bleizirkonattitanat, welcher als Piezo – Aktor eine Anwendung in Kraftstoff – Einspritzsystemen im Automobilssektor findet. Maßgebenden Einfluss auf die mechanischen und funktionellen Eigenschaften dieses Werkstoffes hat dabei die Domänenendichteverteilung. Um die Eigenschaften und auch die Zuverlässigkeit des Werkstoffes zu verbessern ist es von Bedeutung diese Domänenendichteverteilung zu bestimmen.

In dieser Arbeit werden unterschiedlich konditionierte (ungepolte, gepolte bzw. gedrückte) Piezo – Aktoren mittels polarisierter Raman – Spektroskopie untersucht. Polarisierter Raman – Messungen können zur Anwendung kommen, da das Raman – Signal eine Richtungsabhängigkeit bei Drehung der Probe um ihre eigene Achse zeigt. Es finden Untersuchungen im remanenten und auch im in – situ konditionierten Zustand statt. Des Weiteren wird auch noch untersucht, ob die Art der Probenvorbereitung (zuerst konditioniert und dann mechanisch präpariert bzw. umgekehrt) einen Einfluss auf die oberflächennahen Raman – Untersuchungen ausübt. Zusätzlich wird auch noch geklärt ob eine spezielle chemo – mechanische Präparationstechnik Einfluss auf die mechanischen Spannungen an der Oberfläche der Probe hat.

Die ermittelten Abhängigkeiten der Intensität werden dann als Basis für eine Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation eingesetzt, deren Ergebnis eine Domänenendichteverteilung abbildet. Dazu werden zuerst durch Zuhilfenahme einer Kalibrationsmessung die Elemente des Ramantensors bestimmt. Zu Beginn der Simulation werden zufällig orientierte Kristalle im Material angenommen und während der Simulation werden deren Orientierungen so geändert, dass sich die simulierten Intensitätsverläufe den gemessenen annähern.

Um die Ergebnisse aus den polarisierten Raman – Messungen zumindest qualitativ zu stützen wurden Vickers - Härteeindrücke in die gemessenen Proben induziert und die an den Ecken des Eindruckes entstandenen Risse vermessen. Anhand der Risslängen kann qualitativ beurteilt werden, welche Domänenverteilung im Material vorliegt. Diese Information wurde dann mit den Ergebnissen der Raman – Untersuchungen verglichen. Dabei wurden

Härteeindrücke im remanenten Zustand der Probe sowie auch in einem in – situ gedrückten Zustand mit verschiedenen Druckspannungen untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass im remanent konditionierten Material nur eine sehr schwache Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel vorliegt. Sie verstärkt sich jedoch bei den in – situ konditionierten Proben um ein Vielfaches. Diese Ergebnisse konnten durch Härteprüfungen bestätigt werden.

Kurzfassung Englisch

The excellent properties of piezoelectric materials, like short reaction time and high precision, lead to several applications for instance in the automobile industry. One of the most important piezoelectric compositions is lead zirconate titanate, which is often used as a multilayer actuator in fuel injection systems in the automobile sector. The electro - mechanical properties can be greatly influenced by the ferroelectric domain density orientation distribution function. In order to improve the properties and also the reliability of application, the domain orientation distribution needs being characterized.

In this work, several piezo actuators with different pre – treatments (unpoled, poled and compressed) were analysed via polarised Raman spectroscopy. This technique was selected because the Raman signal is direction – dependent if the sample is rotated around its rotational axis. The focus of these measurements lay on the intensity dependence of the Raman spectrum from the rotation angle of the different samples. The amplitude and shape of the intensity vs. angle curve is in fact dependent on the local domain orientation distribution. The measurements were realized either on specimens in the remanent state in – situ by applying electric field or mechanical load during measurement. Further, the influence of the sample preparation route (first treatment then preparation or vice versa) on the surface sensitive Raman measurements was studied. In this respect, a particular chemo – mechanical preparation technique was used to clarify the preparation induced stresses and their influences on the Raman studies.

The intensity dependences of the Raman spectra obtained out of these studies were used to simulate the domain orientation distribution function via a Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation. To use this simulation it is necessary to know the elements of the Raman tensor of the material. Therefore a calibration measurement was used to determine these parameters. At the beginning of the simulation all crystals are taken as uniformly oriented. During the simulation the orientation of the crystals is altered until the difference of the intensity - dependence of the simulated and measured signal is as small as possible. The result of this iterative procedure is the full domain orientation distribution function of the investigated samples.

Furthermore, Vickers indentations on the same samples were used to qualitatively confirm the results of the polarized Raman measurements. From the different crack lengths originating from indentation corners it is possible to estimate qualitatively the overall orientation of the domains in the sample. These results

were compared with the results of the Raman experiments. The indentations were applied in the remanent and in the in – situ compressed state with different compression stresses.

In conclusion, the results of the experiments show that the intensity dependence of the samples in the remanent state is much smaller than in the in – situ treated state.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines über Piezokeramiken	4
2.1	Eigenschaften von Piezokeramiken.....	4
2.1.1	Piezoelektrizität.....	4
2.1.2	Dielektrizität	6
2.1.3	Ferroelektrizität	6
2.2	Piezoelektrische Materialien	9
2.2.1	Perowskitstruktur	11
2.2.2	Bleizirkonattitanat PZT	13
2.3	Anwendungen piezoelektrischer Materialien	14
2.3.1	Anwendungen des direkten Piezoeffekts	14
2.3.2	Anwendung des indirekten piezoelektrischen Effekts	15
3	Theorie der Raman – Spektroskopie	17
3.1	Grundprinzip der Raman – Spektroskopie: klassische Betrachtungsweise	17
3.2	Anwendung der Raman – Spektroskopie auf Bleizirkonattitanat	20
3.3	Winkelabhängige Raman – Messungen	23
3.4	Aufbau eines Raman - Spektrometers.....	30
3.4.1	Lichtquelle/Laser.....	31
3.4.2	Optisches System.....	32
3.4.3	Spektrometer	33
4	Probenpräparation und Konditionierung der Proben	36
4.1	Probenbeschreibung.....	36
4.2	Prozessrouten zur Probenvorbereitung	36
4.3	Probenvorbereitung	37
4.3.1	Konditionierung.....	37

4.3.2	Präparation	39
5	Raman – Messungen.....	42
5.1	Messparameter und Ablauf der Messungen	42
5.1.1	Messparameter.....	42
5.1.2	Ablauf der winkelabhängigen Messungen	42
5.2	Auswertung der Raman – Daten	45
5.3	Ermittlung der quantitativen Domänenverteilung unter Anwendung des Reverse – Monte – Carlo Verfahrens	48
5.3.1	Bestimmung der Parameter des Raman – Tensors.....	48
5.3.2	Ablauf des Reverse – Monte – Carlo Verfahrens.....	50
5.4	Ergebnisse der Raman – Untersuchungen und RMC Auswertung	52
5.4.1	Ergebnisse der Raman – Untersuchungen an ungepolten Proben... ..	52
5.4.2	Ergebnisse der Raman – Untersuchungen an konditionierten Proben	54
6	Analyse der Rissausbreitung durch Härteeindrücke	60
6.1	Zähigkeitseffekte in Piezokeramiken	60
6.1.1	Verhalten der Domäne an einer Rissspitze	60
6.1.2	Einfluss der Konditionierung auf das Zähigkeitsverhalten von Piezokeramiken	61
6.2	Durchführung und Parameter der Vickers – Eindrücke im remanenten Zustand.....	62
6.3	Durchführung und Parameter der Vickers – Eindrücke im gedrückten Zustand.....	63
6.4	Ergebnisse der Härteprüfung.....	63
7	Interpretation und Diskussion der Ergebnisse.....	67
7.1	Einfluss der OPU – Präparationstechnik.....	67
7.2	Einfluss der Prozessroute auf die Raman –Untersuchungen	70
7.3	Interpretation der Ergebnisse aus den in – situ Experimenten	73
8	Zusammenfassung und Ausblick	76
9	Literaturverzeichnis	79

10	Anhang	84
A.	Konditionierungskurven	84
B.	Präparationsschritte und Oberflächenbeschaffenheit nach der Präparation	85
C.	Abschätzung der aufgebrachten Druckspannungen	88
D.	Fitten der normierten Raman – Spektren.....	93
E.	Risslängen der Härteeindrücke	98

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vielschicht – Aktor als Anwendung in Kraftstoff – Einspritzsystem [3].....	2
Abbildung 2:	(a) Direkter und (b) indirekter piezoelektrischer Effekt: (i) Kontraktion; (ii) Expansion [6]	5
Abbildung 3:	Beziehung zwischen dielektrischen, pyroelektrischen und ferroelektrischen Materialien [8]	7
Abbildung 4:	Umklappen von Domänen durch mechanische Druckspannung (Ferroelastizität) [9]	8
Abbildung 5:	a) Ablauf der Polung in Bezug auf die Domänenorientierung: 1) vor der Polung; 2) während der Polung; 3) nach der Polung b) Abhängigkeit der Dehnung (bipolare Dehnungshysterese) bzw. Polarisierung (dielektrische Hysterese) vom elektrischen Feld [10]	9
Abbildung 6:	Einteilung der Piezoelektrischen Materialien [12].....	10
Abbildung 7:	Darstellung der kubischen Perowskitstruktur mit flächenzentrierten Sauerstoffionen [10].....	11
Abbildung 8:	Darstellung der kubischen Perowskitstruktur mit raumzentrierten Kationen [10].....	12
Abbildung 9:	Lokales Dipolmoment entlang der (111) – Richtung in PZT [10].	12
Abbildung 10:	Phasendiagramm PZT [5]	14
Abbildung 11:	Funktionsprinzip eines Drucksensors [8].....	15
Abbildung 12:	Aufbau eines piezoelektrischen Vielschicht – Aktors [15]	16
Abbildung 13:	Darstellung gestreuter Strahlungen anhand von Quecksilber [19].. ..	19
Abbildung 14:	Anwendung der Formel (13) in Bezug auf die Raman – Aktivität [19].....	20
Abbildung 15:	Raman – Spektrum von PZT [23].....	21
Abbildung 16:	Darstellung des verwendeten Koordinatensystems [24]	21
Abbildung 17:	Darstellung der Domänenverteilung a) im gepolten Zustand und b) im gedrückten Zustand.....	27
Abbildung 18:	Raman – Spektrometer mit eingezeichnetem Strahlengang [32]	30
Abbildung 19:	Leistung verschiedener Laser in Abhängigkeit der Wellenlänge [16].....	31
Abbildung 20:	Beispiel für verschiedene Objektivtypen [33]	33

Abbildung 21:	Funktionsweise eines konfokalen Hole [33]	33
Abbildung 22:	Abbildung eines a.) Singlespektrographs [34] und b.) eines Dreifachmonochromators [35].....	34
Abbildung 23:	Abbildung eines Brechungsgitters [16].....	35
Abbildung 24:	Funktionsweise eines Gitters: a.) bei vertikalem Gitter; b.) bei gedrehtem Gitter [34]	35
Abbildung 25:	Darstellung eines präparierten Piezo - Aktors	36
Abbildung 26:	Prozessrouten für die Probenvorbereitung.....	37
Abbildung 27:	Anordnung der Proben auf dem Probenteller.....	40
Abbildung 28:	Struers PlanoPol – V mit Probenteller.....	40
Abbildung 29:	Probenplan aller vorhandenen Proben.....	41
Abbildung 30:	Erweiterter Probenplan	43
Abbildung 31:	Fünf beliebig gewählte Messpunkte innerhalb einer Elektrode bei der Drehwinkelposition $\theta = 0^\circ$	43
Abbildung 32:	Schematischer Aufbau der Messungen für den remanenten Zustand	44
Abbildung 33:	Aufbau der in – situ Messung mit elektrischem Feld	45
Abbildung 34:	Darstellung des gefitteten Spektrums	47
Abbildung 35:	Ablauf des RMC Verfahrens zur quantitativen Ermittlung der Domänentextur	50
Abbildung 36:	Darstellung der Domänenverteilung mittels Kugelausschnitt	51
Abbildung 38:	Domänen im isotropen Material a.) vor und b.) nach der Rissausbreitung [40, 42]	61
Abbildung 39:	Domänen im anisotropen Material a.) vor und b.) nach der Rissausbreitung [40, 42]	62
Abbildung 40:	Vermessung der Risslängen	63
Abbildung 41:	Beispielhafte Darstellung typischer Härteeindrücke für a.) ungepoltes Material in der aktiven Zone, b.) ungepoltes Material in der passiven Zone, c.) gepoltes Material im remanenten Zustand, d.) gedrücktes Material im remanenten Zustand und e.) in – situ gedrücktes Material (58 MPa).....	66
Abbildung 42:	Darstellung der Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel der Probe.....	67

Abbildung 43: Darstellung der Ergebnisse der ungepolten Proben: a.) B02 mit OPU und b.) C01 ohne OPU	68
Abbildung 44: Konditionierungskurven von a.) Drücken und b.) Polen	84
Abbildung 45: Rahmen zur Aufbringung von Druckspannungen	88
Abbildung 46: Normierte Daten der fünf einzelnen Punkte der Raman - Messung	96
Abbildung 47: Abziehen des Untergrundes.....	97
Abbildung 48: Einlesen der einzelnen Peaks zum Fitten	97

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Raman – Moden und Raman – Tensoren von PZT und Polarisationsvektoren der Raman – Spektroskopie [22].....	23
Tabelle 2:	Abhängigkeit der Raman – Intensität von verschiedenen Parametern	26
Tabelle 3:	Vergleich zwischen Einkristall und Polykristall im gepolten Fall	28
Tabelle 4:	Vergleich zwischen Einkristall und Polykristall im gedrückten Fall ..	29
Tabelle 5:	Darstellung der Ergebnisse der in – situ gepolten Probe	49
Tabelle 6:	Vergleich der Raman – Messungen mit den simulierten Daten verschiedener b/a Verhältnisse	49
Tabelle 7:	Ergebnisse der Auswertung des ungepolten Materials	53
Tabelle 8:	Darstellung der Ergebnisse des gepolten Materials im remanenten Zustand	55
Tabelle 9:	Darstellung der Ergebnisse des gedrückten Materials im remanenten Zustand	56
Tabelle 10:	Ergebnisse der in – situ gedrückten Probe.....	57
Tabelle 11:	Darstellung der Ergebnisse der in – situ gepolten Probe	59
Tabelle 12:	Ergebnisse (Mittelwert \pm Standardabweichung) der Vermessung der Risslängen verschiedener konditionierter Proben im remanenten Zustand (pro Zustand 9 Eindrücke).....	64
Tabelle 13:	Ergebnisse (Mittelwert \pm Standardabweichung) der Risslängen aus den in – situ Experimenten.....	65
Tabelle 14:	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Härteeindrücken.....	69
Tabelle 15:	Vergleich der Raman – Untersuchungen mit den Härteeindrücken	72
Tabelle 16:	Darstellung der Domänenrichtverteilung aller durchgeführten Raman – Untersuchungen	74
Tabelle 17:	Parameter der verschiedenen Schleifstufen.....	85
Tabelle 18:	Parameter der einzelnen Polierschritte	85
Tabelle 19:	Oberflächenbeschaffenheiten der einzelnen Präparationsschritte ..	86
Tabelle 20:	Daten des Druckversuchs zur Ermittlung der Federkonstante	90
Tabelle 21:	Erzeugte Druckspannungen bei bestimmter Windungszahl	92

Tabelle 22:	Riszlängen in μm der Härteeindrücke im ungepolten Material in der aktiven Zone.....	98
Tabelle 23:	Riszlängen in μm der Härteeindrücke im ungepolten Material in der passiven Zone.....	98
Tabelle 24:	Riszlängen in μm der Härteeindrücke im gepolten Material (remanent).....	99
Tabelle 25:	Riszlängen in μm der Härteeindrücke im gedrückten Material (remanent).....	99
Tabelle 26:	Riszlängen in μm der Härteeindrücke im in – situ gedrückten Material	100

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
D_i	elektrische Ladungsverschiebung	Cm^{-2}
d_{ijk}	piezoelektrischer Koeffizient (direkter Effekt)	CN^{-1}
T_{jk}	Spannungstensor	Nm^{-2}
S_{jk}	Dehnungstensor	-
d'_{ijk}	piezoelektrischer Koeffizient (indirekter Effekt)	mV^{-1}
E_i, E_k, E_l	elektrische Feldkomponente	Vm^{-1}
k_{eff}	Kopplungskoeffizient	-
ε_{ij}	dielektrische Konstante	Fm^{-1}
ε_0	dielektrische Konstante von Vakuum $\varepsilon_0 = 8,85 * 10^{-12} \text{ As}/(\text{Vm})$	$\text{As}/(\text{Vm})$
ε_r	relative Permittivität	-
P_i	Polarisation des Materials	Cm^{-2}
M_{ijkl}	Koeffizient der Elektrostriktion	$\text{N}/(\text{m}^2\text{V}^2)$
T_c	Curie – Temperatur	K
E_c	Koerzitivfeld	Vm^{-1}
ΔS	Gesamtdehnung während der Polung	-
S_r	remanente Dehnung	-

P_{rem}	remanente Polarisation	Cm^{-2}
U	Spannung	V
F	Kraft	N
d	Dicke des Drucksensors	M
P	Dipolmoment	Cm
α	Polarisierbarkeit	Cm^2V^{-1}
ν_0	Frequenz des anregenden Lichtes	s^{-1}
t	Zeit	s
dQ	physikalische Auslenkung um die Gleichgewichtslage	m
Q_0	maximale Auslenkung um die Gleichgewichtslage	m
ν_{vib}	Frequenz der vibrierenden Atome	s^{-1}
α_0	Polarisierbarkeit im Gleichgewichtszustand	Cm^2V^{-1}
I	Intensität der emittierten Streuung	-
e_i, e_s	Polarisationsvektoren des einstrahlenden bzw. gestreuten Lichtes	-
\mathfrak{R}	Ramantensor	-
a, b	Elemente des tetragonalen Raman – Tensors	-
G_{Ic}	kritische Energiefreisetzungsrate	J/m^2
G_0	Energiefreisetzungsrate ohne Domänenklappen	J/m^2
ΔG_{Ic}	durch Domänenklappen verursachte Erhöhung der Energiefreisetzungsrate	J/m^2

h	halbe Breite der Umklappzone	m
$\sigma_{coercive} \Delta \varepsilon_{switching}$	Energiedichte des Umklappprozesses	J/m ³
σ_{appl}	an einer Rissspitze vorliegende Zugspannungen	MPa
\mathfrak{R}_{xyz}	richtungsabhängige Raman – Tensor	-
Φ_{xyz}	Orthogonale Transformationsmatrix	-
$\tilde{\Phi}_{xyz}$	inverse orthogonale Transformationsmatrix	-
θ	Euler- bzw. Drehwinkel	°
φ, ψ	Eulerwinkel	°
α	Aperturwinkel	°
σ	Druckspannung	MPa
A	Querschnittsfläche	m ²

1 Einleitung

Die Geschichte der Piezomaterialien geht bis ins Jahr 1880 zurück, in dem die Gebrüder Jacques und Pierre Curie bei Versuchen an Turmalin - Kristallen entdeckten, dass bei mechanischer Beanspruchung Ladungen an der Kristalloberfläche entstehen, deren Menge sich proportional zur Beanspruchung verhält. Dieser Effekt wird heute piezoelektrischer Effekt oder kurz Piezoeffekt genannt. Weiters wurde auch noch bekannt, dass durch Anlegen einer Spannung eine Dehnung im Material hervorgerufen wird. Dieser Effekt wird indirekter oder auch inverser Piezoeffekt genannt. Die ersten Anwendungen, die auf dem piezoelektrischen Prinzip beruhten, waren Ultraschallwandler und Schwingquarze. Der Durchbruch der Piezomaterialien gelang jedoch erst einige Jahre nach der Entdeckung, als sich herausstellte, dass ihre speziellen Eigenschaften zu einem Fortschritt in der Messtechnik führten. [1]

Im Laufe der Jahre wurde die Gruppe der Materialien, die piezoelektrische Eigenschaften zeigen, ständig erweitert und somit wuchs auch das Anwendungspotential stark an.

Heutzutage stellen eine große Anwendungsgruppe die piezokeramischen Aktoren dar, die aufgrund ihrer verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu Einschicht - Aktoren meist in Vielschichtbauweise ausgeführt werden. Durch den Vielschichtaufbau können sehr hohe Dehnungen mit relativ kleiner Spannungsanregung erreicht werden. Um eine gleich große Dehnung in einem Bulk – Material wie in einem Vielschicht – Aktor erreichen zu können, müssten dabei unrealisierbar hohe Spannungen aufgebracht werden.

Nach der Herstellung sind keramische piezoelektrische Vielschicht – Aktoren noch nicht in technischen Anwendungen einsetzbar, da deren Domänen zufällig orientiert sind. Unter Domäne werden einzelne Bereiche, welche dieselbe Orientierung aufweisen bezeichnet. Um das Material als Aktor anwenden zu können, müssen die Domänen eine bevorzugte Orientierung in eine Richtung aufweisen bzw. muss das Material ferroelektrisch sein. Dies kann z.B. durch einen elektrischen Polungsablauf, bei dem an das Material ein elektrisches Feld angelegt wird, erreicht werden. Aufgrund der herausragenden Eigenschaften von ferroelektrischen Keramiken wie z.B. kurzen Reaktionszeiten und hoher Präzision werden sie im Automobilsektor unter anderem in Kraftstoff – Einspritzsystemen eingesetzt, wie in Abbildung 1 abgebildet. Maßgebenden Einfluss auf die Leistung haben dabei die mechanischen Eigenschaften, welche wiederum sehr stark von

der Veränderung der ferroelektrischen Domänen während des Betriebes durch das Anlegen einer Spannung beeinflusst werden. Um diese Bauteile weiterentwickeln zu können ist es daher essentiell die Domänenstruktur zu charakterisieren und die Textur im Material zu bestimmen. [2]

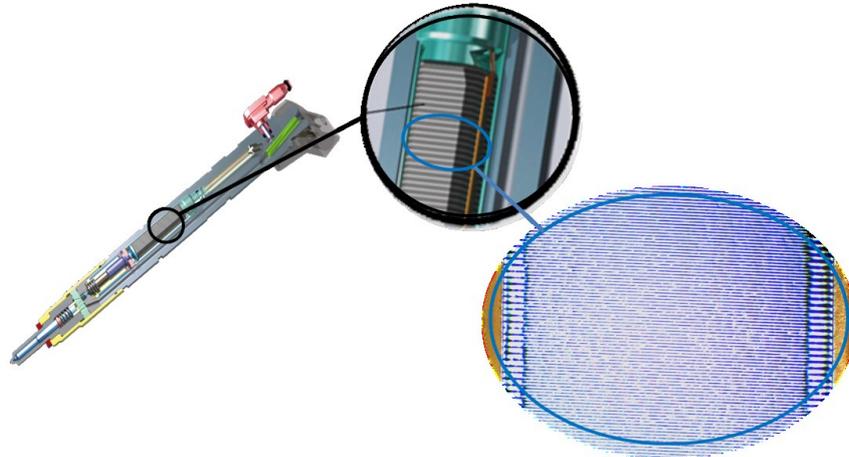


Abbildung 1: Vielschicht – Aktor als Anwendung in Kraftstoff – Einspritzsystem [3]

Ziel dieser Arbeit ist es die lokale Domänenstruktur von stark unterschiedlich konditionierten, piezokeramischen Vielschicht – Aktoren mit Hilfe von polarisierter Raman – Spektroskopie im remanenten sowie auch im gesättigten Zustand zu bestimmen. Der Grund weshalb hier eine polarisierte Raman – Spektroskopie zur Anwendung kommt liegt in der Tatsache, dass das Signal, welches durch die Raman – Messungen erhalten wird, eine Richtungsabhängigkeit vom Drehwinkel der Probe um ihre eigene Achse zeigt. Der Vorteil der Raman – Spektroskopie im Vergleich mit röntgenographischen Untersuchungen liegt in der relativ einfachen Probenpräparation. Die Konditionierung der verwendeten Aktoren soll dabei durch elektro – mechanische Belastungen, d.h. durch Anlegen von mechanischer oder elektrischer Spannung, erfolgen.

Dazu sollen Raman – Messungen über einen bestimmten Winkelbereich mit einer vorgegebenen Schrittweite erfolgen. Die durch die Raman – Messungen erhaltenen Spektren sollen anschließend gefittet und die Intensität in Abhängigkeit vom Drehwinkel der Probe dargestellt werden. Werden die relativen Intensitäten über den Drehwinkel geplottet, so liefert dies Informationen über die lokale Domänen - Texturverteilung. Die Quantifizierung der Textur im Probenmaterial erfolgt durch eine weitere Aufbereitung der Daten mittels eines Reverse Monte

Carlo (RMC) Verfahrens. Diese Methode gewährt weiters einen Vergleich von perfekt oder unterschiedlich gepoltem bzw. ungepoltem Material mit dem vorhandenen Probenmaterial.

Da es sich bei den Raman – Messungen um sehr oberflächensensitive Messungen handelt, ist es notwendig einen möglichst oberflächenschonenden Bearbeitungsablauf zur Probenpräparation zu wählen. Durch die Probenpräparation werden jedoch unweigerlich lokale Spannungen an der Probenoberfläche erzeugt, welche die Orientierung der Domänen verändern können. Daher sollte untersucht werden, ob ein Einfluss von unterschiedlichen Probenvorbereitungsrouten auf die oberflächennahen Raman – Messungen vorliegt oder nicht. Zusätzlich sollte noch analysiert werden, ob durch einen weiteren Präparationsschritt mit einer Oxidpoliersuspension ein besseres Ergebnis erzielt werden kann.

Um die Raman – Messungen zumindest qualitativ zu stützen werden zusätzlich zu den Raman – Messungen Vickers – Härteeindrücke im remanenten Zustand und auch in – situ erzeugt. Dabei sind die an den Ecken der Härteeindrücke induzierten Risse bzw. deren Risslänge von besonderer Bedeutung, da diese Auskunft über eine lokale Domänentextur geben. Durch das Vermessen der jeweiligen Risslängen kann dann durch Vergleichen verschiedener Proben abgeschätzt werden, welcher Grad der Texturierung vorliegt.

Als Probenmaterial dienen kommerzielle Piezo – Aktoren der Firma TDK aus Deutschlandsberg. Bei den Elektroden handelt es sich um Silber/Palladium – Elektroden. Die dazwischenliegenden keramischen Schichten sind aus Bleizirkonattitanat aufgebaut.

2 Allgemeines über Piezokeramiken

2.1 Eigenschaften von Piezokeramiken

2.1.1 Piezoelektrizität

Das Wort „Piezo“ leitet sich aus dem Griechischen ab und bedeutet so viel wie Druck. Die Piezoelektrizität ist demnach die Eigenschaft einiger Materialien Ladungen an der Oberfläche zu erzeugen, wenn eine mechanische Spannung auf sie wirkt. [4]

Grundsätzlich kann zwischen direktem und indirektem piezoelektrischen Effekt unterschieden werden:

- a) Wenn eine mechanische Spannung auf das Material wirkt und somit Ladungen an der Oberfläche erzeugt werden, so spricht man vom direkten piezoelektrischen Effekt, wie in Abbildung 2(a) dargestellt. Die elektrische Ladungsverschiebung kann dabei nach Formel (1) berechnet werden:

$$D_i = d_{ijk} * T_{jk} , \quad (1)$$

wobei D_i die elektrische Ladungsverschiebung in Cm^{-2} , d_{ijk} der piezoelektrische Koeffizient in CN^{-1} und T_{jk} der Spannungstensor in Nm^{-2} sind.

- b) Wird das Material jedoch elektrisch angeregt, z.B. durch ein elektrisches Feld, so ist dessen Antwort eine mechanischen Dehnung und es wird vom indirekten oder inversen Piezoeffekt gesprochen. Das Prinzip des inversen Piezoeffekts wurde in Abbildung 2(b) dargestellt und kann anhand von Gleichung (2) beschrieben werden:

$$S_{jk} = d'_{ijk} * E_i . \quad (2)$$

Dabei sind S_{jk} der Dehnungstensor, d'_{ijk} der piezoelektrische Koeffizient in mV^{-1} und E_i eine elektrische Feldkomponente in Vm^{-1} . [5, 6]

Thermodynamische Betrachtungen zeigen, dass die Koeffizienten, welche die Dehnung mit dem elektrischen Feld und die Spannung mit der Polarisation verknüpfen gleich, groß sind ($d_{ijk} = d'_{ijk}$). [5]

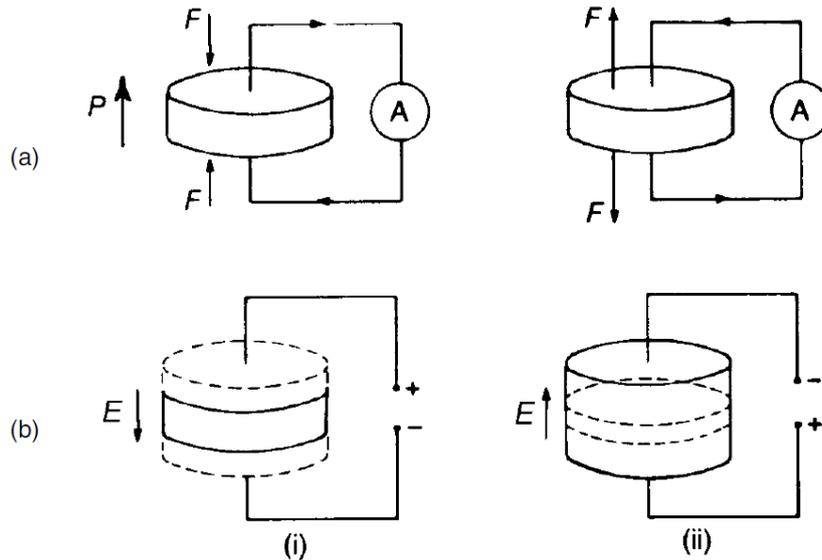


Abbildung 2: (a) Direkter und (b) indirekter piezoelektrischer Effekt: (i) Kontraktion; (ii) Expansion [6]

Das Verhältnis der umgewandelten (gespeicherten) Energie (mechanisch oder elektrisch) zur eingebrachten Energie (elektrisch oder mechanisch) ist definiert als das Quadrat des Kopplungskoeffizienten k_{eff} , wie in Formel (3) dargestellt:

$$k_{eff}^2 = \frac{\text{gespeicherte mechanische (elektrische) Energie}}{\text{eingebrachte elektrische (mechanische) Energie}} \quad (3)$$

Die Werte von k_{eff} können zwischen 0,05 und 0,94 liegen und typische Werte von Quarz liegen bei 0,1, für Bariumtitanat bei 0,4 und für Bleizirkonattitanat zwischen 0,5 und 0,7. Moderne Anwendungen benötigen heutzutage einen Kopplungskoeffizienten, der größer als 0,75 ist! [5, 7]

2.1.2 Dielektrizität

In einem dielektrischen Material ist die elektrische Verschiebung D_j definiert durch die Beziehung (4)

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j , \quad (4)$$

wobei ε_{ij} (Fm^{-1}) die dielektrische Konstante und E_j eine elektrische Feldkomponente repräsentieren. Die dielektrische Konstante kann weiters durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \varepsilon_{r,ij} , \quad (5)$$

wobei ε_0 die dielektrische Konstante von Vakuum und $\varepsilon_{r,ij}$ die relative Permittivität des Materials sind. Durch Einsetzen der relativen Permittivität aus Gleichung (5) in Gleichung (4) erhält man folgenden Ausdruck:

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i . \quad (6)$$

P_i wird dabei als die Polarisierung des Materials bezeichnet, welche durch das elektrische Feld in das Material induziert wird. Wenn eine Polarisierung auch dann vorliegt, nachdem das elektrische Feld aufgebaut und wieder entfernt wurde, dann ist dieser Anteil auch in P_i enthalten. [6]

2.1.3 Ferroelektrizität

Wenn die Richtung der polaren Achse eines pyroelektrischen Materials (=Änderung der Polarisierung durch Änderung der Temperatur) durch Anlegen eines elektrischen Feldes permanent geändert werden kann, so spricht man von einem ferroelektrischen Material. Alle ferroelektrischen Materialien sind pyroelektrisch und auch piezoelektrisch, wie in Abbildung 3 dargestellt. Beim Abkühlen einiger ferroelektrischer Materialien kann es zur Umwandlung von paraelektrisch zu ferroelektrisch kommen. Dies tritt bei einer materialabhängigen

Temperatur, der Curie – Temperatur T_c auf. Nahe der T_c sind die Gitter oft sehr „weich“ und lassen sich mit kleinem elektrischem Feld bereits sehr stark polarisieren und erreichen somit eine sehr hohe Permittivität, die zwischen 10.000 und 80.000 liegen kann. Durch das Auftreten der Umwandlungstemperatur weist das Material temperaturabhängige Eigenschaften auf. Eine Umwandlung kann bei einigen Materialien auch bei hinreichend großen Spannungsfeldern bei Raumtemperatur auftreten, wobei dann von einer “Feld – induzierten, ferroelektrischen Phasenumwandlung“ gesprochen wird. [2]

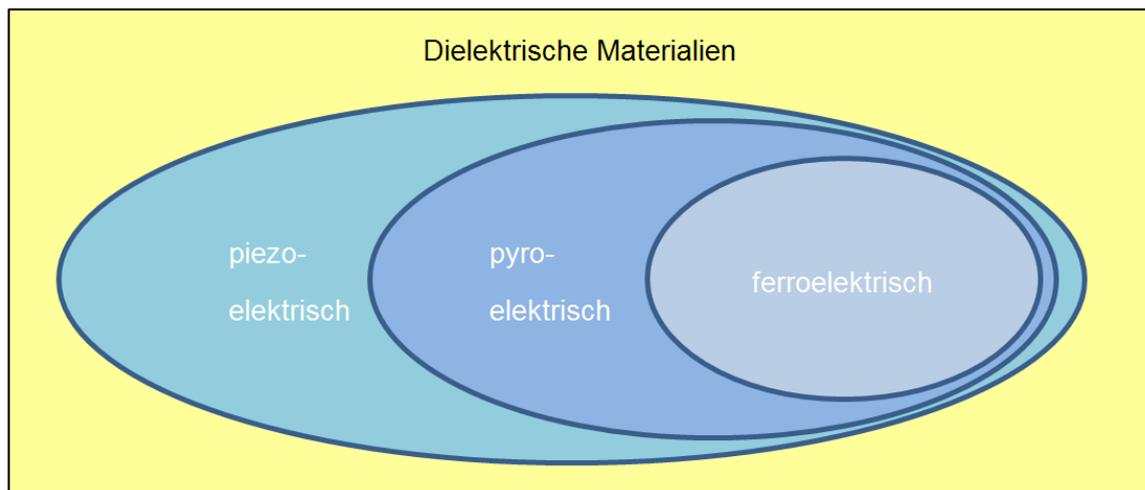


Abbildung 3: Beziehung zwischen dielektrischen, pyroelektrischen und ferroelektrischen Materialien [8]

2.1.3.1 Ferroelektrische Domänenstruktur

Beim Abkühlen eines ferroelektrischen Materials bis unter T_c erfährt das Material eine Phasentransformation, bei der Ionen im Gitter verschoben werden. Diese Verschiebung führt zu einer Gitterverzerrung und verursacht somit eine Änderung in der Symmetrie. Die Stärke der Gitterverzerrung ist abhängig von der Struktur und der Zusammensetzung des Materials. Um die Energie im System möglichst gering zu halten, spalten sich die Kristalle in einzelne Bereiche, sogenannte Domänen, auf. Jeder Bereich hat eine bestimmte Orientierung und somit auch eine bestimmte Polarisation. Wenn die Orientierung benachbarter Bereiche in einem tetragonalen Material 90° zueinander verschoben sind, so spricht man von 90° - Wänden und bei 180° von 180° - Domänenwänden. Andere Phasen können Domänenwände auch mit anderen Winkeln aufweisen. Durch Aufbringen von äußeren Belastungen, wie z.B. einem elektrischen Feld bzw. mechanischer Spannungen, können Domänen ihre Orientierung ändern, wie beispielhaft in

Abbildung 4 zeigt wird. Diese Effekte werden Ferroelektrizität bzw. Ferroelastizität genannt. Dies führt zu einer Dehnung im Material, welche die Grundlage des Piezoeffekts ist. Bei einer 180° Verdrehung der Wände tritt keine elastische Deformation auf, sondern nur bei einem Unterschied von 90° im Fall von tetragonalen Domänen. [2, 9]

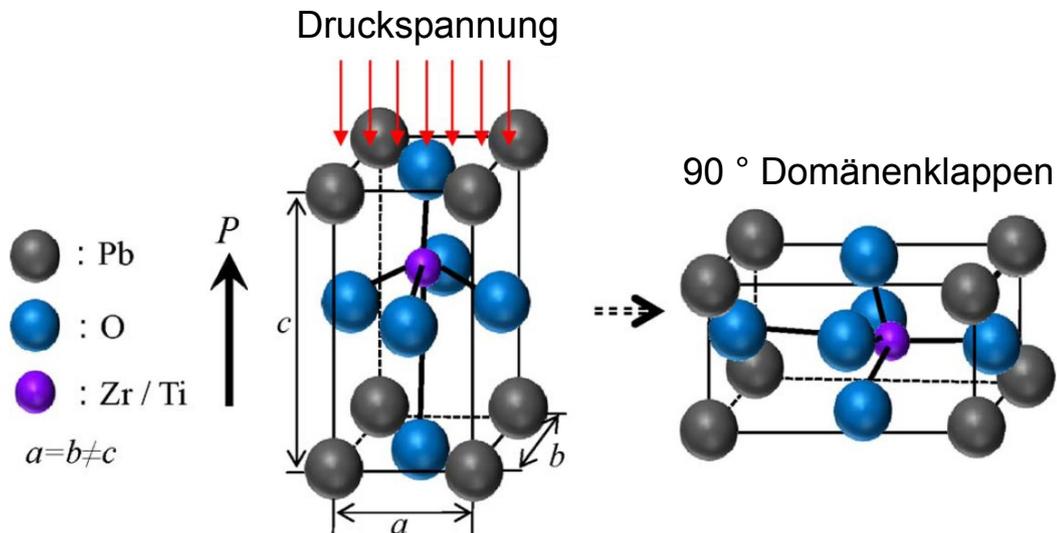


Abbildung 4: Umklappen von tetragonalen ferroelektrischen Domänen durch mechanische Druckspannung (Ferroelastizität) [9]

In einem polykristallinen Material sind die kristallographischen Orientierungen der einzelnen Domänen zufällig orientiert. Dies führt dazu, dass durch die Existenz von Domänen die Symmetrie des ferroelektrischen Kristalls höher ist als jene der einzelnen Domänen. Die Gesamtsymmetrie eines Kristalls wird dadurch zentrumssymmetrisch und das Material somit piezoelektrisch inaktiv. Um das piezoinaktive Material zu aktivieren, muss eine Transformation in ein nicht – zentrumssymmetrisches Gitter erfolgen. Dies kann z.B. durch Anlegen von (elektrischen oder mechanischen) Spannungen erreicht werden. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes richten sich dabei die Domäne so aus, dass ihre Orientierung möglichst nahe an der Orientierung des angelegten Feldes liegt. Dieser Prozess wird Polung genannt und ist nur bei ferroelektrischen Materialien durchführbar. Das minimale elektrische Feld, das bei der Polung angelegt werden muss um eine Änderung der Domänenorientierung zu erreichen, wird als Koerzitivfeld E_c bezeichnet. Die Polung erfolgt meist direkt beim Hersteller unter genau definierten Bedingungen von z.B. Temperatur (unter T_c) und elektrischem

Feld, welches viel größer als das Koerzitivfeld ist. Das Verhalten der Domänen während der Polung in Bezug auf dessen Orientierung ist in Abbildung 5a) dargestellt, wobei ΔS als Gesamtdehnung während der Polung und S_r als remanente Dehnung nach der Polung bezeichnet werden. Die Abhängigkeit der Dehnung bzw. der Polarisation sind in Abbildung 5b) abgebildet, wobei P_{rem} die remanente Polarisation der Domänen beschreibt. [2, 10, 11]

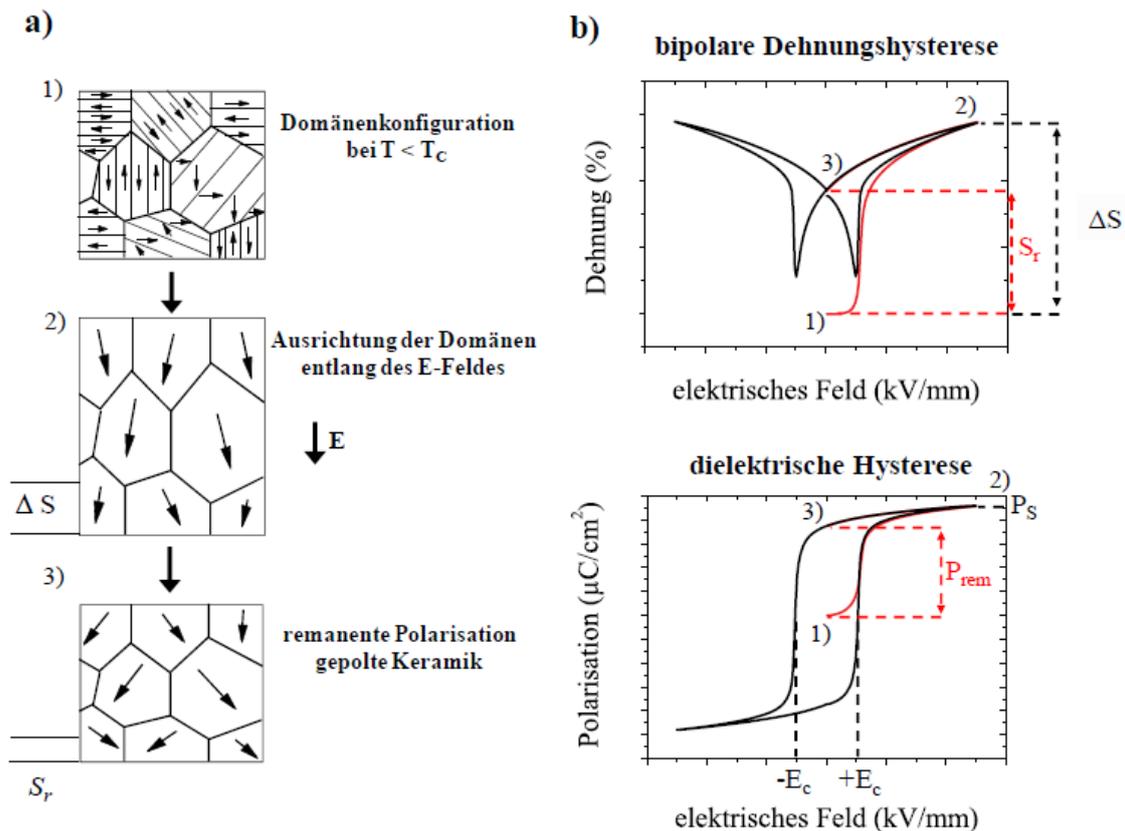


Abbildung 5: a) Ablauf der Polung in Bezug auf die Domänenorientierung: 1) vor der Polung; 2) während der Polung; 3) nach der Polung b) Abhängigkeit der Dehnung (bipolare Dehnungshysterese) bzw. Polarisation (dielektrische Hysterese) vom elektrischen Feld [10]

2.2 Piezoelektrische Materialien

Einkristalline piezoelektrische Materialien können, z.B. wie in Abbildung 6 dargestellt, eingeteilt werden:

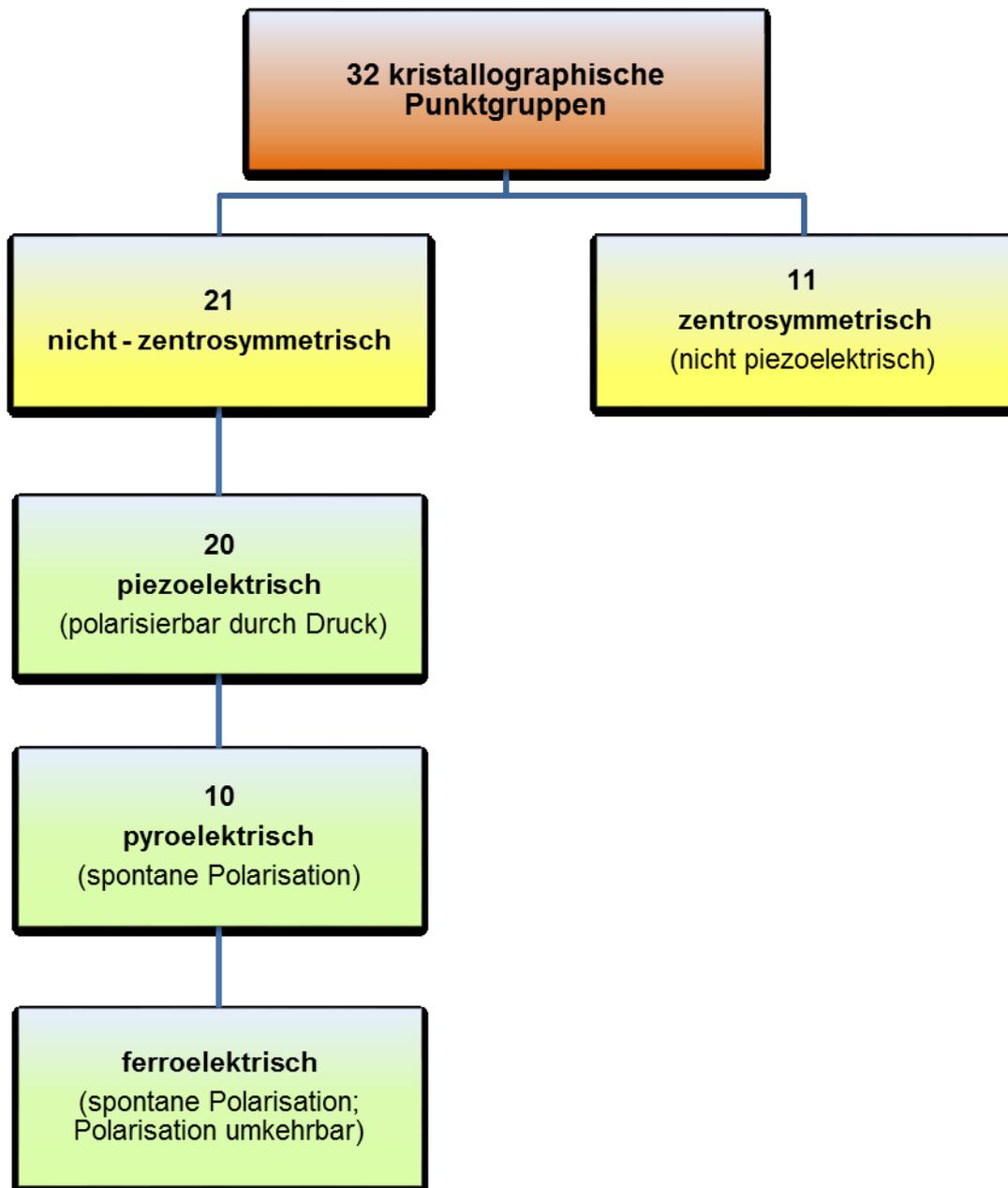


Abbildung 6: Einteilung der Piezoelektrischen Materialien [12]

Im technischen Bereich kommen oftmals Polykristalle zum Einsatz. Die wichtigste Voraussetzung, damit ein kristallines Material unter Druckanwendungen Ladungen an der Oberfläche erzeugen kann und somit piezoelektrisch aktiv wird, ist, dass es keine zentrosymmetrische Kristallstruktur aufweist. Als Beispiel für solche Materialien lassen sich z.B. anorganische Verbindungen, wie Quarz (SiO_2) oder Bleizirkonattitanat oder aber auch organische, wie Polyvinylidene - Fluorid (PVDF), nennen. Für technische Anwendungen kommen jedoch hauptsächlich anorganische Materialien, Keramiken und Einkristalle zum Einsatz. [2, 13]

Diese Materialien haben aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften, auf welche im Kapitel 2.1 näher eingegangen wurde, ein breites Anwendungsspektrum und werden daher oft als Sensoren, Aktoren, Motoren und auch als Transformatoren eingesetzt. [2]

Die am häufigsten verwendeten piezoelektrischen Materialien sind dabei oxidische Keramiken, wie z.B. Bariumtitanat BaTiO_3 , Bleizirkonattitanat $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (wird im Folgenden immer als PZT bezeichnet) oder aber auch Quarzkristalle SiO_2 . Diese Materialien können je nach Anwendung z.B. als Einkristalle, Dünnschichten, Vollmaterial oder aber auch als Vielschichtkeramiken eingesetzt werden. Bariumtitanat und PZT haben eine sehr spezielle Kristallstruktur, die sich Perowskitstruktur nennt, und im Kapitel 2.2.1 näher beschrieben wird. [2]

2.2.1 Perowskitstruktur

Perowskit ist eigentlich die mineralogische Bezeichnung für Kalziumtitanat (CaTiO_3), dient jedoch auch als Namensgeber für isomorph kristallisierende Strukturen mit der chemischen Formel ABO_3 . Dabei stellen A in einem kubischen Perowskitgitter das größere zweiwertige Kation an den Eckpunkten, B das kleinere vierwertige Kation in der Mitte und O das flächenzentrierte zweiwertige Sauerstoffanion dar. Als Beispiel wurde in Abbildung 7 das größere Kation durch ein Pb^{2+} - Ion und das kleinere durch ein Ti^{4+} ersetzt. [2, 10]

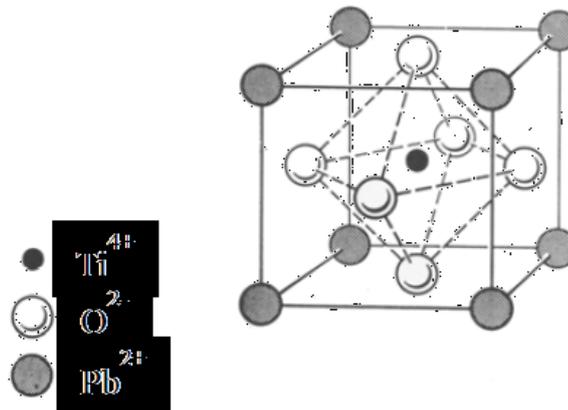


Abbildung 7: Darstellung der kubischen Perowskitstruktur mit flächenzentrierten Sauerstoffionen (PbTiO_3) [10]

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit wäre, das kleinere Kation anstatt in der Mitte an den Eckpunkten und das größere Kation in der Mitte zu platzieren. Dabei würden die Sauerstoffionen im Kantenzentrum der Zelle sitzen, wie in Abbildung 8

ersichtlich. Diese Darstellung dient hauptsächlich dazu um die Koordinationszahl des A – Atoms darzustellen. [5, 10]

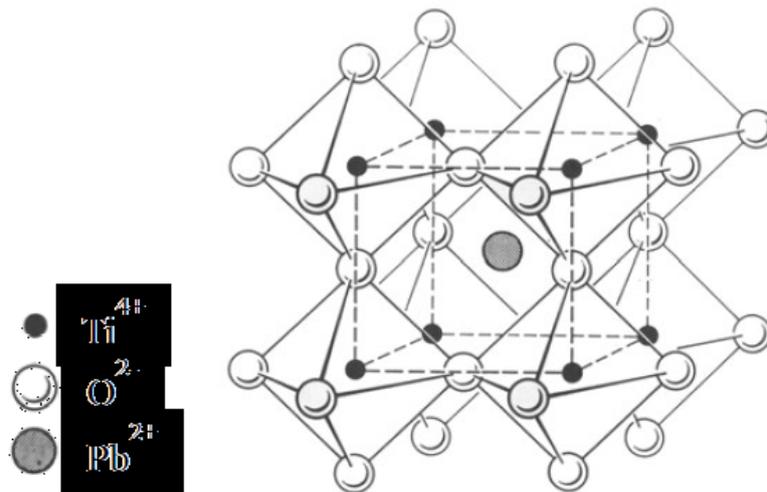


Abbildung 8: Darstellung der kubischen Perowskitstruktur mit raumzentrierten Kation (PbTiO_3) [10]

Die in Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellten kubischen Perowskitstrukturen sind idealisierte Darstellungen, die nur bei hohen Temperaturen (über der Curie – Temperatur) vorliegen. Bei tieferen Temperaturen wandelt sich die kubische Perowskitstruktur in eine nichtkubische um und das Material wird polar. Dabei verschiebt sich ein Ion zu einer pyramidalen Anordnung mit den nächstumgebenden O – Ionen und führt so zu einem lokalen elektrischen Dipolmoment. Dies wird anhand des Beispiels von PbTiO_3 in Abbildung 9 verdeutlicht. Die Orientierung der Dipolmomente gibt Auskunft darüber, in welche Richtung die ferroelektrischen Domänen orientiert sind. Auf die Entstehung der Domänenstruktur wurde bereits im Kapitel 2.1.3.1 näher eingegangen. [2, 5, 10]

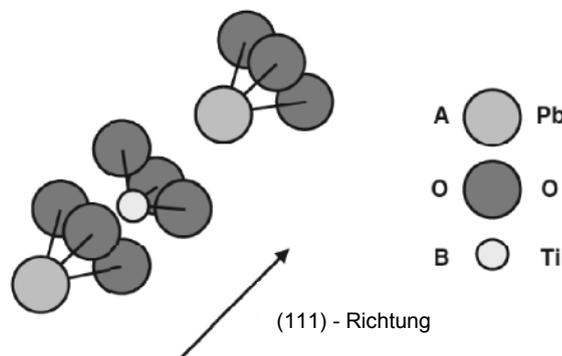


Abbildung 9: Lokales Dipolmoment entlang der (111) – Richtung in PbTiO_3 [10]

In der Perowskitstruktur können eine Vielzahl von verschiedenen Kationen substituiert werden. Die Abweichung von der idealen kubischen Perowskitstruktur kann dabei durch den Toleranzfaktor t beschrieben werden:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_O)}, \quad (7)$$

wobei R_A , R_B und R_O die Ionenradien der Kationen bzw. Anionen darstellen. Bei einer ideal kubischen Perowskitstruktur wäre $t = 1$. Im realen Fall liegt t für kubische Strukturen zwischen 0,95 und 1,0. Bei kleineren Werten für t ist das Material nicht mehr kubisch und zeigt auch kein ferroelektrisches Verhalten mehr. [5, 10]

2.2.2 Bleizirkonattitanat PZT

Bleizirkonattitanat kann durch die chemische Formel $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ mit $0 \leq x \leq 1$ beschrieben werden. Dabei bilden die beiden binären Verbindungen PbZrO_3 und PbTiO_3 ein Phasendiagramm mit vollkommener Mischbarkeit im festen Zustand, welches in Abbildung 10 dargestellt ist. Dies zeigt, dass PZT in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen kann. Oberhalb der Curie – Temperatur liegt PZT als kubische Phase vor. Beim Unterschreiten dieser Temperatur tritt eine Phasenumwandlung entweder in eine tetragonale oder rhomboedrische Struktur auf. [5, 10]

Im Grenzgebiet zwischen tetragonaler F_T und rhomboedrischer F_R Phase tritt ein direkter Übergang auf, welcher als morphotrope Phasengrenze bezeichnet wird. Die morphotrope Zusammensetzung liegt bei einem Zr/Ti – Verhältnis von 53/47 (bei Raumtemperatur) vor und ist von besonderem Interesse, da bei dieser Zusammensetzung die besten piezoelektrischen Eigenschaften erreicht werden können. Die Kristallstruktur dieser Phase ist noch nicht eindeutig festgelegt, da es dazu zwei verschiedene Modellvorstellungen gibt. Einerseits könnte eine monokline Phase vorliegen oder andererseits aber auch eine Mischung aus rhomboedrischen und tetragonalen Nanodomänen, welche in Summe zu einer monoklinen Phase führt. [5, 13, 14]

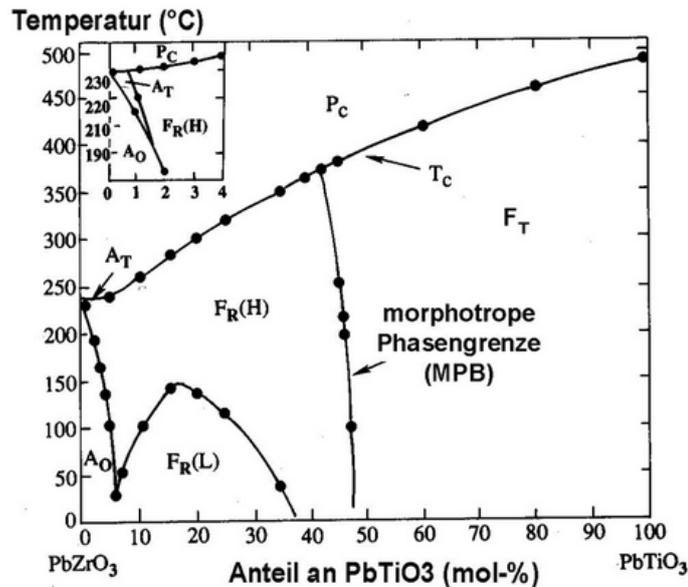


Abbildung 10: Phasendiagramm PZT [5]

2.3 Anwendungen piezoelektrischer Materialien

Nach der Entdeckung des Piezoeffekts im Jahre 1880 dauerte es einige Jahre, bis piezoelektrische Materialien tatsächlich eine Anwendung in der Technik fanden. Heutzutage sind sie aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken und werden in verschiedensten Bereichen der Technik, Industrie und im Konsumbereich in unterschiedlichsten Formen, Bauarten und Systemen eingesetzt. [2]

Die Anwendungen lassen sich in zwei große Gruppen unterteilen: [2]

1. Anwendungen, die auf dem direkten piezoelektrischen Effekt beruhen.
2. Anwendungen, die auf dem indirekten piezoelektrischen Effekt beruhen.

2.3.1 Anwendungen des direkten Piezoeffekts

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel 2.1 erklärt, macht es der direkte piezoelektrische Effekt möglich, mechanische Spannung bzw. Deformation in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften in Bezug auf Elastizitätsmodul, Eigenfrequenz und hohe Empfindlichkeit bei Belastung finden sie eine Reihe von Anwendungen z.B. als Generatoren und Sensoren. [2]

Piezoelektrische Sensoren werden häufig zur Bestimmung von Druck (Abbildung 11), Beschleunigung, Kraft oder auch als Gassensor in der Qualitäts- und

Prozesskontrolle eingesetzt. Der große Nachteil dieser Bauelemente ist, dass sie zum statischen Einsatz nicht geeignet sind. [2]

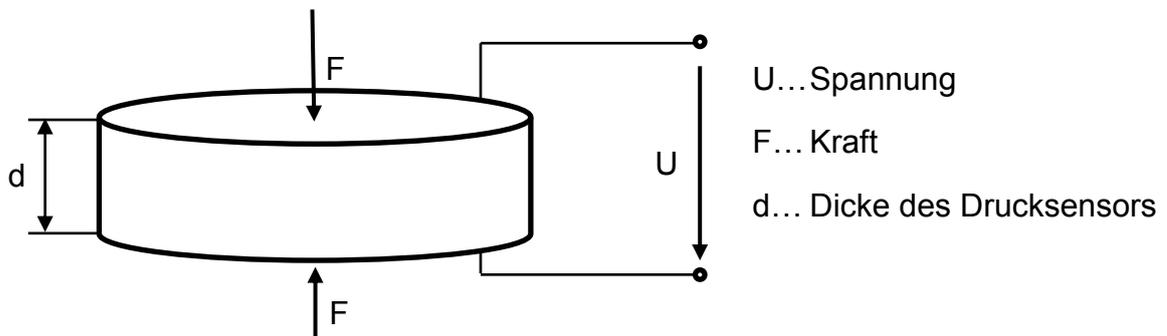


Abbildung 11: Funktionsprinzip eines Drucksensors [8]

2.3.2 Anwendung des indirekten piezoelektrischen Effekts

Hierbei wird elektrische Energie in mechanische umgesetzt, wie in Kapitel 2.1 näher ausgeführt wurde. Als Anwendungsbeispiele lassen sich wiederum Sensoren, Motoren, Schall- und Ultraschallwandler und Aktoren nennen. Da in dieser Arbeit Aktoren als Versuchsmaterial dienen, wird hier besonders auf diese eingegangen. [2]

2.3.2.1 Aktoren

Piezoelektrische Aktoren gehören zu einer Klasse von Festkörper - Aktoren, die den Vorteil einer besonders schnellen Reaktionszeit haben. Weiters ist bekannt, dass piezoelektrische Aktoren im Vergleich mit konventionellen Aktoren eine viel kleinere Dehnung bei Änderung der Spannung erzeugen, was zu einer höheren Genauigkeit führt. Dies findet z.B. beim Rasterkraftmikroskop AFM (*atomic force microscope*) eine Anwendung, welches eine Auflösung bis in den atomaren Bereich aufweist. [2, 6]

Im Falle, dass jedoch größere Dehnungen benötigt werden, müsste eine viel höhere Spannung angelegt werden, was jedoch nicht immer erwünscht ist. Eine weitere Möglichkeit um größere Dehnungen zu realisieren, ohne jedoch die Spannung erhöhen zu müssen, ist das Design des Aktors zu ändern. Anstatt einer Schicht werden mehrere Schichten übereinander platziert. Durch das Anlegen einer konstanten elektrischen Spannung am Bauteil kann durch eine Reduktion der Schichtdicke der einzelnen keramischen Schichten eine höhere Spannung erreicht werden. Die zwischen den keramischen Schichten befindlichen Elektroden

werden dabei elektrisch miteinander verbunden, wie in Abbildung 12 gezeigt. Durch die Tatsache, dass die Elektroden alternierend von der einen bzw. der anderen Seite in das Material ragen, entsteht eine passive und eine aktive Zone im Aktor. Die Ausrichtung der Domäne, die eine Anwendung erst möglich macht, tritt nur in der aktiven Zone des Bauteils auf. Diese Anordnung führte zur Entwicklung der Vielschicht – Aktoren und brachte den piezoelektrischen Aktoren den Durchbruch in der Anwendungstechnik. [2, 6]

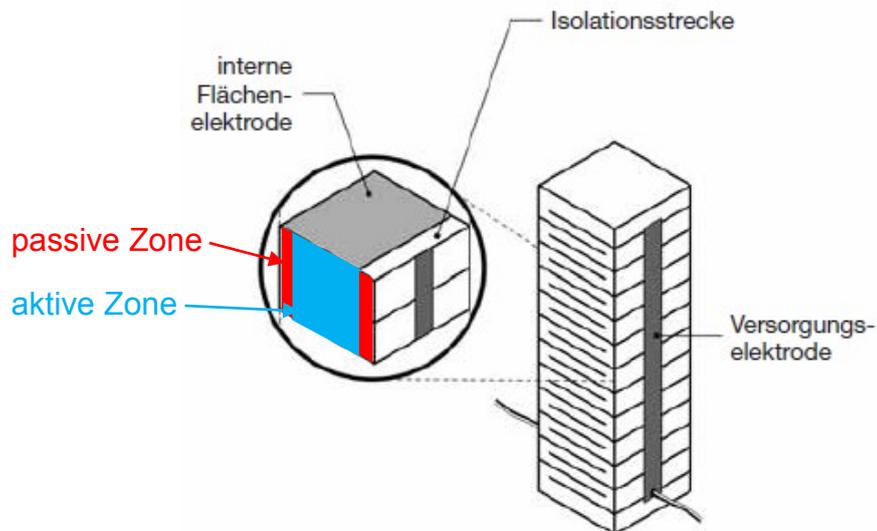


Abbildung 12: Aufbau eines piezoelektrischen Vielschicht – Aktors [15]

3 Theorie der Raman – Spektroskopie

Im Jahr 1928 wiesen Mandelstam und Raman unabhängig voneinander nach, dass es zu einer Wellenlängenänderung bei der Streuung von Licht an Molekülen kommt. Für den experimentellen Nachweis erhielt Raman den Physiknobelpreis 1930 und ist daher auch Namensgeber des Effekts der inelastischen Streuung. Der Raman – Effekt findet heutzutage z.B. in der Raman – Spektroskopie Anwendung. [16]

Unter Raman – Spektroskopie versteht man eine spezielle Messmethode in der Materialforschung, die auf inelastischer Streuung von monochromatischen Wellen beruht. Mit Hilfe dessen können z.B. chemische Analysen durchgeführt werden, oder Eigenspannungen bzw. Textur in einem Werkstoff nachgewiesen werden. [17]

3.1 Grundprinzip der Raman – Spektroskopie: klassische Betrachtungsweise

Der Raman – Effekt beruht auf der Wechselwirkung des Materials, das in festem, flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegen kann, mit einer elektromagnetischen Welle, wie z.B. Licht. Dabei kommt es zu einer periodischen Anregung der Elektronenorbitale innerhalb der Moleküle mit derselben Frequenz wie die anregenden elektromagnetischen Wellen (ν_0). Dies führt zu einer Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle, welche als Dipolmoment P bezeichnet wird. Das Dipolmoment kann mittels folgender Formel (8) berechnet werden:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (8)$$

wobei α die Polarisierbarkeit des Materials und $E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ das zeitabhängige elektrische Feld der einkommenden Strahlung sind. [18, 19]

Die physikalische Auslenkung dQ eines Atoms um die Gleichgewichtslage durch die Vibrationen lässt sich durch Formel (9) beschreiben. [18, 19]

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t), \quad (9)$$

wobei Q_0 die maximale Auslenkung um die Gleichgewichtslage und ν_{vib} die Frequenz der Vibrationen der einzelnen Atome darstellt. Für kleine Auslenkungen um die Gleichgewichtslage kann die Polarisierbarkeit α durch eine Taylorreihenentwicklung (10) angenähert werden. [18, 19]

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} dQ, \quad (10)$$

wobei α_0 die Polarisierbarkeit des Moleküls im Gleichgewichtszustand darstellt. Durch Einsetzen der Formel (10) in Gleichung (8) ergibt sich folgender Zusammenhang: [18]

$$P = \alpha_0 * E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) (2\pi\nu_{vib} t). \quad (11)$$

Durch Anwendung einer trigonometrischen Beziehung ergibt sich aus Gleichung (11):

$$P = \alpha_0 * E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \{ \cos[(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t)] + \cos[(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t)] \} \quad (12)$$

Durch Betrachtung von Gleichung (12) lässt sich erkennen, dass durch ein induziertes Dipolmoment gestreute Strahlung mit drei verschiedenen Frequenzen $(\nu_0 - \nu_{vib})$, ν_0 und $(\nu_0 + \nu_{vib})$ entsteht, wie in Abbildung 13 gezeigt. [18]

Wenn die emittierte Welle dieselbe Frequenz wie die eingestrahlte aufweist, so spricht man von elastischen Prozessen. Bei dieser Strahlung kann es sich z.B. um

die Rayleigh - Strahlung handeln. Falls sich die Frequenzen von einkommend und ausfallend unterscheiden, wie z.B. bei $\nu_0 - \nu_{vib}$ und $\nu_0 + \nu_{vib}$, so handelt es sich um inelastische Streuung bzw. um Stokes und anti- Stokes Streubänder. Wie schon bereits zuvor erwähnt, ist für die Raman – Spektroskopie die inelastische Streuung entscheidend. [18]

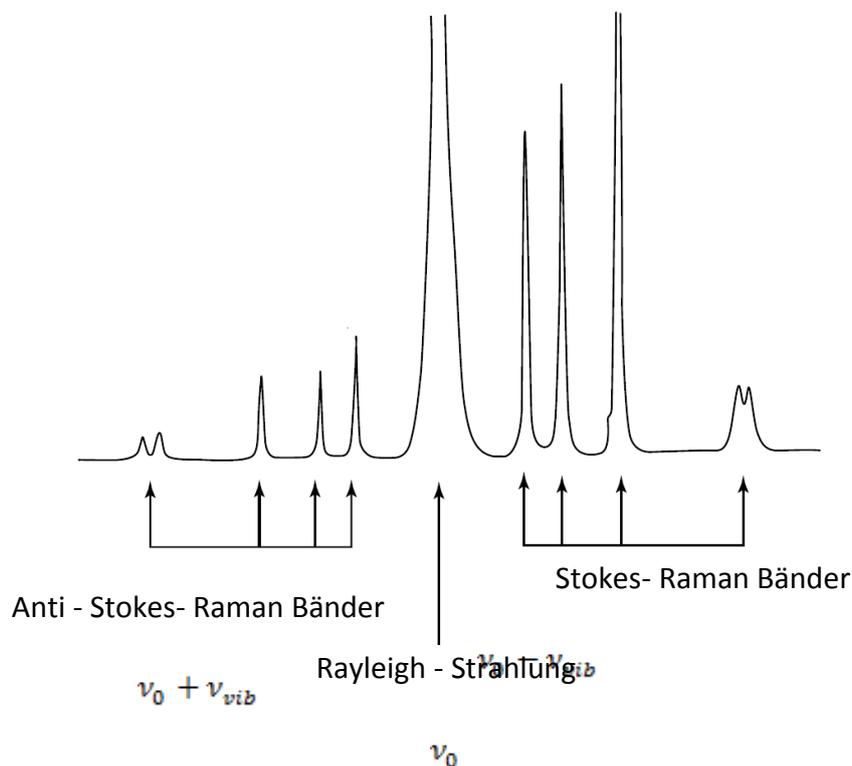


Abbildung 13: Darstellung gestreuter Strahlungen anhand von Quecksilber [19]

Damit eine Raman – Streuung detektierbar wird, muss sich die Polarisierbarkeit beim Schwingen um die Gleichgewichtslage ändern, was durch folgende Beziehung (13) ausgedrückt wird:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0. \tag{ 13 }$$

Diese Voraussetzung ist eine Notwendigkeit und somit auch die Grundlage der Auswahlregeln für die Raman – Spektroskopie. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 14 gezeigt. [18, 19]

Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman activity	Yes	No	No

Abbildung 14: Anwendung der Formel (13) in Bezug auf die Raman – Aktivität [19]

3.2 Anwendung der Raman – Spektroskopie auf Bleizirkonattitanat

Als Ergebnis einer Raman – Messung wird die Abhängigkeit der Intensität des Signals von der Wellenzahl im cm^{-1} aufgezeichnet. Als Beispiel ist nachfolgend in Abbildung 15 ein Raman – Spektrum von morphotropem PZT angeführt. Aufgrund der Anisotropie des Materials kann zwischen einem Spektrum, welches in parallel zum eingestrahnten Laserstrahls und einem welches gekreuzt zum Laser aufgenommen wurde, unterschieden werden. Durch verschiedene Experimente kann z.B. die Verschiebung der einzelnen Moden (A_1, B_1, \dots) bzw. die Änderung der Intensität gemessen werden. Über diese Informationen können dann z.B. Rückschlüsse auf eventuelle Eigenspannungen oder eine bevorzugte Orientierung gezogen werden. [20, 21, 22]

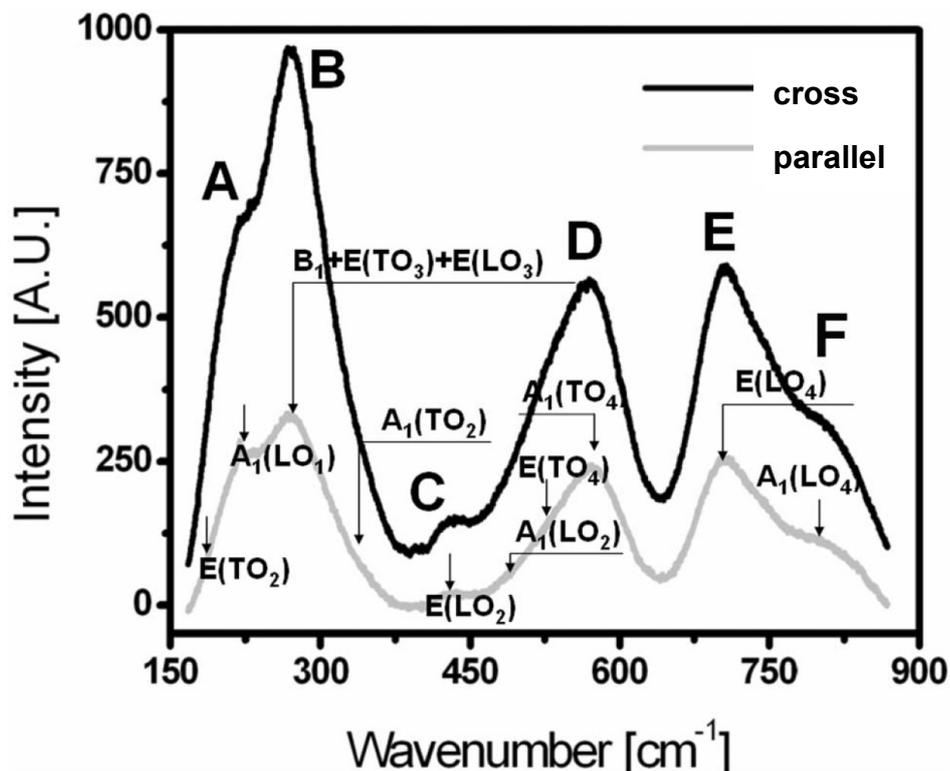


Abbildung 15: Raman – Spektrum von PZT [23]

Um nun die Richtungsabhängigkeit des Signals darstellen zu können wird folgendes Koordinatensystem eingeführt, welches in Abbildung 16 dargestellt ist.

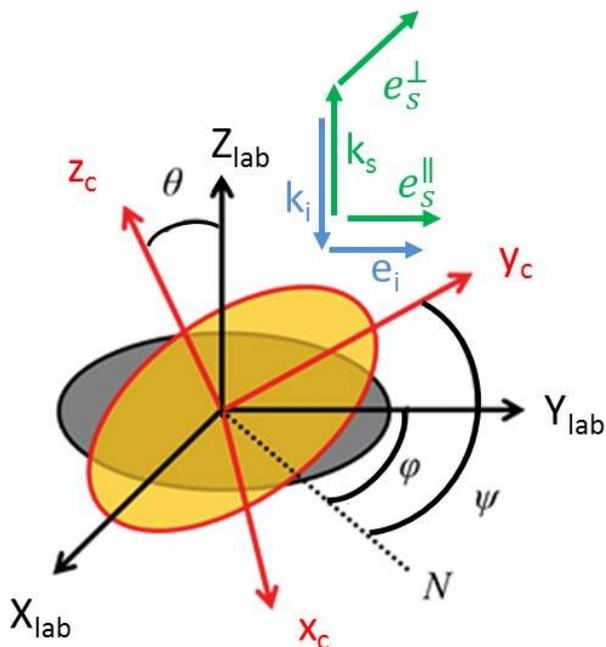


Abbildung 16: Darstellung des verwendeten Koordinatensystems [24]

Dabei wird mit X_{lab} , Y_{lab} und Z_{lab} das Laborkoordinatensystem und mit x_c , y_c und z_c das Koordinatensystem des Kristalls definiert. Durch die Winkel φ , ψ und θ (Eulerwinkel in ZXZ Konvention [25]) kann eine Transformation vom Koordinatensystem des Kristalls in das Laborkoordinatensystem erfolgen. Mit k_i bzw. k_s werden die Richtungen des einfallenden bzw. gestreuten Laserstrahls bezeichnet und e_i bzw. e_s bezeichnen die Polarisationsrichtungen (\perp ... normal; \parallel ...parallel zur Polarisation der Eingangsstrahlung) des einfallenden bzw. des gestreuten Laserstrahles.

Eine quantenmechanische Betrachtung führt zu dem Ergebnis, dass die Intensität der Raman – Streuung in folgendem Zusammenhang mit dem Raman – Tensor und den Polarisationsvektoren steht:

$$I \propto |e_i \mathfrak{R} e_s|^2, \quad (14)$$

wobei e_i bzw. e_s die Polarisationsvektoren des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes sind und \mathfrak{R} der Raman – Tensor ist. Der Raman – Tensor beschreibt dabei die Beziehung zwischen den kristallographischen Achsen des Kristallsystems und der Schwingungsrichtung der Phononen. Da e_i und e_s experimentell frei wählbar sind, wird das Streuverhalten des Materials durch \mathfrak{R} bestimmt und ist abhängig von der Kristallrichtung. [20, 24]

Der Polarisationsvektor des einfallenden Lichts e_i ist durch das Raman - Spektrometer fix gegeben durch z.B. den Vektor (0 1 0) (parallel zur y – Richtung). Der Vektor des gestreuten Lichtes e_s , welches ebenfalls polarisiert wird, ist abhängig davon, ob das Licht parallel zum einfallenden Licht oder gekreuzt dazu

polarisiert wird. Daher kann zwischen parallel polarisiert $e_s^{\parallel} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und gekreuzt

polarisiert $e_s^{\perp} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ unterschieden werden, wie in Abbildung 16 gezeigt. [20, 24]

\mathfrak{R} ist, wie schon zuvor erwähnt, abhängig vom Material bzw. der Kristallstruktur. Da sich diese Arbeit mit PZT beschäftigt werden in Tabelle 1 die Raman – Tensoren der in diesem Material auftretenden Kristallstrukturen dargestellt.

Tabelle 1: Raman – Moden und Raman – Tensoren von PZT und Polarisationsvektoren der Raman – Spektroskopie [22]

Raman – Mode	Raman – Tensor \mathfrak{R}^*	Polarisationsvektor
$(A_g)_{tetragonal}$ $(A_g)_{rhomboedrisch}$	$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$	$e_i = (0 \quad 1 \quad 0)$
$(E)_{tetragonal}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}$	$e_s^{\parallel} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
$(A_g)_{monoklin}$	$\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}$	$e_s^{\perp} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$(E)_{rhomboedrisch}$	$\begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$	

3.3 Winkelabhängige Raman – Messungen

Wie bereits zuvor erwähnt ist die Intensität proportional den Polarisationsvektoren und dem Raman – Tensor. Bei einer Drehung der Kristalle unter fix polarisiertem Licht ist \mathfrak{R} wiederum abhängig vom Winkel zwischen der Kristallorientierung und dem Winkel des polarisierten Lichtes. Im folgenden Beispiel wird aufgrund ihrer ausgeprägten Winkelabhängigkeit und relativ hoher Intensität die tetragonale $A_1(LO_1)$ -Mode aus Abbildung 15 betrachtet, welche auch später zur Auswertung der gemessenen Daten herangezogen wird:

$$\mathfrak{R} = \Phi_{xyz} \mathfrak{R}^* \tilde{\Phi}_{xyz}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\phi) \cos(\psi) - \cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\psi) & \cos(\psi) \sin(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\psi) & \sin(\theta) \sin(\psi) \\ -\cos(\theta) \cos(\psi) \sin(\phi) - \cos(\phi) \sin(\psi) & \cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\psi) - \sin(\phi) \sin(\psi) & \cos(\psi) \sin(\theta) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & -\cos(\phi) \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

$$* \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}^*$$

$$\begin{pmatrix} \cos(\phi) \cos(\psi) - \cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\psi) & -\cos(\theta) \cos(\psi) \sin(\phi) - \cos(\phi) \sin(\psi) & \sin(\theta) \sin(\phi) \\ \cos(\psi) \sin(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\psi) & \cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\psi) - \sin(\phi) \sin(\psi) & -\cos(\phi) \sin(\theta) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\psi) \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (15)$$

wobei Φ_{xyz} bzw. $\tilde{\Phi}_{xyz}$ die orthogonale bzw. die inverse orthogonale Transformationsmatrix (auf Basis der in Abbildung 16 definierten Eulerwinkel) beschreiben. Die Parameter a und b repräsentieren unabhängige Elemente des Raman – Tensors der A_1 Mode von tetragonalem PZT und θ beschreibt den Drehwinkel der Probe in der z – Ebene. [24, 26, 27]

Die Intensität lässt sich somit durch Einsetzen von Gleichung (15) in Gleichung (14) ermitteln und es ergibt sich folgender skalarer Ausdruck:

$$I(\psi, \theta, \phi) = \frac{1}{64} (2(3a + b) + (a - b)(2\cos[2\psi] + 4\cos[2\theta - 2\phi]\sin[\psi]^2))^2 \quad (16)$$

Diese Intensität kann für die $(A_g)_{tetragonal}$ – Mode in einem perfekten Einkristall in beliebiger Lage (ϕ , ψ und dem Drehwinkel θ am Probenstisch) für eine parallele Bewertung mit perfektem Strahl (ohne Apertur) herangezogen werden.

Um die winkelabhängige Intensität zu demonstrieren, werden im Folgenden die erwarteten Intensitätsverteilungen an einem Einkristall in einer speziellen Lage gemessen, und zwar in jener, bei der der maximale Effekt in Hinblick auf die Winkelabhängigkeit zu erwarten ist. Dabei wird der Kristall so orientiert, dass er in die positive Y – Richtung des Laborkoordinatensystems zeigt, wobei dessen polare Achse die Z – Achse ist. Diese Position des Kristalls kann durch die

Eulerwinkel $\varphi = \pi$ und $\psi = \pi/2$ realisiert werden. Werden nun diese Parameter in Gleichung (16) eingesetzt, so entsteht folgender Ausdruck, welcher nur mehr von den Ramantensorelementen (a und b) und dem Drehwinkel θ abhängig ist.

$$I = \frac{1}{4} (a + b + (a - b)\cos[2\theta])^2 \quad (17)$$

Für die Wahl der Parameter a und b wurden drei archetypische Kombinationen gewählt, die zu drei unterschiedlichen Funktionsverhalten führen. Die blauen Kurven in den Graphiken in Tabelle 2 zeigen Intensitätsabhängigkeiten für e_s^{\parallel} und die gelben für e_s^{\perp} .

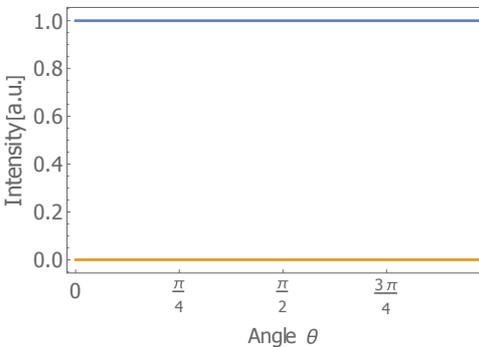
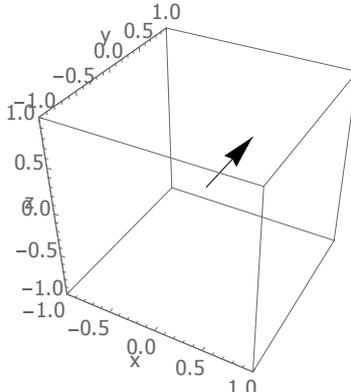
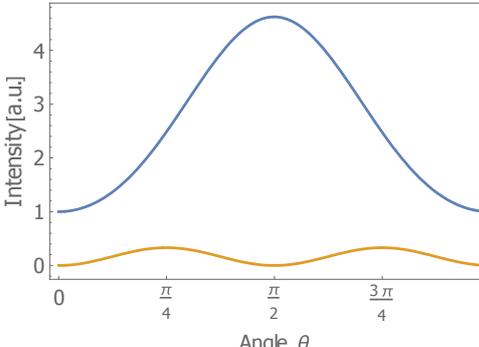
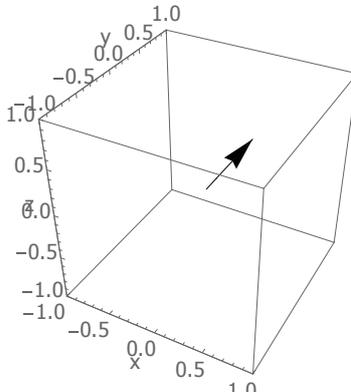
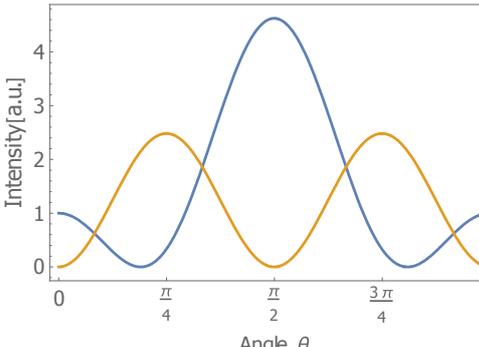
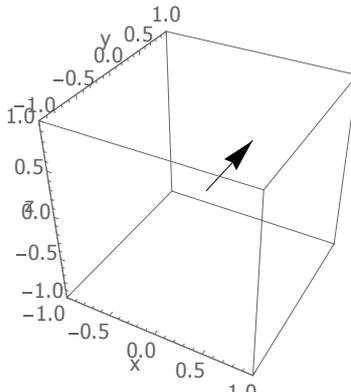
In Tabelle 2.1) wurden für a und b gleiche Werte angenommen ($a = b = 1$). Dabei stellte sich heraus, dass beide Signale keine Winkelabhängigkeiten sondern ein konstantes Signal zeigen. Somit liefert dieses Verhältnis von b/a keine Information über eine Richtungsabhängigkeit.

Bei den Abbildungen in Tabelle 2.2) und Tabelle 2.3) wurden die Parameter so gewählt, dass die Bedingung $|b|/|a|=2,15$, welche aus der Publikation [28] von Nakajima *et al.* entnommen wurde, für einen PZT Einkristall erfüllt ist.

In der Abbildung 2) aus Tabelle 2 wurde das b/a Verhältnis mit +2,15 festgelegt. Dabei kann beobachtet werden, dass bei der blauen Kurve jeweils ein Maximum und ein Minimum mit einer Periodizität von π , jedoch keine Nullstellen auftreten. Bei der gelben Kurve tritt eine Periodizität mit $\pi/2$ auf. Weiters weist diese Kurve ein Maximum, ein Minimum und auch Nullstellen auf.

Bei Betrachtung der blauen Kurve der Abbildung 3) mit $b/a = -2,15$ aus Tabelle 2 treten zwei Maxima und ebenso Nullintensitäten auf. Des Weiteren liegt wiederum eine Periodizität mit π vor. Die gelbe Kurve verhält sich ähnlich wie bei 2), nur dass deren Intensität stärker ist.

Tabelle 2: Abhängigkeit der Raman – Intensität von verschiedenen Parametern

Parameter	Intensitätsabhängigkeit vom Drehwinkel	
2.1) $b/a = 1$ $\varphi = \pi$ $\psi = \pi/2$		
2.2) $b/a = 2,15$ $\varphi = \pi$ $\psi = \pi/2$		
2.3) $b/a = -2,15$ $\varphi = \pi$ $\psi = \pi/2$		

Die oben gezeigten Graphen stellen jeweils den Fall eines einkristallinen Materials dar. Im Falle eines Polykristalls ist es trotz Polung nicht möglich alle Domänen in die Polarisationsrichtung zu orientieren, sondern sie werden sich wie auch in der Arbeit [29] von F. X. Li *et al.* beschrieben zu einem „Gamsbart“ anordnen. Die

Anordnung der Domäne kann durch folgende Orientierungsdichtefunktionen g für den gepolten bzw. druckdepolarisierten Fall beschrieben werden: [29]

$$g(\psi) = \begin{cases} 6 & \psi \in [0, \frac{\pi}{4}] \\ 6 \left[1 - \frac{4}{\pi} \arccos(\cot\psi) \right] & \psi \in [\frac{\pi}{4}, \arctan\sqrt{2}] \end{cases}, \quad (18)$$

wobei ψ einen Eulerwinkel repräsentiert. In Abbildung 17 a) ist der gepolte und in b) ist der Zustand eines durch Druck depolarisierten polykristallinen Materials gezeigt. [30]

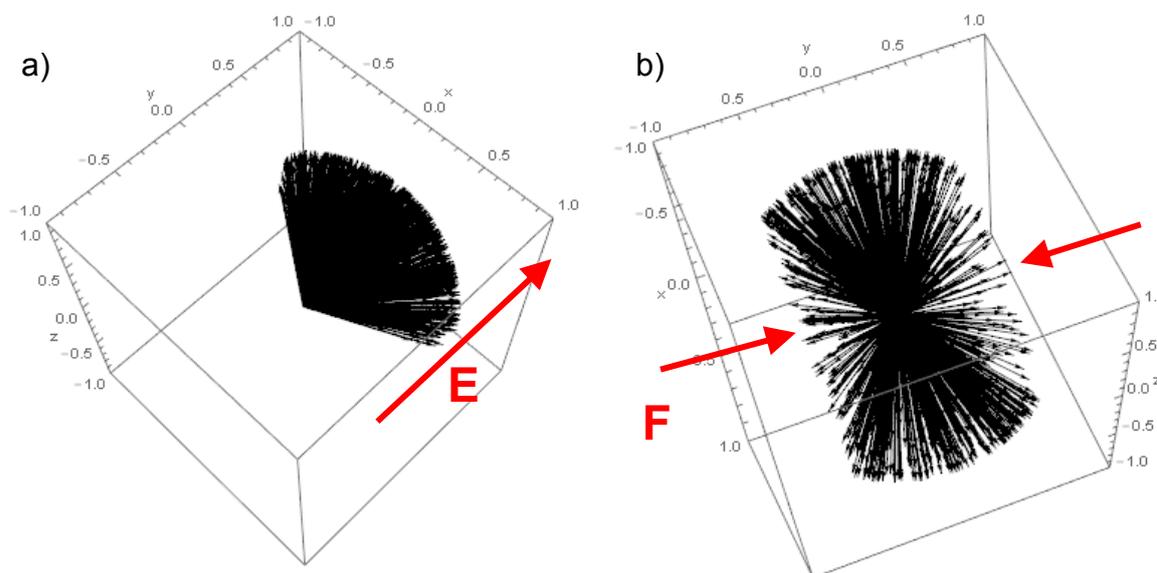


Abbildung 17: Darstellung der Domänenverteilung a) im gepolten Zustand und b) im gedrückten Zustand

Aufgrund dessen, dass bei der Raman – Spektroskopie immer ein gewisses Volumen an der Probenoberfläche analysiert wird, spielt es eine Rolle, ob das Material ein Einkristall oder ein Polykristall ist. Im Falle eines polykristallinen Materials werden bei der Aufnahme des Spektrums immer mehrere Domänen analysiert, deren Informationen schlussendlich gemittelt werden. Dies kann mit Hilfe von folgender Integration erfolgen: [31]

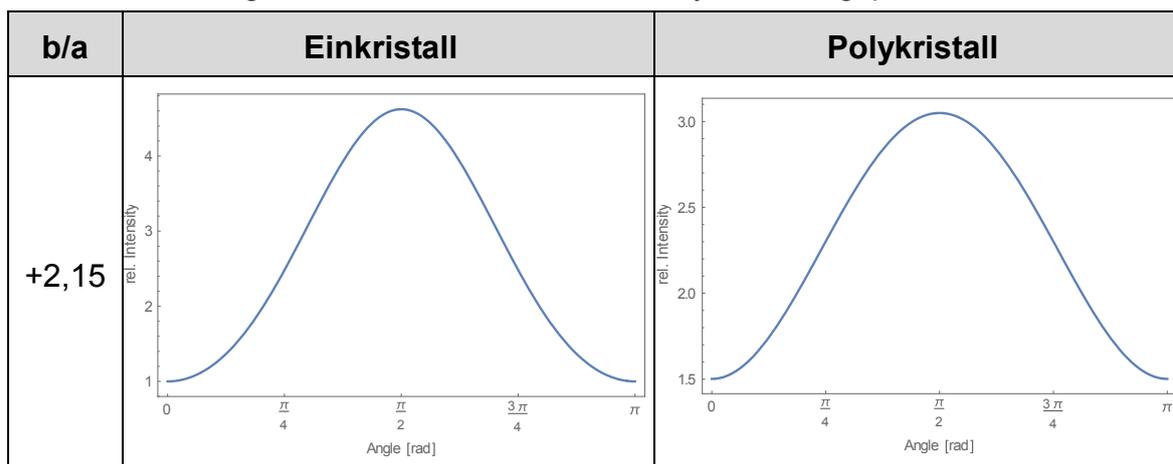
$$I(\theta) = \int_{\psi=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} I(\psi, \theta, \varphi) * g(\psi) * \sin\psi \, d\psi \, d\varphi, \quad (19)$$

wobei I die Intensitätsabhängigkeit des Polykristalles vom Drehwinkel der Probe, g die Orientierungsdichtefunktion und ψ bzw. φ die Eulerwinkel repräsentieren. In den nachfolgenden Tabellen 3 und 4 sind die Intensitätsverläufe für den parallelen Fall von polykristallinem PZT und eines PZT Einkristalls für das zuvor festgelegte Verhältnis der Ramantensorelemente ($b/a = \pm 2,15$) für den gepolten und gedrückten Fall dargestellt.

Bei Betrachtung des gepolten Falles, welcher in Tabelle 3 dargestellt ist, lässt sich bei einem b/a - Verhältnis von $+2,15$ erkennen, dass es einerseits zu einem Abfall der Intensität über den gesamten Winkelbereich und andererseits zu einer Verbreiterung des Peaks kommt, wenn das Material nicht als Einkristall vorliegt. Wenn $b/a = -2,15$ ist, dann lässt sich erkennen, dass die Nullstellen nicht mehr vorhanden sind und dass es wiederum zu einer Schwächung der Intensität über den gesamten Bereich kommt. Weiters ist auch hier eine markante Peakverbreiterung zu beobachten.

Beim Vergleich zwischen Einkristall und Polykristall im gedrückten Zustand und eine b/a Verhältnis von $+2,15$ lässt sich ebenfalls ein schwächerer Intensitätsverlauf beobachten, wobei in der Breite des Peaks kaum ein Unterschied zu erkennen ist. Im Falle von $b/a = -2,15$ verschwinden die beiden Nullstellen, welche beim Einkristall sichtbar sind und es bildet sich eine Kurve mit verringerter Intensität aus, welche nur mehr ein Minimum aufweist.

Tabelle 3: Vergleich zwischen Einkristall und Polykristall im gepolten Fall



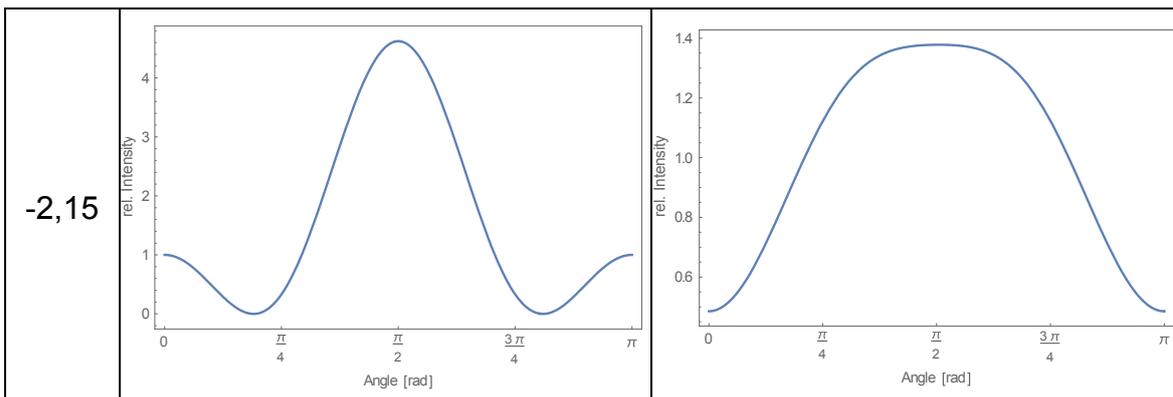


Tabelle 4: Vergleich zwischen Einkristall und Polykristall im gedrückten Fall

b/a	Einkristall	Polykristall
+2,15		
-2,15		

Die in den vorherigen Tabellen gezeigten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel von polykristallinem Material viel schwächer ist als jene von Einkristallen.

Eine weitere Schwächung des Intensitätsverlaufes wird auch dadurch verursacht, dass der Laserstrahl nicht als paralleler Strahl auf der Probe auftrifft, sondern wie in Kapitel 3.4.2 in Abbildung 20 gezeigt in einem Kegel, so wird die Intensität des

Signales vom Winkel der Apertur beeinflusst und muss bei der Auswertung ebenso berücksichtigt werden. [31]

3.4 Aufbau eines Raman - Spektrometers

Zu einem fundamentalen Aufbau eines Raman – Spektrometers gehören folgende Komponenten: [20]

1. Lichtquelle/Laser
2. Optisches System
3. Spektrometer
4. CCD (charged coupled device) Detektor
5. Proben Tisch

Ein Beispiel für ein Raman – Spektrometer samt auftretendem Strahlengang ist in Abbildung 18 gezeigt.

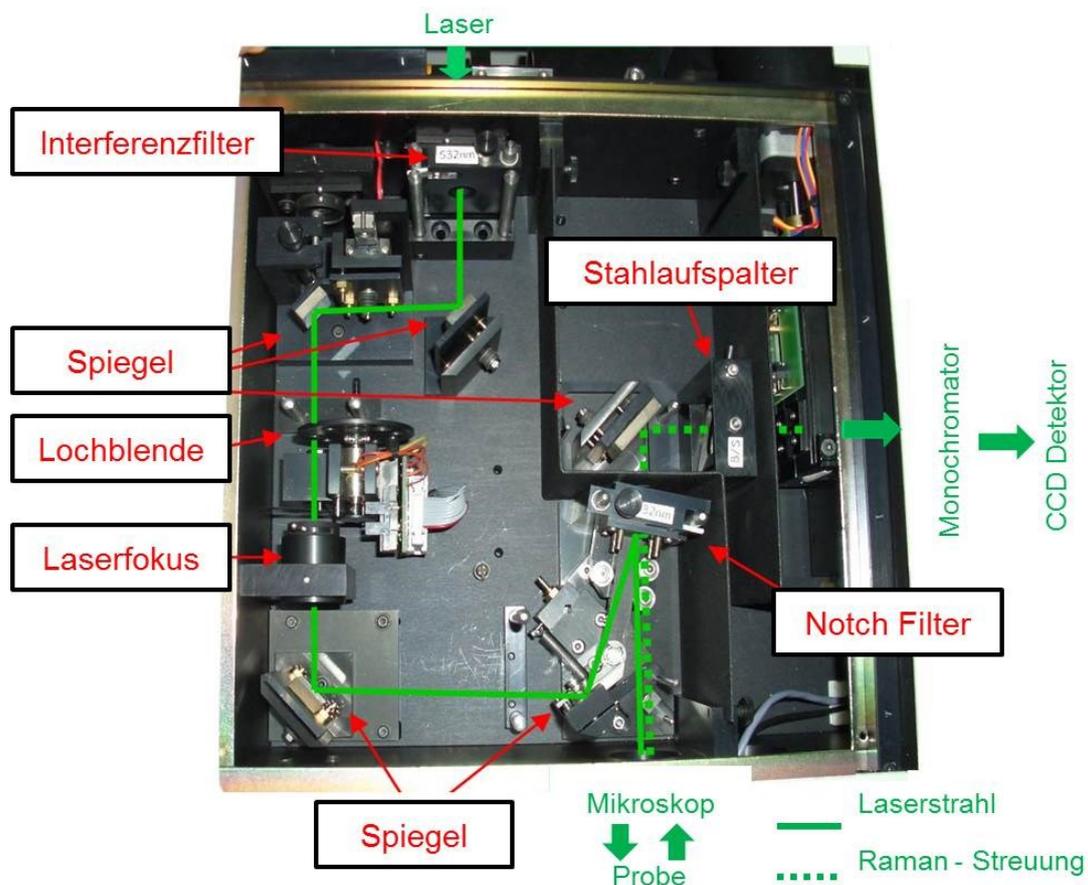


Abbildung 18: Raman – Spektrometer mit eingezeichnetem Strahlengang [32]

3.4.1 Lichtquelle/Laser

Als elektromagnetische Quelle bei der Raman – Spektroskopie dienen Laser mit verschiedenen Wellenlängen. Besonders wichtig dabei ist, dass es sich um eine Quelle mit hoher Energie handelt. Es können z.B. wassergekühlte Gaslaser, luftgekühlte Gaslaser oder auch Feststofflaser zum Einsatz kommen. Der Vorteil der wassergekühlten gegenüber den anderen beiden ist, dass dieser eine weitaus höhere Leistung aufweist. Die großen Nachteile der wassergekühlten Laser sind, dass sie sehr teuer sind, nur eine kurze Lebensdauer im Vergleich zu den anderen Laserarten haben und die Wartung weitaus aufwändiger ist. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den Lasern wäre zwischen kontinuierlichen und gepulsten Lasern. [16, 20]

Je nachdem welche Wellenlänge gewünscht bzw. erforderlich ist, kommen z.B. Ar^+ Laser, deren Wellenlänge im blauen bis grünen Bereich (488 – 514 nm) liegt, und He – Ne Laser, deren Wellenlänge bei 632,8 nm und somit im roten Bereich des sichtbaren Lichtes liegt, zum Einsatz. Dies ist nochmals in Abbildung 19 dargestellt. Die Auswahl des Lasers hängt von der Ausgangsleistung, der spektralen Stabilität und der spektralen Breite der Emission ab. [16]

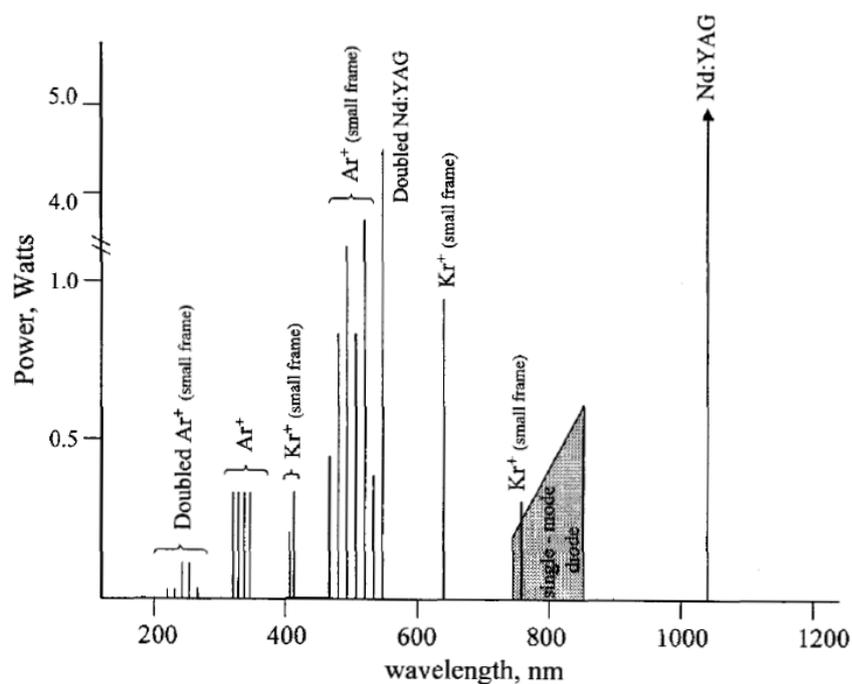


Abbildung 19: Leistung verschiedener Laser in Abhängigkeit der Wellenlänge [16]

3.4.2 Optisches System

Das optische System in einem Raman – Spektrometer besteht u.a. aus Spiegeln, Linsen, Filter und Polarisatoren und dient dazu, um die hochmonochromatische Laserstrahlung so zu lenken, dass sie fokussiert und mit richtiger Polarisation auf der Probe auftrifft und von dieser weiter Richtung Detektor geleitet wird. In diesem Teil des Raman – Spektrometers geht der größte Teil der eingebrachten Laserleistung verloren. [17]

Polarisatoren ermöglichen eine Messung mit verschiedenen Polarisationsrichtungen der einkommenden Strahlung. Sie können auch nach der Probe eingesetzt werden, um das gestreute Signal vor dem Spektrometer zu polarisieren. Ob eine Polarisation notwendig ist oder nicht, ist davon abhängig, ob das Material isotropes oder anisotropes Verhalten aufweist. [17]

Die Auswahl des Objektivs, welches den Laserstrahl auf der Probe fokussieren sollte ist u.a. abhängig von der Probe und vom Experiment, das durchgeführt werden sollte. Um einen möglichst großen Bereich von Experimenten abdecken zu können sind Raman – Spektrometer mit einer Reihe von verschiedenen Objektiven mit unterschiedlicher numerischer Apertur und unterschiedlichen Arbeitsabständen ausgestattet. Wenn ein Objektiv nun eine große numerische Apertur aufweist, so bedeutet das, dass der Arbeitsabstand zwischen Objektiv und Probe sehr klein ist. Dies wiederum führt dazu, dass ein großer Aperturwinkel vorliegt und die Größe des Laserspots sehr klein ist. Somit können mit Objektiven, die eine hohe numerische Apertur aufweisen nur kleine Volumina geprüft werden. In Abbildung 20 ist ein Vergleich zwischen niedriger und hoher numerischer Apertur gezeigt. [33]

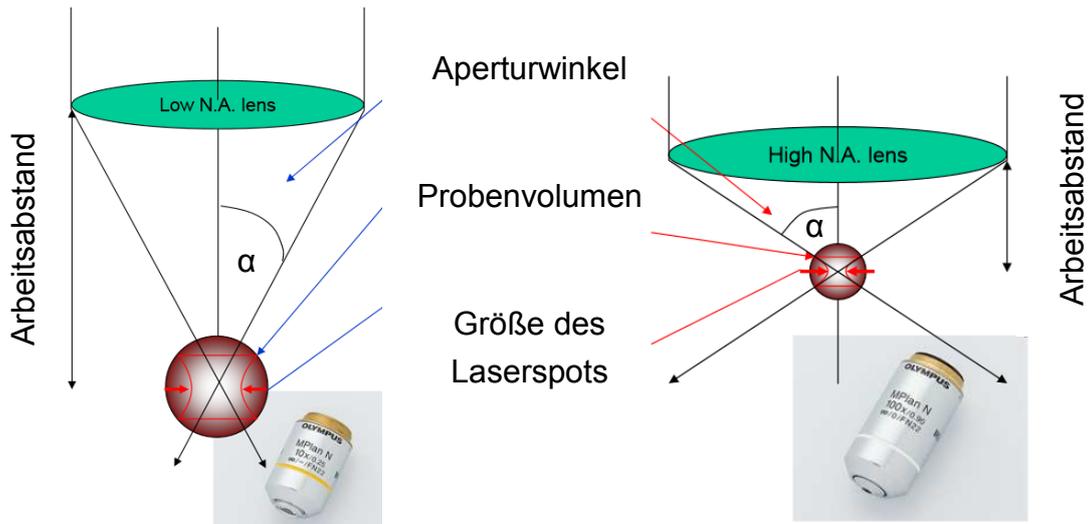


Abbildung 20: Beispiel für verschiedene Objektivtypen [33]

Das axiale und laterale räumliche Auflösungsvermögen wird durch die Breite einer Lochblende, eines sogenannten „confocal hole“, beeinflusst. Mit sinkendem Durchmesser der Lochblende steigt das Auflösungsvermögen an, da durch ein kleineres Loch der Blende ein größerer Teil des aus der Tiefe kommenden Signals abgeschirmt wird. Das Prinzip ist in Abbildung 21 dargestellt. [33]

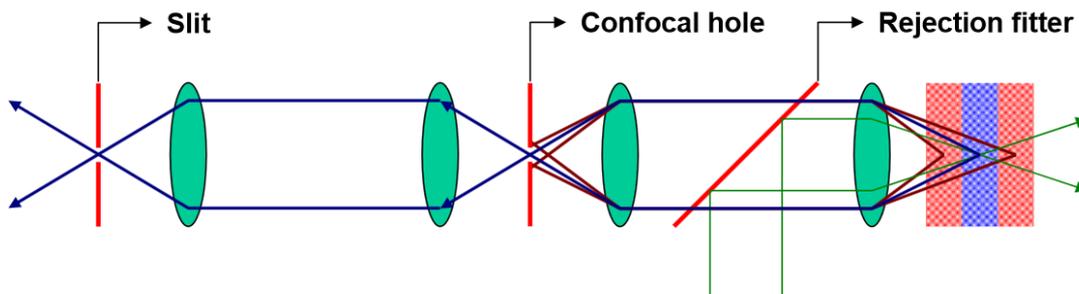


Abbildung 21: Funktionsweise eines konfokalen Hole [33]

3.4.3 Spektrometer

Grundsätzlich kann bei den dispersiven Spektrometern zwischen Singlespektrograph bzw. Doppel- und Dreifachmonochromatoren unterschieden werden. Zwei davon sind in Abbildung 22 dargestellt. Bei einem Singlespektrograph bestimmen der Eingangs- und Ausgangsspalt bzw. die Pixelgröße des CCDs das Auflösungsvermögen des Raman – Spektrometers. Dieselbe Aufgabe haben S1 und S3 aus Abbildung 22b.) eines Dreifachmonochromators. Im Falle eines Dreifachmonochromators hat der Spalt

S2 die Aufgabe unerwünschte Wellenlängen nicht durchzulassen bzw. den Strahl zu „schneiden“. Dieselbe Aufgabe übernimmt bei einem Singlespektrograph ein Notch – Filter oder ein Edge – Filter. Die Vorteile eines Notch – Filters sind, dass dieser für Stokes und Anti – Stokes geeignet ist und der Preis wesentlich geringer als bei einem Edge – Filter ist. Der Nachteil ist jedoch, dass die Lebensdauer im Vergleich mit einem Edge – Filter viel geringer ist. [16, 20]

Welches Spektrometer zum Einsatz kommt, hängt vom Anwendungsbereich ab. Bei einem Dreifachmonochromator kann eine höhere Abschirmung der unerwünschten Rayleigh – Strahlung im Vergleich zu einem Singlespektrograph erfolgen. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass die Strahlung, welche auf dem Detektor auftrifft, aufgrund der Spalte nur sehr gering im Vergleich mit einem Singlespektrograph ist. Die Anwendung eines Dreifachmonochromators ist auch zu bevorzugen, wenn mehrere verschiedene Wellenlängen zum Einsatz kommen. Denn dadurch entfällt das Tauschen der Filter, was bei einem Singlespektrograph notwendig wäre. [30]

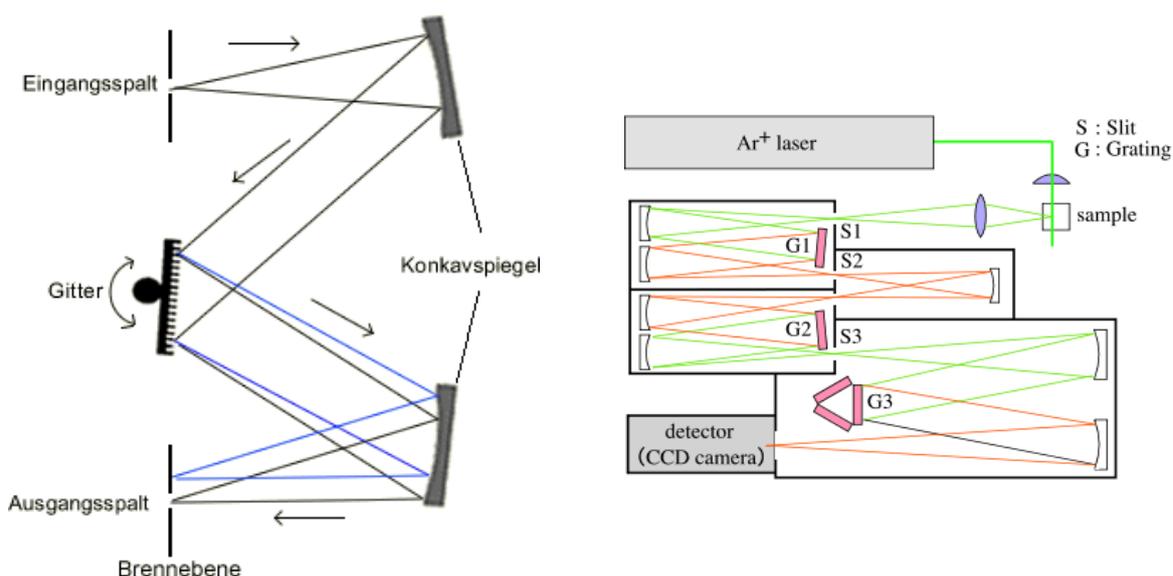


Abbildung 22: a.) Singlespektrograph [34] und b.) Dreifachmonochromators [35]

Ein Spektrometer besteht grundsätzlich aus Spiegeln und einem oder mehreren Gittern oder Prismen. Ein Gitter (*diffraction grating*), wie in Abbildung 23 dargestellt, hat die Aufgabe, das einkommende Licht aufzuspalten. Nach dem Aufspalten des Lichtes können die verschiedenen Wellenlängen entweder direkt auf den Detektor auftreffen oder durch einen Spalt geleitet werden. Durch Drehen des Gitters kann entschieden werden, welche Wellenlänge durch den Spalt

durchgelassen wird, wie beispielhaft in Abbildung 24 gezeigt. Dadurch entsteht ein sehr schmales Band, welches jedoch auch erhebliche Einbußen an Energie mit sich bringt. Diese Strahlung, welche die gewünschte Information enthält, bewegt sich dann weiter Richtung Detektor. Je nachdem wie viele Monochromatoren vorliegen (einer, zwei oder drei) gibt es auch dieselbe Anzahl an Brechungsgitter, wie in Abbildung 22 dargestellt. [16, 20, 35]

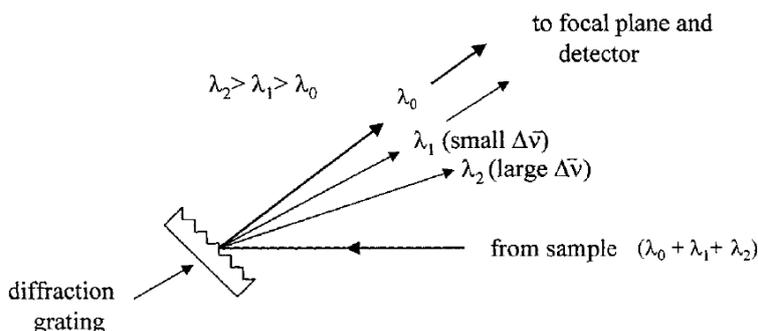


Abbildung 23: Abbildung eines Brechungsgitters [16]

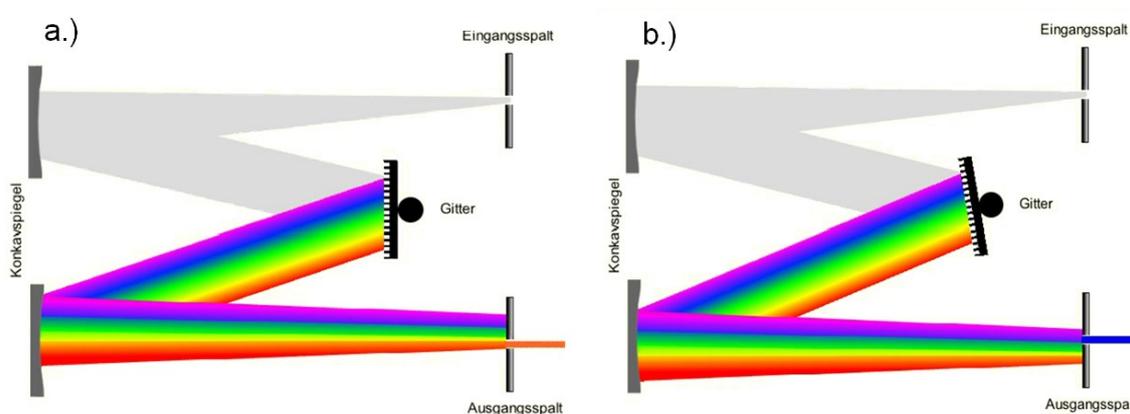


Abbildung 24: Funktionsweise eines Gitters: a.) bei vertikalem Gitter; b.) bei gedrehtem Gitter [34]

4 Probenpräparation und Konditionierung der Proben

4.1 Probenbeschreibung

Als Probenmaterial dienen kommerzielle Piezo – Aktoren der Firma TDK, welche bereits in Kapitel 2.3.2.1 beschrieben wurden, mit einer ursprünglichen Größe von $7,85 \times 7,85 \times 40 \text{ mm}^3$. Der Piezo – Aktor ist in einer Vielschichtbauweise ausgeführt, wobei alternierend eine keramische Schicht aus PZT, welches mit Neodym dotiert wurde, und eine metallische Elektrode aus Silber/Palladium angeordnet sind. Dies wurde auch noch einmal in Abbildung 25 verdeutlicht. Der Abstand zwischen den einzelnen Elektroden liegt dabei bei $\sim 80 \mu\text{m}$.

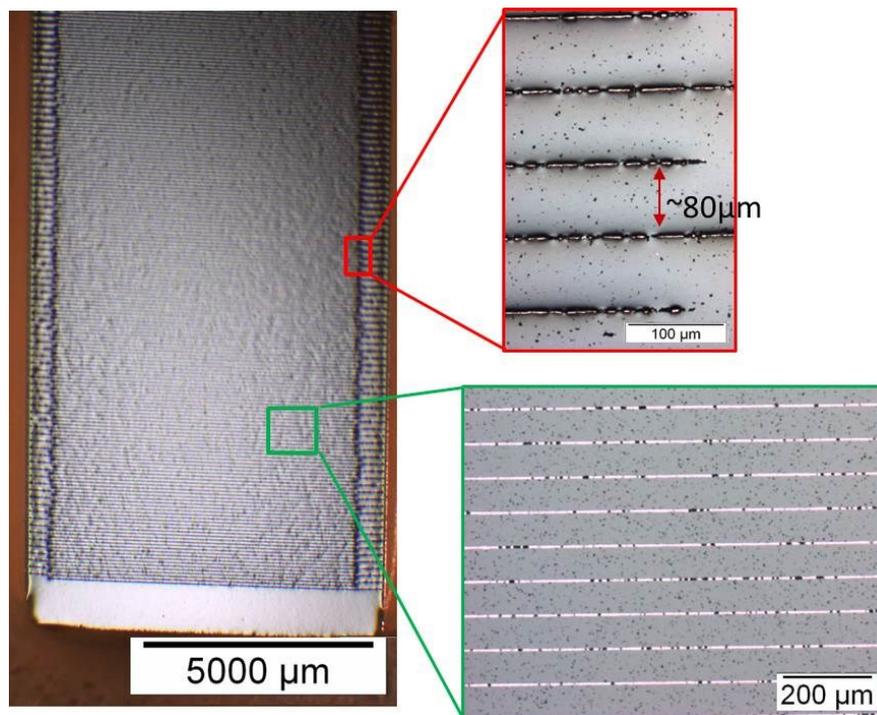


Abbildung 25: Darstellung eines präparierten Piezo - Aktors

4.2 Prozessrouten zur Probenvorbereitung

Um den Einfluss der Konditionierungs- und Präparationsreihenfolge feststellen zu können, wurden grundsätzlich zwei verschiedene Prozessrouten festgelegt. Dies ist schematisch in Abbildung 26 gezeigt.

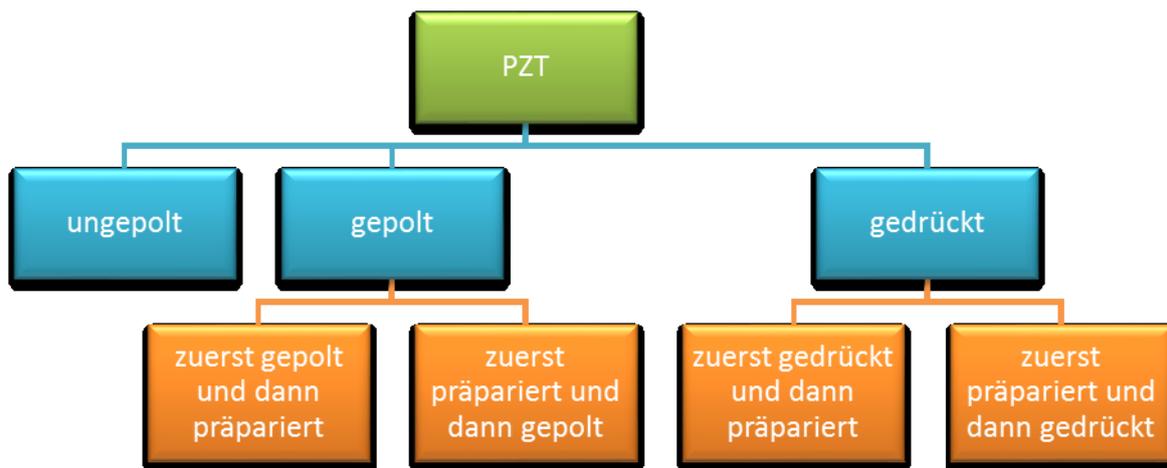


Abbildung 26: Prozessrouten für die Probenvorbereitung

Zusätzlich wurde noch der Einfluss der Präparationstechnik mit Oxidpolitursuspension (OPU) untersucht, wozu bei den ungepolten Proben zwei verschiedene Probentypen, die einen mit und die anderen ohne OPU, hergestellt wurden.

Oxidpoliersuspensionen werden eingesetzt, um verformungsfreie Oberflächen zu erhalten. Dabei wird erwartet, dass die durch die Präparation mit Diamantsuspension verursachten Spannungen in der Oberfläche der Probe reduziert werden. Der Unterschied zu gewöhnlichen Poliersuspensionen mit Diamanten in verschiedenen Größen liegt darin, dass bei OPU der Materialabtrag nicht rein mechanisch sondern chemo – mechanisch erfolgt, was zu einem viel gleichmäßigerem Abtrag des Materials führt. Dabei reagiert einerseits die Suspension mit der zu polierenden Oberfläche und verursacht so einen chemischen Abtrag bzw. verursacht eine geringfügige Ätzung. Andererseits bewirken die feinen Oxidpartikel einen mechanischen Abtrag. Die Korngröße der Oxidpartikel liegt bei 0,04 µm und der pH – Wert der Suspension bei 9,8, also im alkalischen Bereich. [36]

4.3 Probenvorbereitung

Im Folgenden Kapitel wird der Polungsprozess bzw. das mechanische Zusammendrücken der Proben im Begriff „Konditionierung“ zusammengefasst.

4.3.1 Konditionierung

Zur Konditionierung wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Messphysik verwendet. Zusätzlich waren für die Polung auch noch zwei Sourcemeter

(SM 42400) der Firma Keithley notwendig. Der Aufbau zur Konditionierung wurde von Dr. S. Röhrig (Material Center Leoben Forschung GmbH (MCL)) zur Verfügung gestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Probengeometrien musste zwischen den Proben die zuerst konditioniert und dann präpariert und jenen, die zuerst präpariert und dann konditioniert wurden, unterschieden werden.

4.3.1.1 Ablauf der Konditionierung durch Drücken

Ziel dieser Konditionierung war es, den Piezo – Aktor mit einer Druckspannung von 150 MPa zu belasten und eine Vorzugsorientierung der Domäne im Material hervorzurufen. Dies erfolgte in folgenden Schritten:

- a. Nach dem Kalibrieren der Universalprüfmaschine erfolgte das Vermessen der zu drückenden Probe und das Ermitteln der benötigten Kraft für 150 MPa mittels folgender Formel:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (20)$$

wobei σ die Druckspannung, F die aufzubringende Kraft und A die zu drückende Querschnittsfläche sind.

- b. Im nächsten Schritt wurde eine Probe zwischen den Auflagern der Universalprüfmaschine gestellt und langsam mit einer Druckkraft von 10 N belastet. Dies sollte dazu dienen, dass die Probe von diesem Zeitpunkt an nicht mehr verschoben werden konnte.
- c. Danach wurde ein vorgefertigtes Programm zur Konditionierung gestartet und die berechnete Druckkraft für die benötigte Druckspannung eingegeben.
- d. Zuletzt erfolgte das Starten des Programmes, welches graphisch im Anhang A in Abbildung 43a.) dargestellt ist.

4.3.1.2 Ablauf der Konditionierung durch Polen

Ziel des Polungsprozesses war es, an den Piezo – Aktor eine Spannung von 210 V anzulegen umso die Domänen parallel zur angelegten Spannung zu orientieren. Die aufgebrachte Spannung von 210 V entspricht dabei einem elektrischen Feld von 2,6 kV/mm bei einem Elektrodenabstand von ca. 80 μm . Der Ablauf erfolgte wie nachfolgend beschrieben:

- a. Zuerst wurden die Proben wieder vermessen und anschließend mit Hilfe von Formel $\sigma = \frac{F}{A}$, (20) eine Druckkraft für eine Spannung von 50 MPa berechnet. Aus Erfahrungsgründen ist diese Vorkraft notwendig um Risse im Material während der Polung zu vermeiden.
- b. Danach wurde die Probe, wie in Punkt b. der Konditionierung durch Drücken beschrieben, in die Prüfmaschine eingebaut und mit der errechneten Druckkraft belastet.
- c. Zusätzlich wurde die Probe noch mit einem Silikonöl eingepinselt um Reaktionen mit der Umgebung, welche zu einem Kurzschluss führen können, zu vermeiden.
- d. Um die Spannung in der Probe aufbauen zu können wurde eine Klemme, welche seriell mit der Spannungsquelle verbunden war, an der Versorgungselektrode befestigt.
- e. Im Anschluss daran wurde dann das Konditionierungsprogramm, welches im Anhang A in Abbildung 43b.) dargestellt ist, abgefahren.

4.3.2 Präparation

Dabei wurden die Proben in einer magnetischen Klemmvorrichtung vorsichtig eingespannt, um einen weiteren unerwünschten Spannungseintrag zu vermeiden. Anschließend erfolgte das grobe Schleifen in der Werkstatt an jenen zwei Seiten des Bauteils, an denen die Elektroden des Aktors nicht leitend verbunden waren. Im nächsten Schritt mussten die Proben sorgfältig mit Aceton von allen Schleifresten befreit werden. Danach erfolgte das Aufkleben der Proben mit doppelseitigem Klebeband auf einem Drehteller, um einen unerwünschten Wärmeeintrag und eventuelle Veränderungen im bereits konditionierten Material zu vermeiden. Um keine Unwucht während des Präparationsprozesses zu verursachen, welches zu ungleichmäßigem Materialabtrag oder sogar zum Lösen der Probe vom Drehteller führen könnte, ist es besonders wichtig, die Proben gleichmäßig, wie in Abbildung 27 gezeigt, in einem konzentrischen Kreis zum äußersten Rand des Drehtellers, auf dem Probeteller zu positionieren.

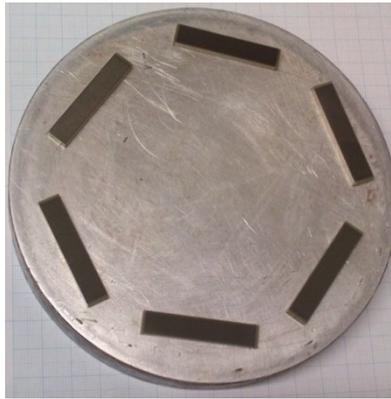


Abbildung 27: Anordnung der Proben auf dem Probenteller

Zum Schleifen und Polieren wurde eine Struers PlanoPol – V mit zusätzlich automatischem Schleifkopf Pedemax – 2 verwendet. Die dazugehörigen Suspensionsmittel mit Diamanten in verschiedenen Größen (9 μm , 6 μm , 3 μm ,...) stammen ebenfalls von der Firma Struers. Nach dem Aufkleben der Proben wurde der Probenteller in die vorgesehene Position an der Schleifmaschine, wie in Abbildung 28 gezeigt, gebracht und der Präparationsvorgang, wie im Anhang B in Tabelle 17 und Tabelle 18 angegeben, durchgeführt. Zwischen den einzelnen Stufen mussten die Proben immer gründlichst gereinigt werden, um grobe Materialverschleppungen auf die nächstfeinere Schleif- bzw. Polierscheibe zu verhindern. Weiters wurde die Probenoberfläche nach jedem Schritt auf etwaige Kratzer auf der Oberfläche unter dem Mikroskop (Olympus BX50) untersucht. Die dazugehörigen Bilder sind im Anhang B in Tabelle 19 dargestellt.

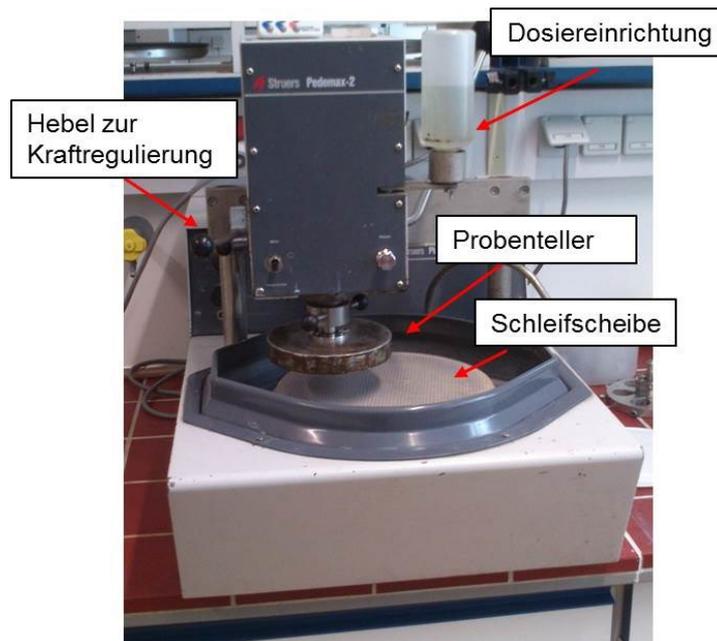


Abbildung 28: Struers PlanoPol – V mit Probenteller

Nach dem Ausführen aller Schleif- und Polierstufen wurden die Proben, die sehr stark auf dem Klebeband hafteten in Aceton eingelegt, wodurch ein Ablösen vom Drehteller möglich wurde. Danach wurden die abgelösten Proben für einige Minuten in Aceton eingelegt und anschließend von allen Kleberresten befreit.

Die durch diesen Prozess angefertigten Proben können aus Abbildung 29 entnommen werden. Alle Proben wurden auch auf der Rückseite bis auf 6 µm geschliffen, um eventuelle Verbindungen der Elektroden durch z.B. Risse festzustellen und zu beseitigen.

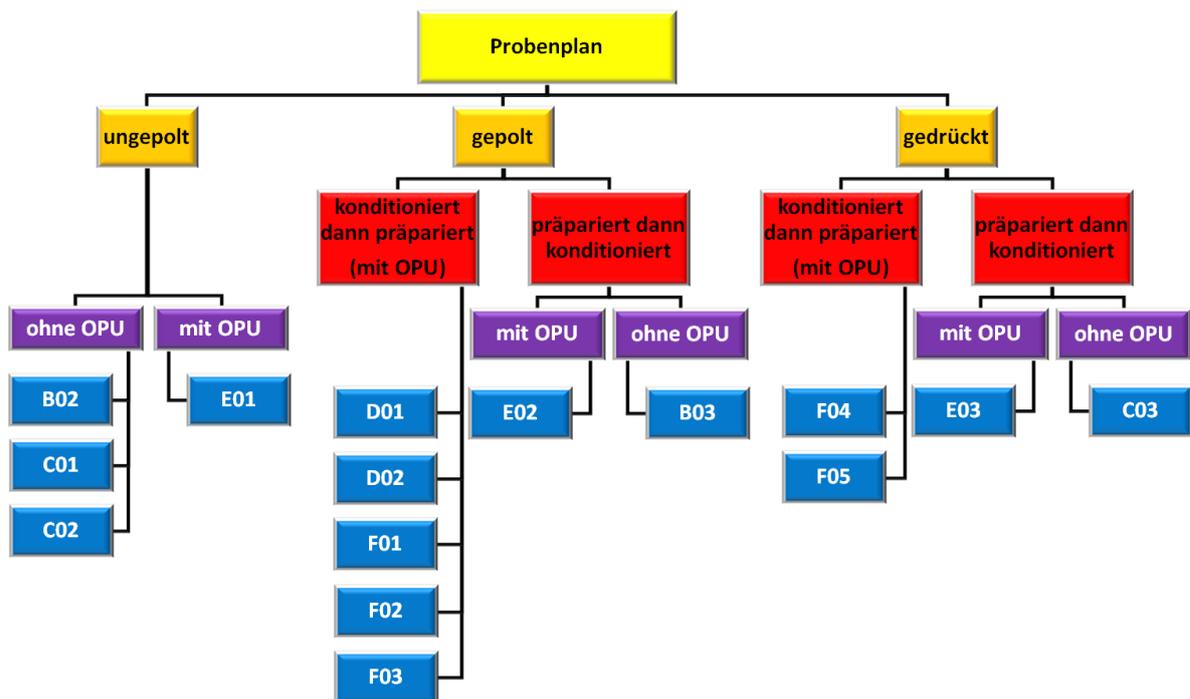


Abbildung 29: Probenplan aller vorhandenen Proben

5 Raman – Messungen

5.1 Messparameter und Ablauf der Messungen

Die Raman – Messungen wurden unter Verwendung eines Horiba Jobin Yvon LabRam HR – 800 Raman - Spektrometers mit einem Singlespektrometer durchgeführt und mittels LabSpec® – Software der Firma Horiba aufgezeichnet. Der grundsätzliche Aufbau der Messanlage wurde bereits in Kapitel 3.2 näher erläutert.

5.1.1 Messparameter

Als Lichtquelle wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 514,5 nm verwendet, welcher bereits polarisiert auf der Probe auftrifft. Nach der Interaktion des Laserstrahls mit der Probe wird der gestreute Strahl mit einem Analysator parallel zur einkommenden Polarisation des Laserstrahls polarisiert. Die Fokussierung des Laserstrahles auf der Probenoberfläche erfolgte mit einem x100 LWD (*long working distance*) Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,8. Alle Messungen wurden mit Autofokus (von -10 µm bis 10 µm mit 0,2 µm Schritten) an der Oberfläche der Proben durchgeführt. Die Größe der Lochblende wurde bei den Messungen sehr groß gewählt um eine Mittelung der Domänenorientierung auf möglichst viele Körner zu erhalten. Der Spalt und das Grating wurden hingegen so gewählt, dass die spektrale Auflösung maximiert wurde. Die Einstellungen am Spektrometer waren Lochblende: 1000 µm, Spalt: 100 µm und Grating: 1800 gr/mm. Um das gesamte Spektrum von PZT aufzeichnen zu können wurde der Messbereich von 100 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹ festgelegt. Die Messzeit wurde aufgrund von Voruntersuchungen mit 10 s und dreimaliger Wiederholung pro Messpunkt festgelegt.

5.1.2 Ablauf der winkelabhängigen Messungen

Es wurden Experimente im remanenten Zustand, aber auch in – situ Versuche an Piezo – Aktoren im aktiven Bereich durchgeführt. Anhand des in Abbildung 30 dargestellten erweiterten Probenplans wird gezeigt, welche Proben wie gemessen wurden. Dabei ist noch anzumerken, dass die beiden ungepolten Proben B02 und C01 zuerst ohne OPU – Behandlung und dann mit einer nachträglichen, händischen OPU – Behandlung gemessen wurden. Dies sollte dazu durchgeführt

werden, um zu zeigen ob die Oberflächenqualität durch einen zusätzlichen Behandlungsschritt verbessert wird.

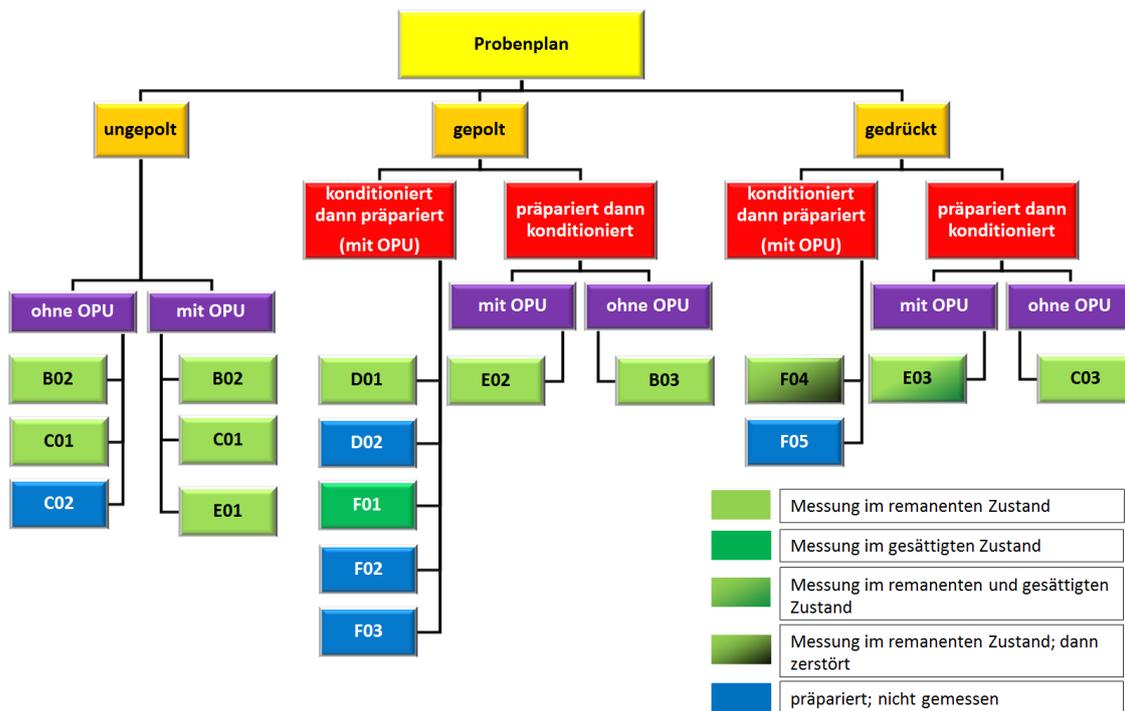


Abbildung 30: Erweiterter Probenplan

5.1.2.1 Messungen im remanenten Zustand

Zuerst wurde eine Probe mittig unter dem Mikroskop auf einem Drehteller platziert und anschließend durch Verstellen der Höhe des Mikroskoptisches in den Fokus gefahren. Danach erfolgten das senkrechte Ausrichten der Probe und das willkürliche Festlegen von fünf Messpunkten innerhalb einer Elektrode, wie beispielhaft in Abbildung 31 gezeigt.



Abbildung 31: Fünf beliebig gewählte Messpunkte innerhalb einer Elektrode bei der Drehwinkelposition $\theta = 0^\circ$

Nachdem alle Einstellungen, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, getroffen wurden, erfolgte das Aufzeichnen des Signals. Nachdem das Spektrum vollständig aufgezeichnet war, wurde der drehbare Probentisch um den Drehwinkel $\theta = 30^\circ$ weiter gedreht. Die Probe wurde anschließend wieder in den Fokus gefahren und es wurden fünf neue Messpunkte, jedoch in derselben Keramikschiicht wie bei der vorherigen Messung, definiert. Danach wurde die Messung wieder gestartet. Dieser Zyklus wurde in 30° Schritten bis 180° erreicht und wiederholt. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 32 gezeigt.

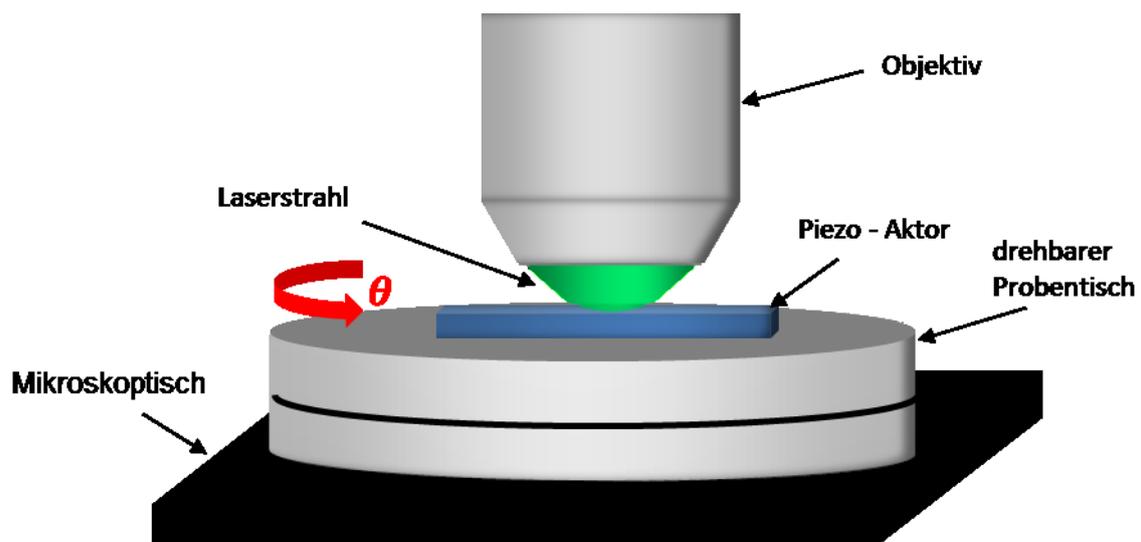


Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Messungen für den remanenten Zustand

5.1.2.2 In – situ Messungen

Der grundlegende Ablauf der in – situ Messungen ist gleich dem Ablauf der Messungen im remanenten Zustand nur mit dem Unterschied, dass während der Messung ein elektrisches Feld bzw. eine mechanische Spannung anliegt. Als Beispiel ist der Messaufbau der in – situ Messung mit elektrischem Feld in Abbildung 33 dargestellt.

Die Messungen mit elektrischem Feld wurden an einer Probe durchgeführt, die zuvor schon im gepolten, remanenten Zustand gemessen wurde. Dazu war es jedoch nötig, kleine Drähte an die Versorgungselektroden der Proben zu löten, um eine Spannung an den Aktor anlegen zu können. Um Polungsrisse zu vermeiden wurde durch Drehen an der Stellschraube am Rahmen eine kleine Druckspannung von ca. 20 MPa aufgebracht. Da keine Kraftmessdose zur Verfügung stand, wurde die mechanische Spannung mit Hilfe einer Berechnung, welche im Anhang C näher ausgeführt wird, abgeschätzt. Die durch eine Source Meter Unit (SMU) während dem Experiment angelegte elektrische Spannung betrug 160 V und der

Compliance Strom 1,05 mA. Diese wurde jedoch aus Sicherheitsgründen zwischen den Aufnahmen der Spektren bei den verschiedenen Winkeln immer wieder auf null Volt zurückgesetzt. Zusätzlich wurde noch ein Vorwiderstand von 1000 Ω hinzugefügt.

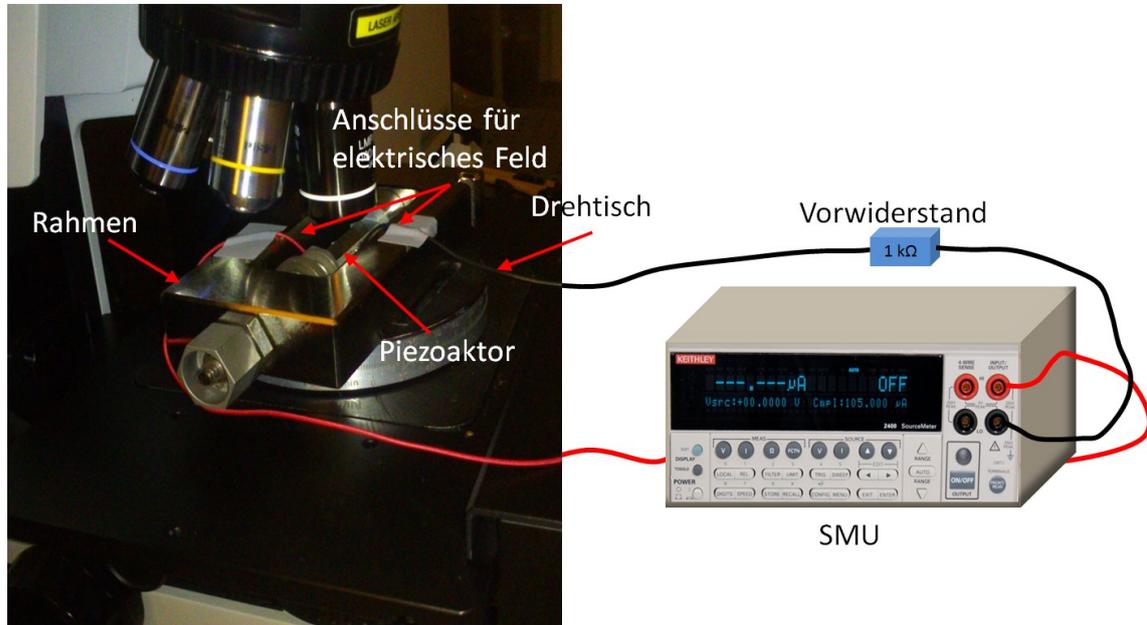


Abbildung 33: Aufbau der in – situ Messung mit elektrischem Feld

Die in – situ Messungen mit mechanischer Spannung wurden mit demselben Aufbau wie in Abbildung 33 gezeigt, durchgeführt, nur dass die Probe nicht an die SMU angeschlossen wurde, sondern eine größere mechanische Druckspannung an die Probe angelegt wurde. Es wurden dabei zwei Versuche mit unterschiedlichen Druckspannungen, einmal mit ca. 58 MPa und einmal mit ca. 87 MPa durchgeführt, wobei die Abschätzung dieser Spannungen im Anhang C angeführt wurde.

5.2 Auswertung der Raman – Daten

Die mittels LabSpec® – Software von Horiba [37] aufgezeichneten Daten wurden zuerst auf die Summe der Intensitäten der einzelnen Messpunkte normiert. Anschließend erfolgte das Multiplizieren der normierten Daten mit dem Faktor 1000, wodurch sich normierte Intensitäten um den Wert „1“ ergaben. Dieser Vorgang wurde mit Hilfe eines Mathematica – Programms realisiert, welches von Dr. S. Röhrig zur Verfügung gestellt wurde.

Im ersten Schritt erfolgte das Einlesen der normierten Daten mit der LabSpec® – Software. Dabei wurden allerdings die Datensätze der fünf zusammengehörenden Punkte für einen Winkel immer gemeinsam eingelesen. Danach erfolgte das Zuschneiden des Spektrums auf den Bereich zwischen 100 und 900 cm^{-1} und das Abziehen des Untergrundes, indem an das Spektrum bei 900 cm^{-1} eine waagrechte Tangente gelegt wurde. Als nächstes wurde eine Datei aufgerufen, welche bereits alle notwendigen Peaks, die zum Fitten des Spektrums notwendig waren, aufgerufen. Diese Peaks dienten somit als Startwerte für das Fitten des Spektrums, bei dem durch Variation des Gaussischen und Lorentzischen Anteils jedes einzelnen Peaks das gemessene Spektrum möglichst gut nachgebildet und somit der Fehler möglichst klein gehalten wurde. Die Gleichung mit welcher die einzelnen Peaks gefittet wurden, weist dabei folgende Form auf:

$$a * \left(g * \text{gauss} \left(\sqrt{2} * \frac{x-p}{w} \right) + (1 - g) * \text{loren} \left(\frac{x-p}{w} \right) \right), \quad (21)$$

wobei a die Amplitude, g der Gaussische Anteil, x die Position (i.e. Wellenzahl), p die Peakposition und w die volle Breite bei halbem Maximum des Peaks sind. Mit *gauss* und *loren* sind dabei die Gaussische bzw. Lorentzische Verteilung gemeint, welche wie folgt aufgebaut sind: [38]

$$\text{gauss}(x) = a_0 \exp \left(- \frac{(x-a_1)^2}{2a_2^2} \right) \quad (22)$$

$$\text{loren}(x) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x-a_1}{a_2} \right)^2} \quad (23)$$

Dabei sind a_0 die Amplitude a_1 das Zentrum und a_2 ein Parameter für die Breite der Funktion.

Nach dem Fitten wurden die Parameter der einzelnen Peaks (Intensität, Position,...) abgespeichert, um sie dann mit einem weiteren Mathematica – Programm einlesen zu können. Die Startwerte zum Fitten und ein erhaltener

Datensatz sind beispielhaft dem Anhang D beigelegt. Weiters sind auch die einzelnen Schritte des Fittens im Anhang D bildlich veranschaulicht.

Das Ergebnis eines Fitprozesses ist in Abbildung 34 dargestellt, wobei sich erkennen lässt, dass dieser Prozess sehr komplex ist und durch sehr viele Parameter, wie z.B. die Anfangswerte, beeinflusst werden kann. Um das Fitten möglichst konsistent durch alle Daten zu ziehen wurden immer dieselben Startwerte der einzelnen Kurven verwendet. Für die weiteren Auswertungen wurde, wie bereits erwähnt, nur der blaue Peak der A – Mode bei $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ verwendet, welche in Abbildung 34 noch einmal hervorgehoben wurde.

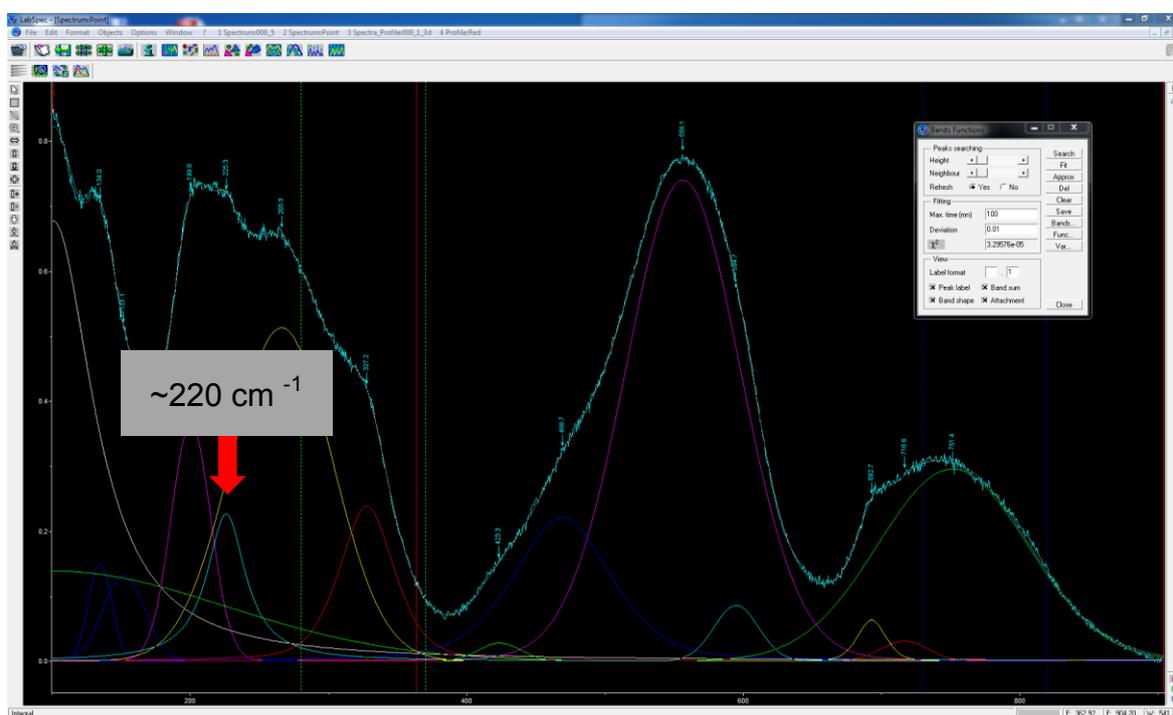


Abbildung 34: Darstellung des gefitteten Spektrums

Nachdem die Daten mit dem Mathematica – Programm eingelesen waren, konnten Messungen, die an derselben Probe, jedoch an unterschiedlichen Stellen erfolgt sind, zusammengelegt werden. Anschließend wurde der gemittelte Intensitätsverlauf der Raman – Mode bei ca. 220 cm^{-1} über den Winkel θ erstellt.

5.3 Ermittlung der quantitativen Domänenverteilung unter Anwendung des Reverse – Monte – Carlo Verfahrens

Das Reverse – Monte – Carlo (RMC) Verfahren ist eine Methode zur strukturellen Modellierung experimenteller Daten. Das Ziel dieses Verfahrens ist, ein Modell zu finden, welches die experimentellen Daten möglichst gut nachbildet. [39]

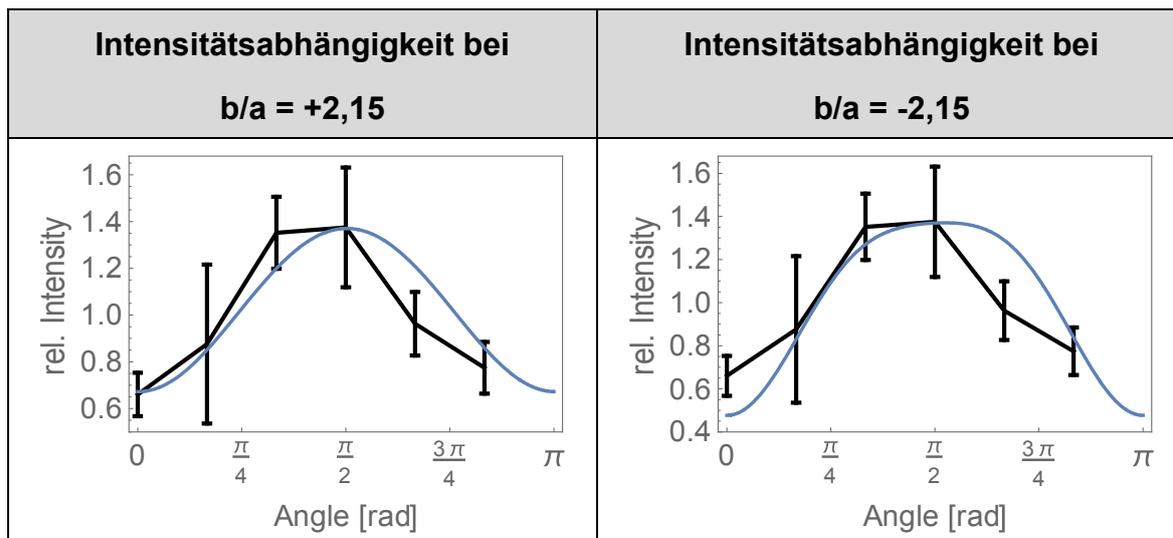
Hier wurde das RMC – Verfahren angewendet, um die im Material vorhandene Domänenendichteverteilung zu simulieren und mittels Fitten von den experimentellen Daten zu ermitteln. Die Domänenendichteverteilung ist eine Orientierungsdichtefunktion (ODF) und kann zur Beschreibung von Textur in einem Material verwendet werden. Da in diesem Fall die Domänen zylindersymmetrisch sind, genügt es das Raman – Signal nur in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Probe und polarisiertem Laserstrahl aufzunehmen. Für die Vorgehensweise bei der Modellierung wurde die Publikation von S. Röhrig *et al.* [31] herangezogen. [31]

Ein zentraler Punkt für eine gute Simulation ist jedoch, dass für die Parameter a und b des Raman – Tensors richtige Werte gewählt werden. Für das in dieser Arbeit verwendete PZT sind die Elemente des Raman – Tensors jedoch nicht direkt bekannt, weshalb diese aus den Experimenten konsistent ermittelt werden müssen. Um dies zu realisieren wurde die in – situ Messung, bei der eine Spannung von 160 V angelegt wurde, als Kalibrationsmessung herangezogen. Dabei wurde angenommen, dass sich der Piezo – Aktor im gesättigten Zustand der Polarisation befindet. Als Richtwert für die Wahl der Elemente des Raman – Tensors wurde das in der Publikation [28] von Nakajima *et al.* veröffentlichte $|b|/|a|=2,15$ verwendet.

5.3.1 Bestimmung der Parameter des Raman – Tensors

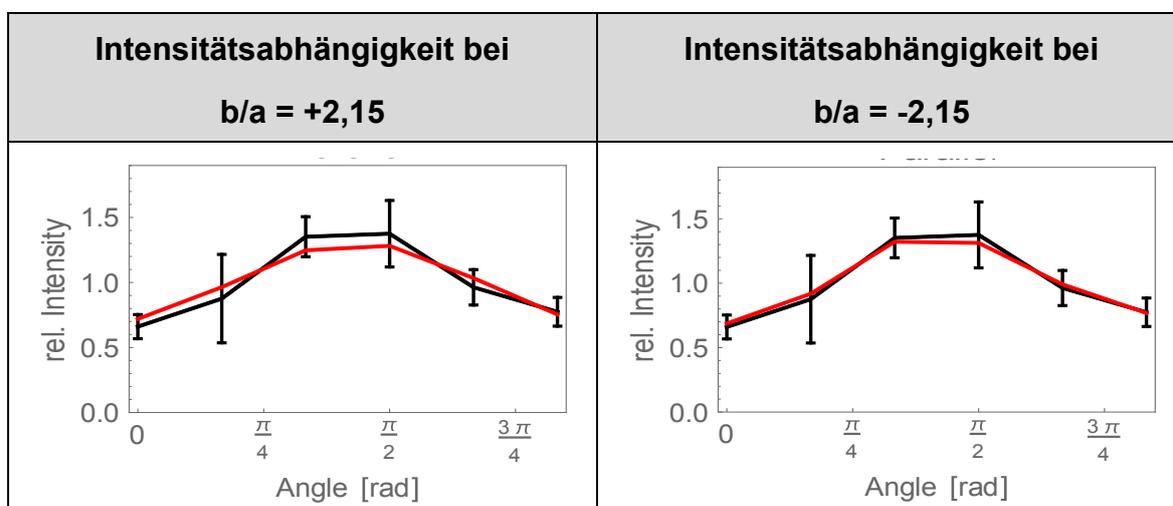
Wie bereits zuvor erwähnt, ist es für die Durchführung der RMC – Simulation notwendig, festzustellen, ob das Verhältnis zwischen a und b der Elemente des Raman – Tensors für tetragonales PZT $+2,15$ oder $-2,15$ ist. Um dies genauer zu bestimmen wurde der Intensitätsverlauf der in – situ Messung mit 160 V (schwarz) herangezogen und mit den Intensitätsverläufen des perfekten Polykristalls ohne numerischer Apertur (blau) aus Tabelle 3 und Tabelle 4 gegenübergestellt. Die auf das Maximum der gemessenen Werte normierten Ergebnisse des Vergleiches sind in Tabelle 5 dargestellt. Durch den Vergleich der beiden Gegenüberstellungen lässt sich festhalten, dass weder $+2,15$ noch $-2,15$ gleichweise gut zum Kurvenverlauf der gemessenen Probe passen.

Tabelle 5: Darstellung der Ergebnisse der in – situ gepolten Probe



Da durch diesen Vergleich bzw. die Gegenüberstellungen keine brauchbaren Erkenntnisse gewonnen werden konnten, wurde versucht, die Daten der in – situ Messung (schwarz) mit beiden Verhältnissen von b/a mittels RMC – Simulation (rot) zu simulieren. Dabei kam folgendes Ergebnis zustande, welches in Tabelle 6 dargestellt ist. Bei Vergleich der simulierten mit den gemessenen Daten stellt sich heraus, dass bei $b/a = -2,15$ die gemessene mit der simulierten Intensitätsabhängigkeit um einiges besser übereinstimmt als bei $b/a = +2,15$. Aus diesem Grund wurde bei den anschließenden RMC – Simulationen ein Verhältnis der Ramantensorelemente von $-2,15$ gewählt. Der Ablauf der RMC – Simulation und die weiteren Parameter sind in Kapitel 5.3.2 näher ausgeführt.

Tabelle 6: Vergleich der Raman – Messungen mit den simulierten Daten verschiedener b/a Verhältnisse



5.3.2 Ablauf des Reverse – Monte – Carlo Verfahrens

Für eine RMC – Simulation ist es jedoch nicht nur wichtig ein korrektes b/a – Verhältnis der Ramantensorelemente zu wählen sondern auch die Anzahl der Kristalle, welche simuliert werden sollten ist wichtig. In diesem Fall wurden 10.000 einzelne Kristalle verwendet. Weiters ist es noch wichtig festzulegen, wie viele Simulationszyklen durchgeführt werden sollten. Um die Abweichung der simulierten von den gemessenen Daten möglichst gering zu halten, wurden 100.000 Simulationszyklen gewählt. In jedem Zyklus wurde ein Kristall zufällig ausgewählt und dessen Orientierung geändert. Die so erhaltene neue Verteilung der Domänenorientierung wird anschließend mit dem durch die Raman – Messungen erhaltenen Signals verglichen. Ist die neue Verteilung näher am gemessenen Ergebnis so wird die neue Orientierung akzeptiert. Andernfalls wird diese abgelehnt. Dieses Schema ist in Abbildung 35 gezeigt. Zur Auswertung diente das am MCL vorhandene Mathematica – Programm, in welchem auch die numerische Apertur laut der Publikation [40] von R. Ossikovski *et al.* berücksichtigt wurde.

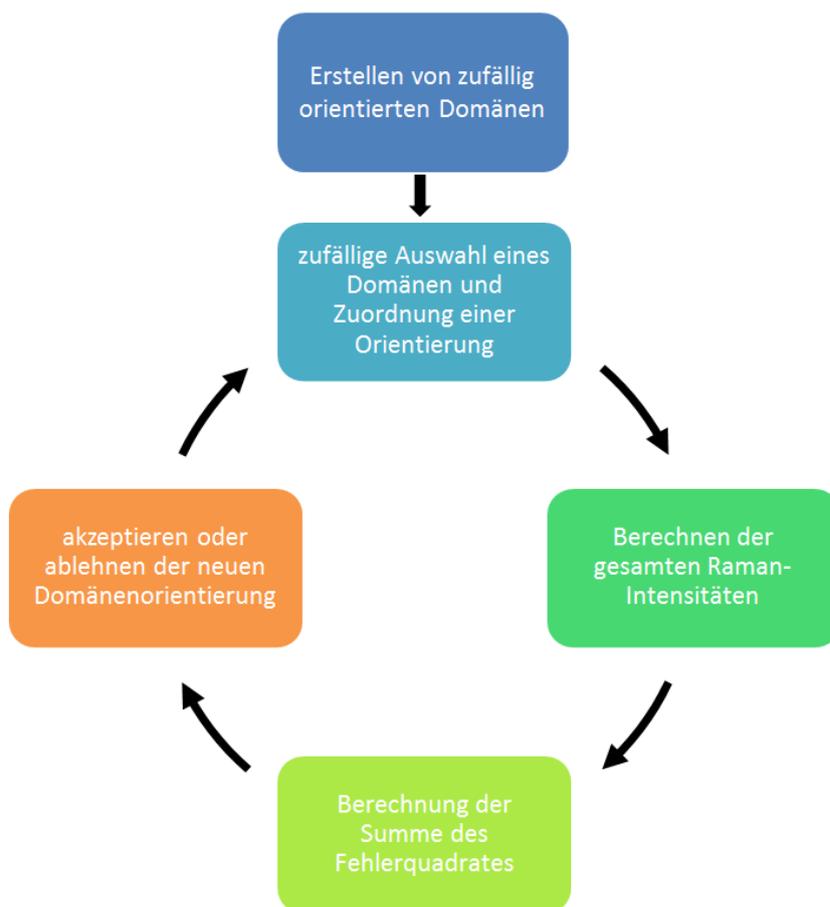


Abbildung 35: Ablauf des RMC Verfahrens zur quantitativen Ermittlung der Domänentextur

Das Ergebnis dieser Auswertprozedur ist die Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel, welche bereits in Tabelle 6 dargestellt wurde. Zu beachten ist dabei, dass nur Daten bis $5\pi/6$ berücksichtigt werden und nicht wie gemessen bis π . Der Grund liegt darin, dass bei der Simulation angenommen wird, dass die relativen Intensitäten bei 0 und bei π gleich sein müssen. Daher wurden die Messwerte bei 0 und π zusammengelegt und werden gemeinsam bei 0 dargestellt.

Durch die RMC – Simulation wird auch die Domänenverteilung mit Hilfe eines Kugelausschnittes, welcher in Abbildung 36 gezeigt ist, dargestellt. Die Pfeile stellen dabei die Orientierung der einzelnen Kristalle, die bei der RMC – Simulation angenommen werden, dar. Die blaue Farbe (0) signalisiert dabei, dass kaum Domänen vom Mittelpunkt der Kugel in diese Richtung zeigen und die Farbe rot (2), dass sehr viele Domäne in diese Richtung orientiert sind. Ist der gesamte Bereich weiß bzw. leicht gelblich gefärbt, so sind die Domänen gleichmäßig in alle Richtungen orientiert. Das Material, welches dieses Farbspektrum aufweist, besitzt somit keine bevorzugte Textur und ist zufällig orientiert.

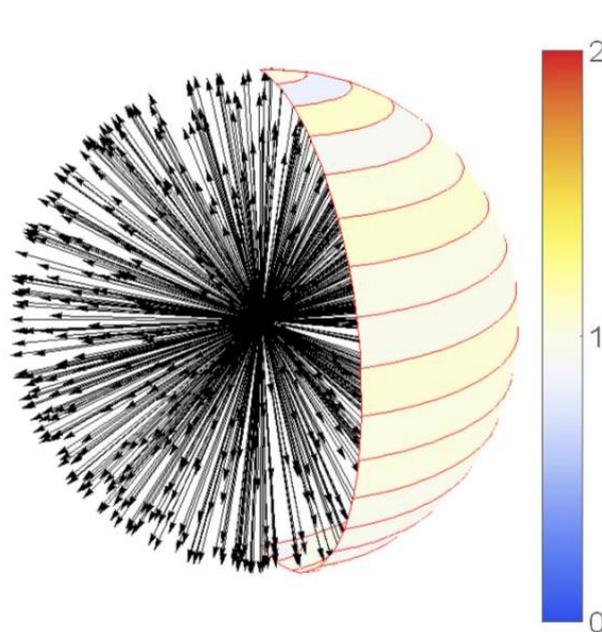


Abbildung 36: Darstellung der Domänenverteilung mittels Kugelausschnitt

5.4 Ergebnisse der Raman – Untersuchungen und RMC Auswertung

5.4.1 Ergebnisse der Raman – Untersuchungen an ungepolten Proben

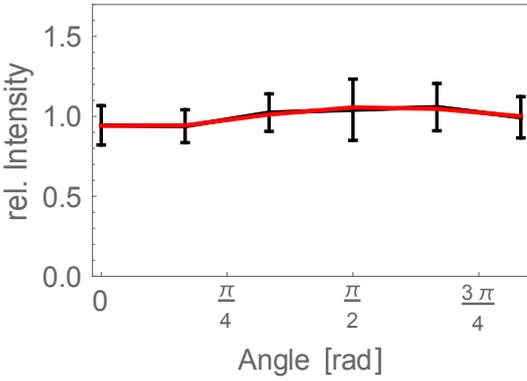
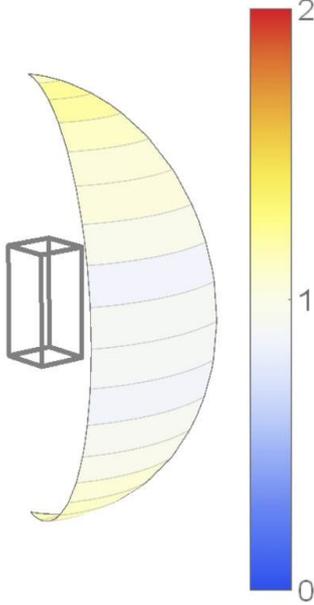
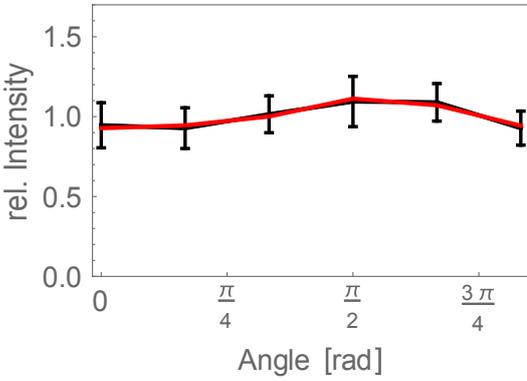
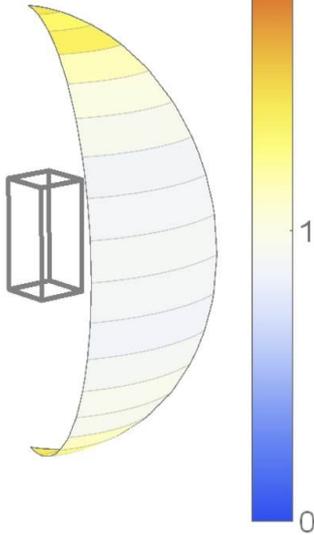
Wie bereits zuvor beschrieben, mussten um den Einfluss auf die Oberflächenqualität durch den Präparationsprozess klären zu können, Raman – Untersuchungen an ungepoltem Material mit und ohne einen OPU - Polierschritt durchgeführt werden.

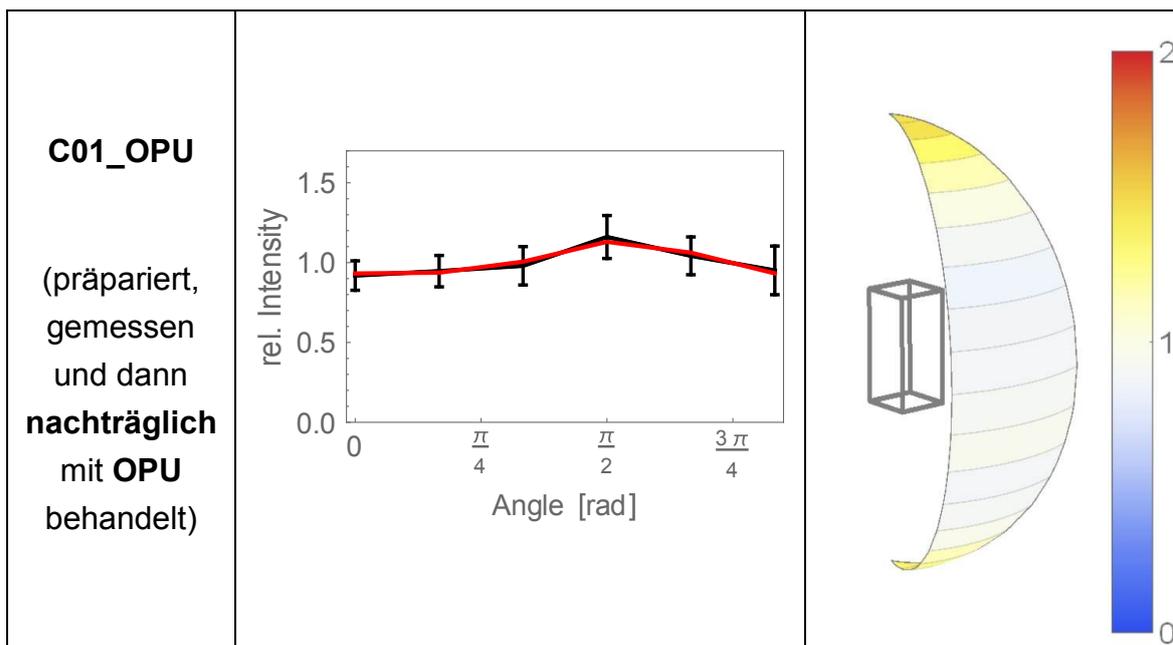
Die Ergebnisse der Auswertungen der Raman – Messungen und der anschließenden RMC – Simulationen der gemessenen ungepolten Proben sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Vorgeschichte der jeweiligen Probe kann aus Abbildung 30 entnommen werden.

Durch die in Tabelle 7 dargestellten Ergebnisse lässt sich erkennen, dass die Probe B02, welche nachträglich händisch mit OPU poliert wurde kaum eine Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel der Probe zeigt. Diese Tatsache wird auch durch die homogene Farbe im Kugelausschnitt, welcher durch die RMC - Simulation erhalten wurde, gestützt. Weiters zeigt die Probe B02 im Vergleich mit der Probe C01, welche ohne OPU gemessen wurde, eine weitaus homogenere Farbverteilung und somit auch eine homogenere Domänenrichtungsverteilung. Die Probe C01, welche ohne OPU präpariert wurde, weist an den Polen des Kugelausschnittes eine intensivere gelblich bis orange Farbe auf, was darauf hindeutet, dass mehrere Domänen in diese Richtung zeigen als in alle anderen Richtungen.

Die Probe C01, welche nachträglich händisch mit OPU behandelt wurde, zeigt widererwarten eine stärkere Textur an den Polen des Kugelausschnittes, als dieselbe Probe ohne einen zusätzlichen OPU - Polierschritt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Auswertung des ungepolten Materials

Proben- bezeichnung	Winkelabhängigkeit der normierten Raman - Intensität	Darstellung der RMC - Simulation
<p>B02_OPU</p> <p>(präpariert, gemessen und dann nachträglich mit OPU behandelt)</p>		
<p>C01</p> <p>(präpariert ohne OPU)</p>		



5.4.2 Ergebnisse der Raman – Untersuchungen an konditionierten Proben

Um den Einfluss der Prozessroute auf die Probenqualität der Raman – Messungen klären zu können, wurden Messungen mit verschiedenen Proben, welche unterschiedliche Präparations- bzw. Konditionierungsschritte durchlaufen sind, durchgeführt. Dabei musste zwischen den Proben die zuerst konditioniert und dann präpariert (D01 gepolt und F04 gedrückt) und denen, die zuerst präpariert und anschließend konditioniert (E02 gepolt, E03 gedrückt) wurden, unterschieden werden. Alle Proben wurden im remanenten Zustand gemessen. Die Ergebnisse der gepolten Proben sind in Tabelle 8 und jene der gedrückten Proben in

Tabelle 9 dargestellt.

Bei Betrachtung der Intensitätsabhängigkeiten aus Tabelle 8 und

Tabelle 9 lässt sich erkennen, dass bei den Proben D01 und F04 leicht gekrümmte Kurvenverläufe mit Maximum bzw. Minimum bei $\pi/2$ gemessen wurden. Diese Proben wurden zuerst gepolt bzw. gedrückt und erst im Anschluss daran präpariert. Bei den Proben E02 und E03 wurden auch gekrümmte Kurven gemessen, jedoch liegt deren Maximum nicht bei $\pi/2$, sondern diese weisen einen eher plateauartigen Verlauf auf. Dies sind jene Proben, die zuerst präpariert und anschließend konditioniert wurden.

Bei Vergleich der Ergebnisse aus der RMC – Simulation ergibt sich ein ähnliches Ergebnis wie bei den Intensitätsverläufen. Bei Betrachtung der gepolten Proben lässt sich erkennen, dass der Farbkontrast der einzelnen Schichten des

Kugelausschnittes der Probe D01 viel stärker ist als jener der Probe E02. Das könnte darauf hindeuten, dass die Probe D01 eine stärkere Domänentextur als die Probe E02 besitzt.

Tabelle 8: Darstellung der Ergebnisse des gepolten Materials im remanenten Zustand

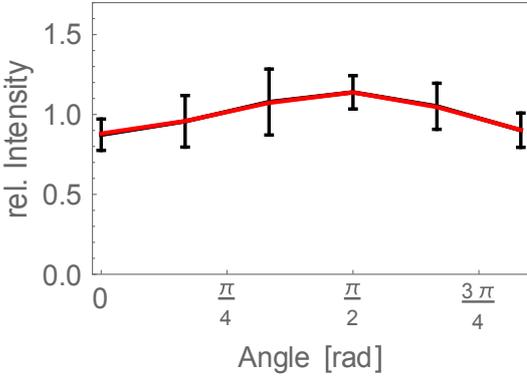
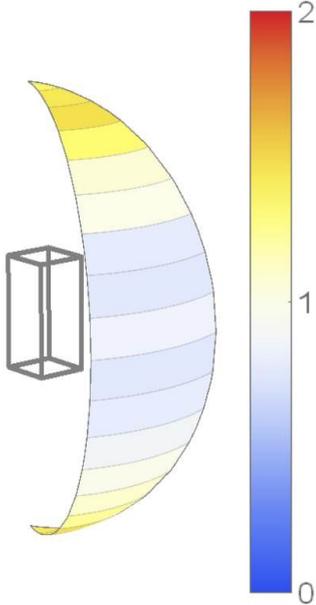
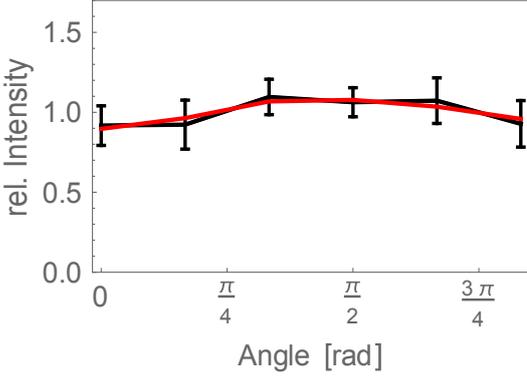
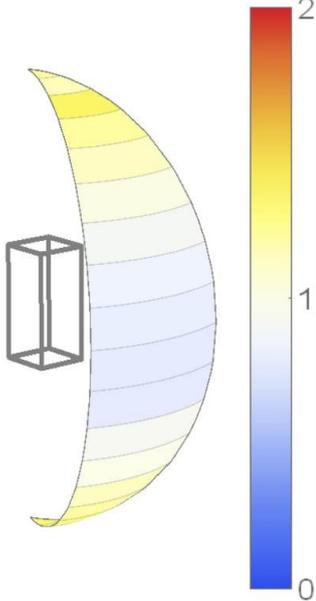
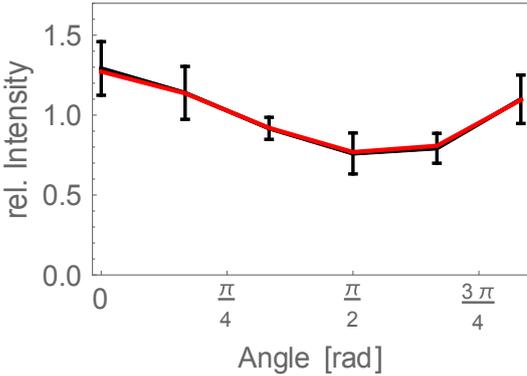
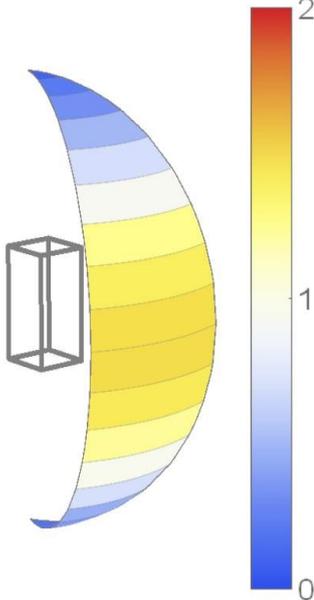
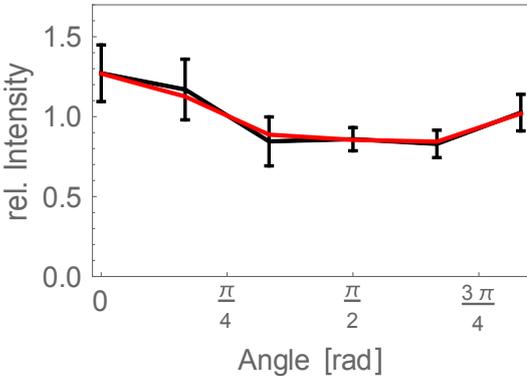
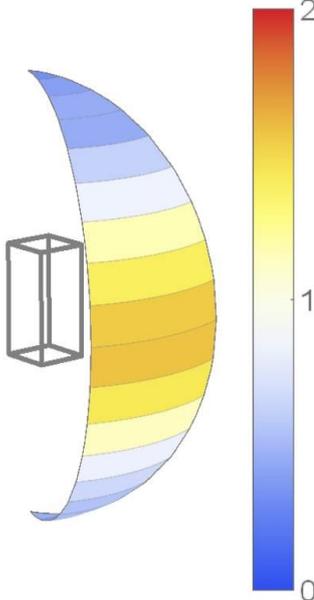
Probenbezeichnung	Winkelabhängigkeit der normierten Raman - Intensität	Darstellung der RMC - Simulation
<p>D01 (gepolt, und dann mit OPU präpariert)</p>		
<p>E02 (mit OPU präpariert und dann gepolt)</p>		

Tabelle 9: Darstellung der Ergebnisse des gedrückten Materials im remanenten Zustand

Probenbezeichnung	Winkelabhängigkeit der normierten Raman - Intensität	Darstellung der RMC - Simulation										
<p>F04</p> <p>(gedrückt, und dann mit OPU präpariert)</p>	 <table border="1"> <caption>Data for F04 Raman Intensity</caption> <thead> <tr> <th>Angle [rad]</th> <th>rel. Intensity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>1.3</td> </tr> <tr> <td>$\frac{\pi}{4}$</td> <td>1.1</td> </tr> <tr> <td>$\frac{\pi}{2}$</td> <td>0.8</td> </tr> <tr> <td>$\frac{3\pi}{4}$</td> <td>1.1</td> </tr> </tbody> </table>	Angle [rad]	rel. Intensity	0	1.3	$\frac{\pi}{4}$	1.1	$\frac{\pi}{2}$	0.8	$\frac{3\pi}{4}$	1.1	
Angle [rad]	rel. Intensity											
0	1.3											
$\frac{\pi}{4}$	1.1											
$\frac{\pi}{2}$	0.8											
$\frac{3\pi}{4}$	1.1											
<p>E03</p> <p>(mit OPU präpariert und dann gedrückt)</p>	 <table border="1"> <caption>Data for E03 Raman Intensity</caption> <thead> <tr> <th>Angle [rad]</th> <th>rel. Intensity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>1.3</td> </tr> <tr> <td>$\frac{\pi}{4}$</td> <td>1.1</td> </tr> <tr> <td>$\frac{\pi}{2}$</td> <td>0.85</td> </tr> <tr> <td>$\frac{3\pi}{4}$</td> <td>1.05</td> </tr> </tbody> </table>	Angle [rad]	rel. Intensity	0	1.3	$\frac{\pi}{4}$	1.1	$\frac{\pi}{2}$	0.85	$\frac{3\pi}{4}$	1.05	
Angle [rad]	rel. Intensity											
0	1.3											
$\frac{\pi}{4}$	1.1											
$\frac{\pi}{2}$	0.85											
$\frac{3\pi}{4}$	1.05											

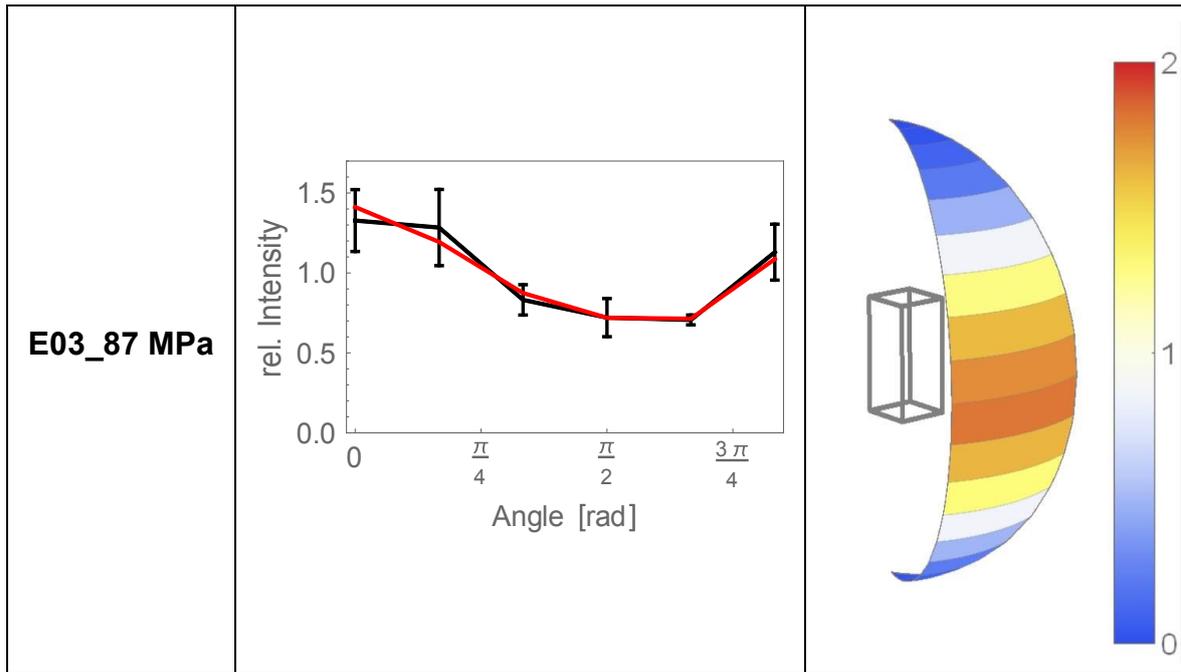
Die zuvor gezeigten Ergebnisse stammen alle aus Messungen, bei denen sich das Material in einem remanenten Zustand befunden hat. Im Folgenden werden nun die Ergebnisse gezeigt, bei welchen dasselbe Probenmaterial einer in – situ Konditionierung unterzogen wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in

den nachfolgenden Tabellen dargestellt. Dabei handelt es sich bei den Ergebnissen in Tabelle 10 um die Ergebnisse der in – situ Druckversuche, bei denen eine Probe während der Belastung mit zwei verschiedenen Druckspannungen untersucht wurde und bei dem Ergebnis in Tabelle 11 um jene Daten, die aus der in – situ Messung mit einem angelegten elektrischen Feld von 160 V gewonnen wurden. Die Daten der in – situ Messung sind jene, welche auch zur der Bestimmung der Ramantensorelemente herangezogen wurden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse aus Tabelle 10, in welcher die Ergebnisse jener Probe dargestellt wurden, die während der Konditionierung mit unterschiedlichen Druckspannungen gemessen wurde, konnte beobachtet werden, dass sich ein stark gekrümmter Kurvenverlauf der Intensität über dem Drehwinkel einstellt. Das Maximum des Intensitätsverlaufes liegt bei 0. Weiters ist zu erwähnen, dass je höher die aufgebrachtten Druckspannungen werden, desto stärker ausgeprägt wird das Maximum der relativen. Die RMC – Simulationen dieser Kurven zeigen dasselbe Ergebnis: Die Intensität der Farben und somit die Orientierung der Domäne normal zur Konditionierungsrichtung nimmt mit steigender Druckspannung zu.

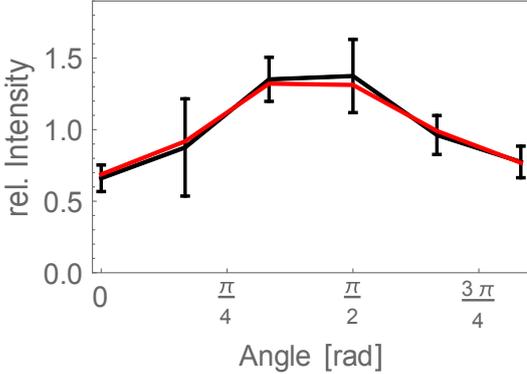
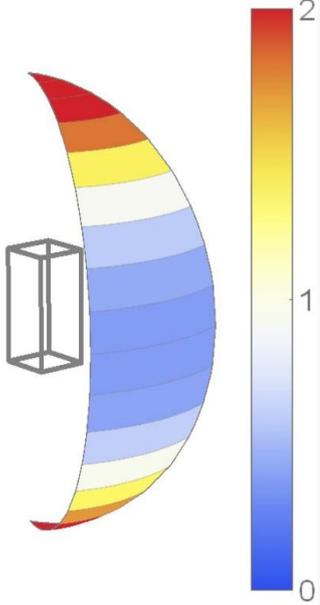
Tabelle 10: Ergebnisse der in – situ gedrückten Probe

Probenbezeichnung	Winkelabhängigkeit der normierten Raman - Intensität	Darstellung der RMC - Simulation
E03_58 MPa		



Im Falle der in Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse der in – situ gepolten Probe, welche mit 160 V konditioniert wurde, konnte ein annähernd sinusförmiger Verlauf der relativen Intensität in Abhängigkeit vom Drehwinkel festgestellt werden. Das Maximum liegt dabei nicht eindeutig bei $\pi/2$, sondern bildet wie bei den Messungen im remanenten Zustand ein Plateau aus, welches ungefähr bei $3\pi/8$ zentriert ist. Bei Betrachtung des Ergebnisses der RMC – Simulation ist jedoch deutlich erkennbar, dass der Großteil der Domänen parallel zur angelegten Spannung orientiert sind, da der Bereich der Pole des Kugelausschnittes in Rot gehalten wurde und der Bereich des Äquators in Blau erscheint.

Tabelle 11: Darstellung der Ergebnisse der in – situ gepolten Probe

Proben- bezeichnung	Winkelabhängigkeit der normierten Raman - Intensität	Darstellung der RMC - Simulation										
F01_160 V	 <table border="1" data-bbox="475 501 1002 875"> <caption>Estimated data from the Raman intensity graph</caption> <thead> <tr> <th>Angle [rad]</th> <th>rel. Intensity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>~0.7</td> </tr> <tr> <td>$\frac{\pi}{4}$</td> <td>~1.0</td> </tr> <tr> <td>$\frac{\pi}{2}$</td> <td>~1.4</td> </tr> <tr> <td>$\frac{3\pi}{4}$</td> <td>~0.8</td> </tr> </tbody> </table>	Angle [rad]	rel. Intensity	0	~0.7	$\frac{\pi}{4}$	~1.0	$\frac{\pi}{2}$	~1.4	$\frac{3\pi}{4}$	~0.8	
Angle [rad]	rel. Intensity											
0	~0.7											
$\frac{\pi}{4}$	~1.0											
$\frac{\pi}{2}$	~1.4											
$\frac{3\pi}{4}$	~0.8											

6 Analyse der Rissausbreitung durch Härteeindrücke

Durch die Konditionierung kann die Domänentextur in einem piezoelektrischen Material erheblich beeinflusst werden. Diese Domänentextur beeinflusst wiederum die Rissausbreitung. Wie diese Beeinflussung erfolgt, wird im Folgenden gezeigt.

6.1 Zähigkeitseffekte in Piezokeramiken

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 ausführlich behandelt sind piezoelektrische Keramiken aus einzelnen Domänen aufgebaut. Wurde das Material vor der Anwendung gepolt (zentrosymmetrisch \rightarrow nicht – zentrosymmetrisch) und somit piezoelektrisch aktiviert, so besitzt die Piezokeramik eine Domänentextur, welche großen Einfluss auf die Zähigkeit hat. [41]

6.1.1 Verhalten der Domäne an einer Risspitze

Durch Induzieren von Rissen in ein ferroelektrisches Material entstehen automatisch Zugspannungen an der Risspitze. Diese können dazu führen, dass Domänen ihre Orientierung ändern und dabei einen Teil der durch Zugspannungen zur Verfügung stehenden Energie verbrauchen. Dadurch wird die die Zähigkeit des Materials gesteigert. Wie die Spannungs – und Dehnungsverhältnisse durch die Änderung der Orientierung verändern wurde in der Veröffentlichung von J.L. Jones *et al.* [42] behandelt. Dies wird anhand von Formel (24) verdeutlicht. [41, 42]

$$G_{Ic} = G_0 + \Delta G_{Ic} = G_0 + 2h\sigma_{coercive}\Delta\varepsilon_{switching} , \quad (24)$$

wobei G_{Ic} die kritische Energiefreisetzungsrate, G_0 die Energiefreisetzungsrate ohne Domänenklappen und ΔG_{Ic} die durch das Domänenklappen verursachte Erhöhung der Energiefreisetzungsrate repräsentieren. Weiters wird der Faktor $2h$ als die Breite der Umklappzone und $\sigma_{coercive}\Delta\varepsilon_{switching}$ als Energiedichte des Umklappprozesses bezeichnet. [41, 42]

6.1.2 Einfluss der Konditionierung auf das Zähigkeitsverhalten von Piezokeramiken

Der Prozess des Umklappens tritt nicht immer ein, sondern nur dann, wenn die auftretenden Zugspannungen σ_{appl} den Wert der Koerzitivspannung $\sigma_{coercive}$ erreichen oder überschreiten. [41]

6.1.2.1 Verhalten von isotropem Material

Wenn ein isotropes Material vorliegt, kommt es zu einem isotropen Umklappen der Domäne und das Material hat eine isotrope Rissausbreitungslänge in alle Richtungen. Dieselben Risslängen sind dabei ein Indikator, dass somit auch dieselbe Zähigkeit in alle Richtungen vorliegt. Dies wurde in Abbildung 37 verdeutlicht. [41]

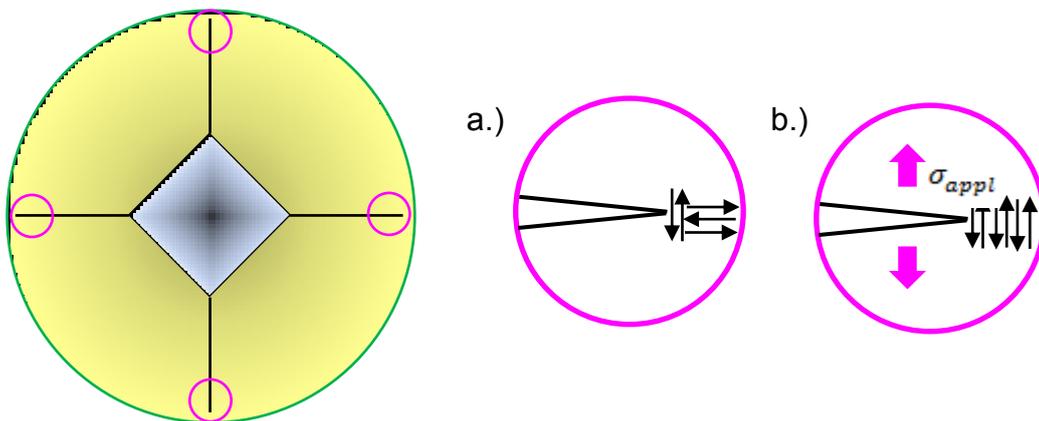


Abbildung 37: Domänen im isotropen Material a.) vor und b.) nach der Rissausbreitung [41, 43]

6.1.2.2 Verhalten von texturiertem Material

Wurde das Material jedoch zuvor z.B. gepolt, so haben die Domänen eine bestimmte Vorzugsorientierung. Durch Induzieren eines Risses in ein texturiertes Material tritt vermehrtes Umklappen im Bereich jener Domäne statt, deren Risse sich parallel zum Polungsvektor ausbreiten. Dieser Effekt führt dazu, dass das Material in normale und parallele Rissausbreitungsrichtung unterschiedliche Risslängen und somit auch unterschiedliche Zähigkeit aufweist, was in Abbildung 38 gezeigt ist. [41]

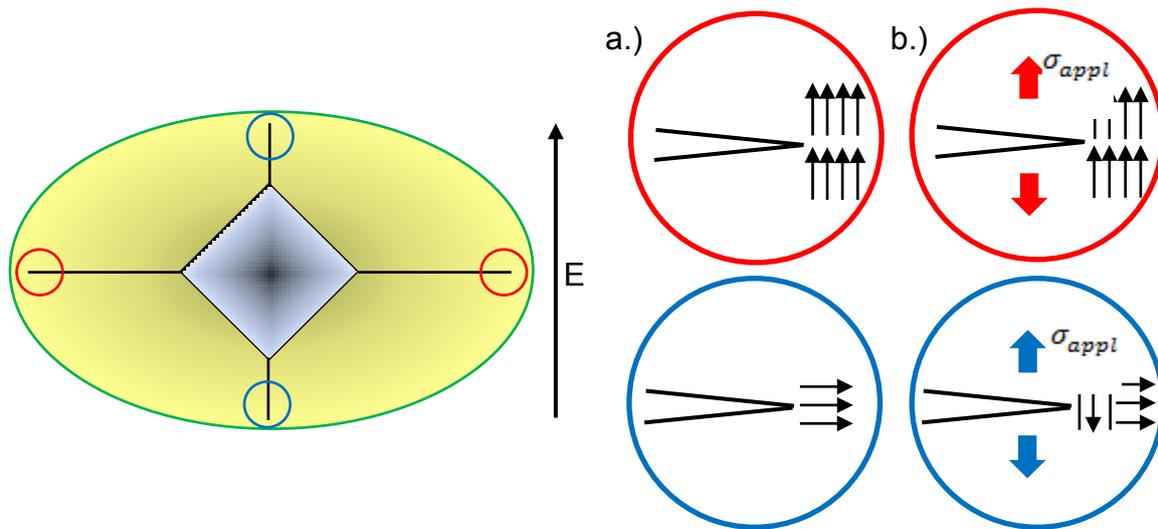


Abbildung 38: Domänen im anisotropen Material a.) vor und b.) nach der Rissausbreitung [41, 43]

6.2 Durchführung und Parameter der Vickers – Eindrücke im remanenten Zustand

Die Durchführung der Härteeindrücke nach Vickers erfolgte mit einer Zwick 3212001 Härteprüfmaschine und einer Last von 0,98 N. Die Verweildauer des Indenters im Material betrug dabei 10 s. Es wurden pro Probe neun Eindrücke in der aktiven Zone des Piezo – Aktors erzeugt und anschließend die Risslängen statistisch ausgewertet. Die Diagonale eines Eindrucks wies eine Länge von ca. 23 μm auf.

Zusätzlich wurden in die passive Zone der Probe C02 weitere neun Eindrücke induziert, um herauszufinden, ob die Elektroden einen Einfluss auf die Rissausbreitung parallel zur Konditionierungsrichtung haben.

Die Vermessung der Risslänge erfolgte nicht wie in der Publikation von R. Bermejo *et al.* [44] gezeigt, senkrecht und parallel zur Konditionierungsrichtung, sondern senkrecht bzw. parallel zu den Elektroden, da auch die Vermessung von Rissen in ungepoltem Material erfolgte. Ein repräsentatives Beispiel zur Vermessung der Risslängen ist in nachfolgender Abbildung 39 gezeigt.

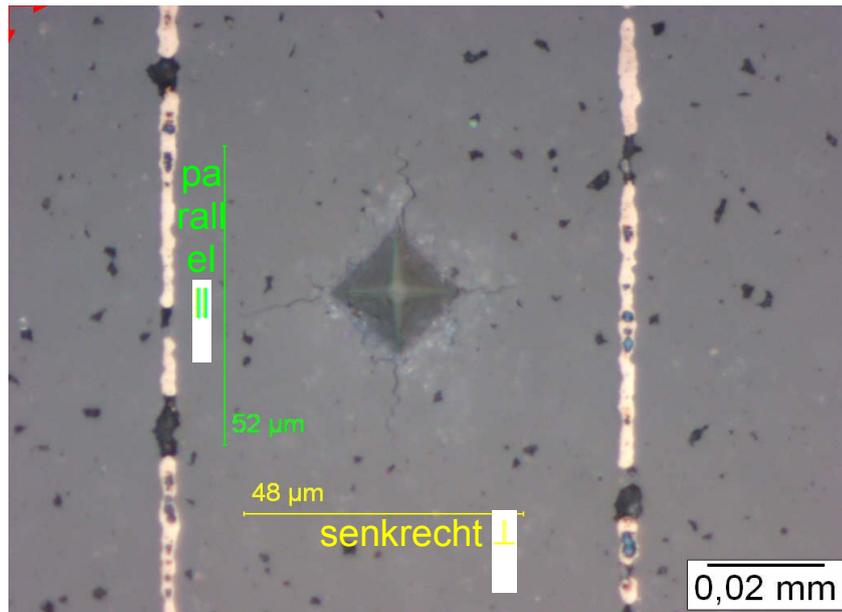


Abbildung 39: Vermessung der Risslängen

6.3 Durchführung und Parameter der Vickers – Eindrücke im gedrückten Zustand

Das Einbringen der Härteeindrücke erfolgte auf dieselbe Art und Weise und mit denselben Parametern wie in Kapitel 6.2 beschrieben. Der Unterschied zum vorherigen Versuch ist lediglich, dass das Material nicht im remanenten Zustand sondern unter Druckbeanspruchung untersucht wurde. Es wurden Versuche mit verschiedenen Druckspannungen von ca. 19 MPa, ca. 58 MPa und ca. 87 MPa durchgeführt. Die Spannungswerte wurden wieder wie im Anhang C angeführt ermittelt. Dabei wurden pro Druckspannung sechs Härteeindrücke für die statistische Auswertung der Risslängen herangezogen.

Anschließend erfolgte wieder das Vermessen der durch das Eindringen entstandenen Risse im Material mittels eines Olympus BX50 Lichtmikroskops.

6.4 Ergebnisse der Härteprüfung

Wie in Kapitel 6.1.2 ausführlich erklärt, sollte bei den unterschiedlichen Proben ein deutlicher Unterschied in Bezug auf die Risslänge nach dem Härteeindruck vorliegen. Dabei sollten die Risslängen in einer ungepolten Probe in beide Richtungen gleich lange sein, bei den gedrückten sollte die Risslänge, welche normal zur Konditionierungsrichtung ist, kürzer sein als jene parallel und bei den gepolten Proben sollte dies genau umgekehrt sein. Dabei sollte also die

gemessene Risslänge, welche normal zur Polungsrichtung steht, länger sein als jene die parallel dazu. Ähnliche Untersuchungen der Risslängen an ungepolten und gepolten Piezo - Aktoren wurden auch von R. Bermejo *et al.* in [45] bereits veröffentlicht. Es konnte jedoch leider kein direkter Vergleich der Risslängen hergestellt werden, da verschiedene Lasten verwendet wurden.

Die Ergebnisse der Härteprüfung bzw. der Vermessung der Risslängen, welche in Kapitel 6 näher beschrieben wurde, sind in nachfolgenden Tabellen dargestellt. Dabei stammen die Werte der Tabelle 12 aus den Vermessungen der Risslänge verschiedener Proben im remanenten Zustand und jene aus Tabelle 13 aus den in – situ Härteeindrücken mit variabler Druckspannung. Die Risslängen der einzelnen Risse sind im Anhang E zu finden.

Bei Betrachtung der ermittelten Risslängen in der aktiven Zone des ungepolten Materials aus Tabelle 12 lässt sich erkennen, dass ein großer Unterschied in den Risslängen zwischen normal und parallel vorliegt. Im Unterschied dazu sind die Risslängen in der passiven Zone des Materials sehr ähnlich.

Die Ergebnisse der gedrückten Proben zeigen einen deutlichen Unterschied der Risslängen in die Richtung parallel bzw. normal zur Konditionierungsrichtung. Dabei sind die Risslängen normal zur Richtung der angelegten Druckspannung kleiner als jene, welche sich parallel zur Druckspannung ausbreiten.

Im Falle der gepolten Proben ist nur ein sehr kleiner Effekt zu bemerken. Dabei zeigt sich, dass die Risse in die Richtung, welche normal zum angelegten elektrischen Feld im Durchschnitt länger sind als jene parallel zur Konditionierungsrichtung.

Tabelle 12: Ergebnisse (Mittelwert ± Standardabweichung) der Vermessung der Risslängen verschiedener konditionierter Proben im remanenten Zustand (pro Zustand 9 Eindrücke)

Probenbezeichnung	Risslänge \parallel zu den Elektroden	Risslänge \perp zu den Elektroden
ungepolt – aktive Zone		
E01	57,22 ± 5,47 µm	47,67 ± 2,50 µm
C02	55,11 ± 3,86 µm	46,89 ± 2,26 µm

ungepolt – passive Zone		
C02	52,56 ± 4,00	53,44 ± 1,81
gedrückt		
F04	35,33 ± 1,00 µm	57,22 ± 4,44 µm
E03	35,11 ± 3,22 µm	56,22 ± 3,27 µm
gepolt		
D01	50,33 ± 6,12 µm	49,56 ± 4,28 µm
E02	50,78 ± 3,83 µm	49,56 ± 4,85 µm

In **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.** sind die Ergebnisse der Härtemessungen bei verschiedenen Druckspannungen dargestellt. Dabei lässt sich erkennen, dass alle Risslängen normal zur Konditionierungsrichtung wesentlich kürzer sind als jene Risse, welche sich parallel dazu fortpflanzen. Weiters ist anzumerken, dass die Risse normal zur Konditionierung mit steigender Druckspannung immer kleiner werden. Dies ist bei den Rissen die sich parallel ausbreiten nicht erkennbar.

Tabelle 13: Ergebnisse (Mittelwert ± Standardabweichung) der Risslängen aus den in – situ Experimenten

Proben- bezeichnung	Risslänge ⊥ zur Konditionierungsrichtung	Risslänge zur Konditionierungsrichtung
In – situ gedrückt		
E03_19 MPa	38,83 ± 6,97 µm	61,17 ± 8,95 µm
E03_58 MPa	33,33 ± 2,50 µm	59,00 ± 4,00 µm
E03_87 MPa	30,17 ± 1,33 µm	61,67 ± 4,46 µm

In Abbildung 40 sind beispielhafte Härteeindrücke für Proben unterschiedlicher Konditionierung dargestellt. Die schematisch eingezeichneten Kreise bzw. Ellipsen zeigen die Ausdehnung der Risse.

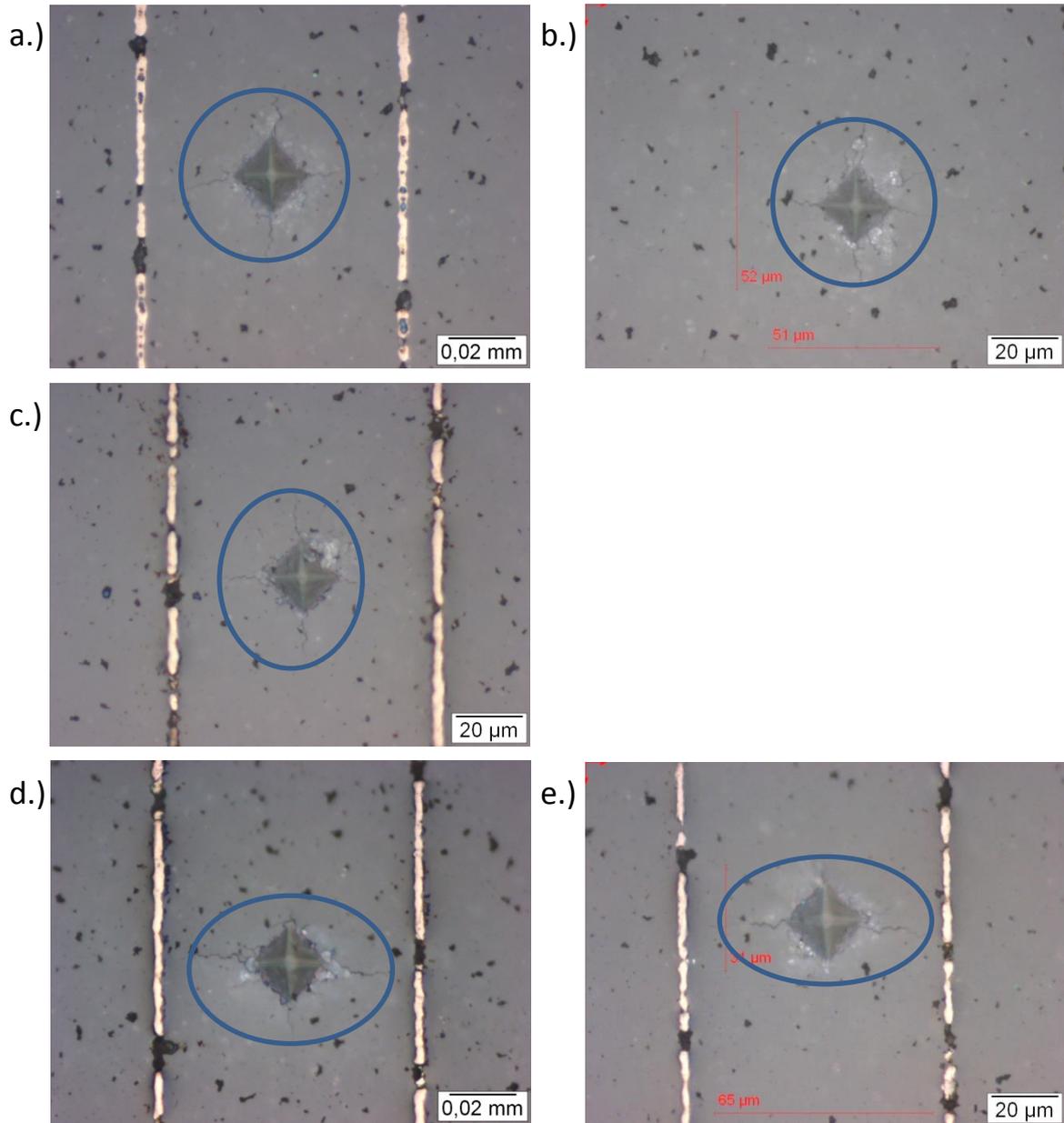


Abbildung 40: Beispielhafte Darstellung typischer Härteeindrücke für a.) ungepoltes Material in der aktiven Zone, b.) ungepoltes Material in der passiven Zone, c.) gepoltes Material im remanenten Zustand, d.) gedrücktes Material im remanenten Zustand und e.) in – situ gedrücktes Material (58 MPa)

7 Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden nun alle Ergebnisse, welche in den Kapiteln 5.4 und 6.4 dargestellt wurden, genauer diskutiert und interpretiert.

7.1 Einfluss der OPU – Präparationstechnik

Grundsätzlich sollte ein ungepoltes Material keine Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel zeigen, da die einzelnen Domänen im Material eine zufällige Orientierung aufweisen. [27]

Wie jedoch aus den gemittelten relativen Intensitäten der Raman – Messungen über den Drehwinkel in Tabelle 7 zu erkennen ist, weist das Material eine sehr leichte Textur mit einem Maximum bei $\pi/2$ auf. Diese Textur könnte einerseits von der Präparation der Proben stammen oder aber durch die zufällige Auswahl von fünf unterschiedlichen Messpunkten bei den Raman – Messungen entstanden sein. Diese wurden zwar alle in derselben Elektrode positioniert, jedoch nicht immer am selben Ort. Das kann dazu geführt haben, dass verschiedene Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung gemessen wurden. Werden die Fehlerbalken, welche sich durch eine statistische Auswertung aus 10 verschiedenen Punkten in zwei verschiedenen Elektroden ergeben, miteinbezogen, so würden sich diese überschneiden und die so vermeintliche Textur wäre nicht mehr vorhanden. Dies ist beispielhaft an Probe B02 durch einen grauen Balken in Abbildung 41 gezeigt.

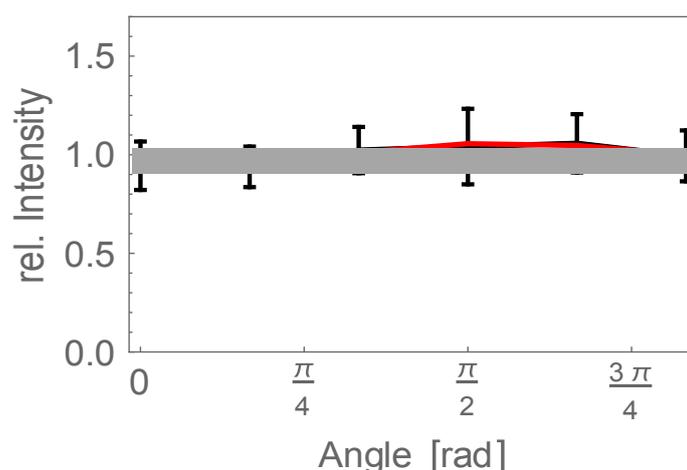


Abbildung 41: Darstellung der Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel der Probe

Bei Probe C01, welche ohne OPU gemessen wurde, ist jedoch noch anzumerken, dass diese ein stärker ausgeprägtes Maximum zeigt als Probe B02, welche nachträglich mit OPU präpariert wurde. Durch den Vergleich der beiden Proben lässt sich mutmaßen, dass der Polierschritt mit OPU einen Teil der durch die Präparation verursachten Spannungen reduziert und somit einen positiven Einfluss auf das Ergebnis der Raman - Untersuchungen liefert. Um dies noch einmal zu verdeutlichen wurden die Ergebnisse aus Tabelle 7 hier noch einmal dargestellt.

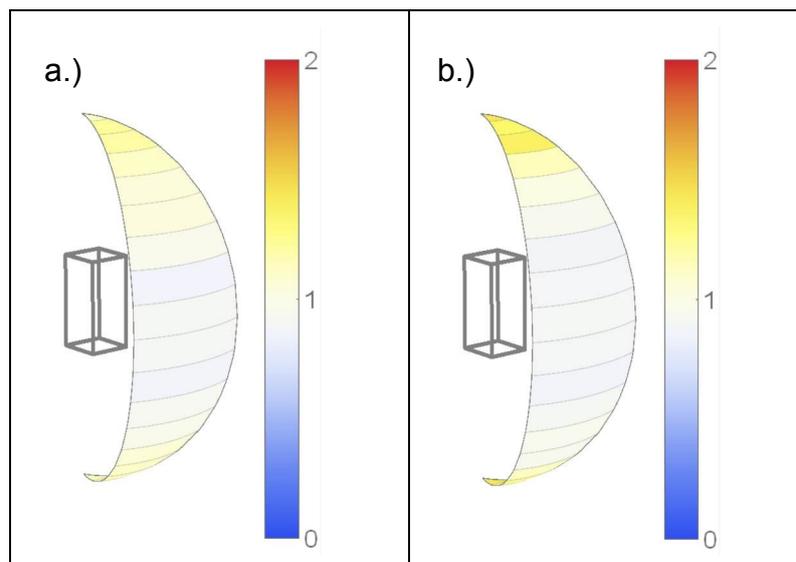


Abbildung 42: Darstellung der Ergebnisse der ungepolten Proben: a.) B02 mit OPU und b.) C01 ohne OPU

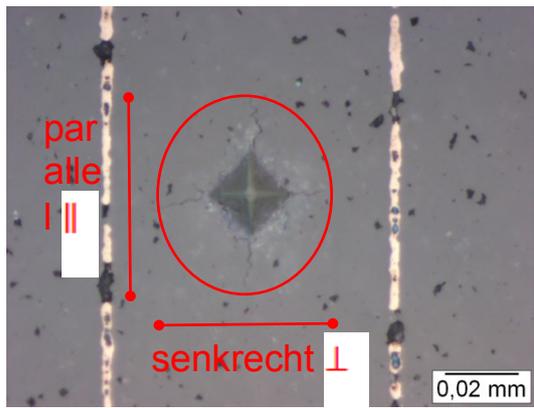
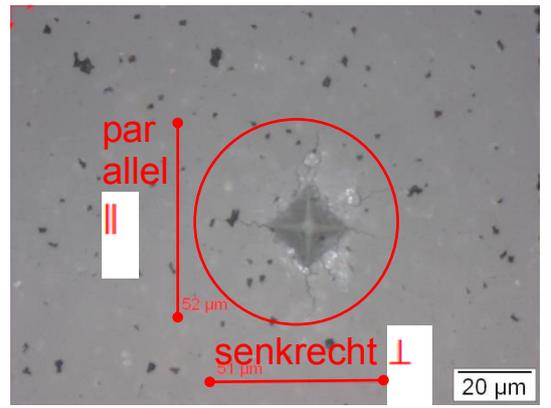
Wird jedoch das Ergebnis der Probe C01 betrachtet, welche nachträglich händisch mit OPU poliert wurde, so lässt sich erkennen, dass dieses im Vergleich mit den anderen beiden Messergebnissen widererwarten das am stärksten ausgeprägte Maximum aufweist. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch das nachträgliche händische Polieren eine oberflächliche Textur im Material erzeugt wurde. Dies könnte einerseits durch zu großen Druck während des Poliervorganges oder durch eine zu geringe Drehbewegung der Probe während der Präparation erfolgt sein. Diese Messung kann daher nicht verwendet werden um zu klären, ob OPU einen positiven Einfluss auf die Oberflächenqualität bringt oder nicht.

Um die Raman – Messungen zumindest qualitativ zu stützen wurden die Risslängen der Härteeindrücke der ungepolten Proben als Vergleichswerte herangezogen. Bei einem isotropen Material, wie es hier vorliegt, sollten die Risse in alle Richtungen gleich lang sein [45].

Diese Ergebnisse der Härteprüfungen sind in Tabelle 12 dargestellt. Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass bei Betrachtung der ungepolten Proben im aktiven Zustand die Risslängen der gemessenen Richtungen stark unterschiedlich sind. Dabei lässt sich eine Tendenz erkennen, welche auf eine leichte Vorzugsorientierung normal zu den Elektroden hinweist. Dies bestätigt somit das Ergebnis der Raman – Untersuchung welches auch auf eine solche Textur hinweist.

Die vermessenen Risslängen in der passiven Zone erreichten teilweise sogar 60 µm und da der Elektrodenabstand bei etwa 80 µm liegt, wurden zusätzlich noch Härteeindrücke in der passiven Zone des Piezo – Aktors erzeugt, um so einen eventuellen Einfluss der Elektroden auf die Rissausbreitung klären zu können. In der passiven Zone ist der Elektrodenabstand doppelt so groß und somit der Einfluss der Elektroden viel kleiner als in der aktiven Zone. Durch die Auswertung dieser Härteeindrücke in der passiven Zone ergeben sich Risslängen welche in alle Richtungen ungefähr gleich lang sind. Somit lässt sich festhalten, dass die inneren Elektroden des Piezo – Aktors einen erheblichen Einfluss auf die Rissausbreitung normal zu den Elektroden haben. Die Ergebnisse der Härteeindrücke der aktiven und passiven Zone des Piezo – Aktors sind zusammengefasst in Tabelle 14 dargestellt. Ob ein Einfluss der Elektroden auch auf die Raman – Untersuchungen vorliegt ist noch nicht bekannt.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Härteeindrücken

aktive Zone	passive Zone
	
<p>parallel : 57,22 ± 5,47 µm</p> <p>senkrecht ⊥ : 47,67 ± 2,50 µm</p>	<p>parallel : 52,56 ± 4,00 µm</p> <p>senkrecht ⊥ : 53,44 ± 1,81 µm</p>

7.2 Einfluss der Prozessroute auf die Raman – Untersuchungen

Bei den winkelabhängigen Raman – Untersuchungen an konditioniertem Material wäre zu erwarten, dass sich bei gepolten Proben eine sinusförmige Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel mit einem Maximum bei $\pi/2$ ergibt und bei gedrückten Proben sollte ein Minimum bei $\pi/2$ vorliegen. Die Grundlage dieser Tatsache liegt in den verschiedenen Arten der Konditionierung. Werden die Proben gepolt, so richten sich die Domäne parallel zum angelegten elektrischen Feld aus. Wird jedoch eine mechanische Druckspannung aufgebracht, so werden die Domänen so umklappen, dass sie sich normal zu den aufgebrachten Druckspannungen ausrichten. [9, 24, 21, 42, 26]

Die Ergebnisse der winkelabhängigen Raman – Messungen sind in Tabelle 8 für die gepolten Proben und in

Tabelle 9

Tabelle 9 für die gedrückten Proben dargestellt.

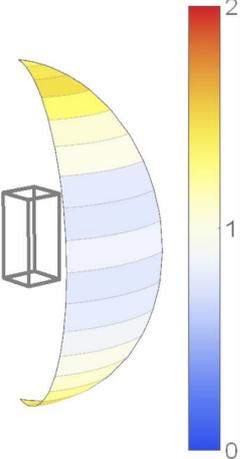
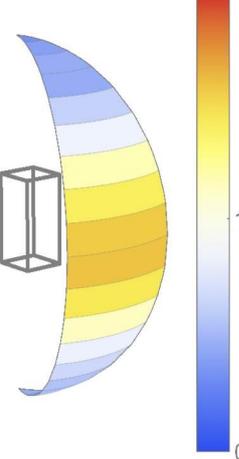
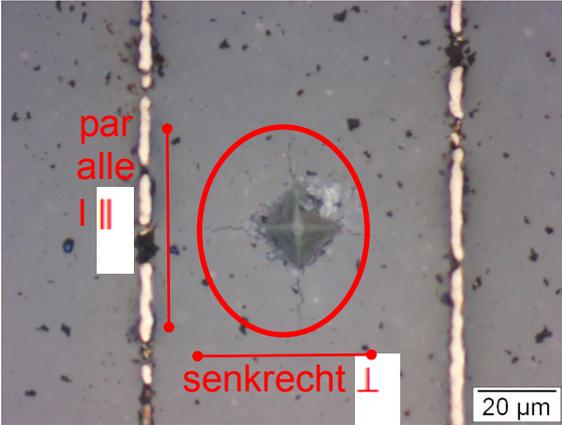
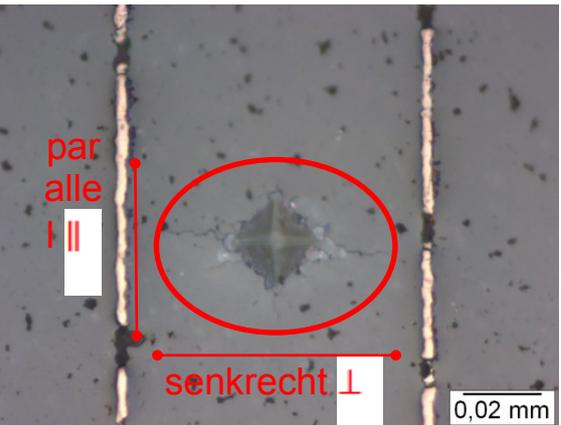
Dabei lässt sich erkennen, dass die gepolten Proben nur eine sehr schwache Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel zeigen. Dies könnte daran liegen, dass alle Messungen im remanenten Zustand durchgeführt wurden. Das bedeutet, es wurde zuerst ein Polungszyklus durchlaufen und erst einige Zeit später wurden die Raman – Messungen durchgeführt. Dadurch könnte es dazu gekommen sein, dass die durch den Polungszyklus ausgerichteten Domänen wieder in eine andere Richtung zurück geklappt sind. Diese Tatsache, dass manche Domänen nach einer Konditionierung wieder in die Gleichgewichtslage zurückkehren, wurde durch ein viskoelastisches Modell, wie in der Publikation von S. Pojprapai *et al.* [46] genauer beschrieben, erklärt. Dadurch dass bei den gepolten Proben nur eine schwache Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel erkennbar ist, ist es somit schwierig zu beurteilen, welche Prozessroute zur Herstellung der Proben nun die bessere wäre. Durch den Vergleich der durch die RMC – Simulation entstandenen Kugelausschnitte macht es jedoch den Anschein, als wären bei der Probe, bei der das Material zuerst gepolt und dann präpariert wurde, mehrere Domänen parallel zur Polungsrichtung orientiert und somit diese bevorzugt anzuwenden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der gedrückten Proben lässt sich ohne Zweifel feststellen, dass die Domänen dieser Proben im remanenten Zustand viel stärker orientiert sind als jene der gepolten Proben. Dabei lässt sich aufgrund der intensiv

orangenen Farbe beim Kugelausschnitt der RMC – Simulation erkennen, dass bei der Probe E03, welche zuerst gedrückt und anschließend präpariert wurde, mehrere Domänen parallel zu den Elektroden orientiert sind als bei der Probe F04, welche zuerst präpariert und anschließend gedrückt wurde. Somit kann hier festgehalten werden, dass bei der Prozessroute, bei der zuerst konditioniert und anschließend präpariert wurde, die Domänendichte entlang des Äquators des Kugelausschnittes höher ist und diese somit bevorzugt anzuwenden ist.

Die Ergebnisse der Raman – Untersuchungen und der Härteprüfung der zuerst konditionierten und dann präparierten Proben sind zusammengefasst in Tabelle 15 dargestellt. Aus dem Vergleich der Raman – Messungen der gepolten und gedrückten Proben mit den Ergebnissen aus den Härteeindrücken lassen sich die Ergebnisse nur bedingt bestätigen. Wie bereits schon zuvor erwähnt, besteht bei den Raman – Untersuchungen der gepolten Proben das Problem, dass kaum ein Unterschied im Ergebnis zwischen den verschiedenen Probenvorbereitungsrouten feststellbar ist. Dieselbe Problematik spiegelt sich auch bei den Vermessungen der Risse aus den Härteeindrücken wieder. Dabei ist der Unterschied der Risslängen in die verschiedenen Richtungen so klein, dass hier keine Aussage über eine bevorzugte Prozessroute getroffen werden kann. Auch die Betrachtung der Risse des gepolten Materials lässt keine eindeutige Aussage zu, welche Route zur Vorbereitung der Proben nun das bessere Ergebnis liefert.

Tabelle 15: Vergleich der Raman – Untersuchungen mit den Härteeindrücken

gepolt	gedrückt
	
	
<p>konditioniert → präpariert</p> <p>parallel : $50,33 \pm 6,12 \mu\text{m}$</p> <p>senkrecht ⊥ : $49,56 \pm 4,28 \mu\text{m}$</p>	<p>konditioniert → präpariert</p> <p>parallel : $35,33 \pm 1,00 \mu\text{m}$</p> <p>senkrecht ⊥ : $57,22 \pm 4,44 \mu\text{m}$</p>

Durch die Betrachtung der unterschiedlichen Risslängen, welche aus richtungsabhängigen Zähigkeiten des Materials resultierten, lässt sich jedoch grundsätzlich erkennen, dass die Domänen der gedrückten Proben im remanenten Zustand viel stärker orientiert sind als jene der gepolten Proben.

7.3 Interpretation der Ergebnisse aus den in – situ Experimenten

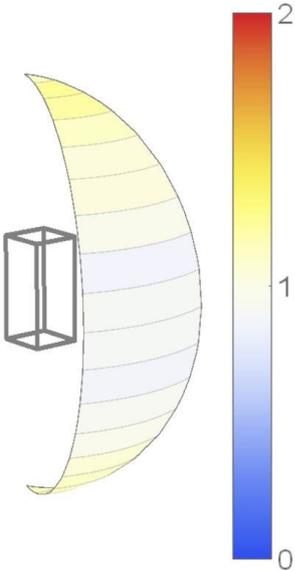
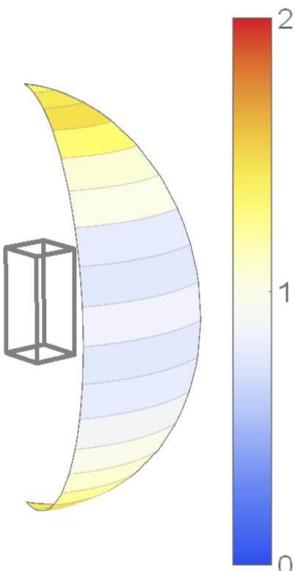
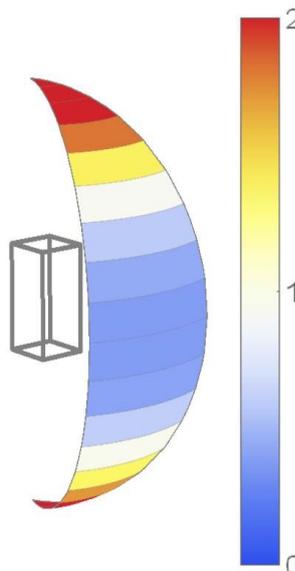
Da die Winkelabhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel im remanenten Zustand teils nur sehr schwach ausgeprägt war, wurden zusätzlich Raman – Untersuchungen an den Piezo – Aktoren durchgeführt, bei denen das Material in – situ konditioniert wurde. Die Ergebnisse der Experimente, bei denen die Probe gedrückt wurde, sind in Tabelle 10 und jener Probe, die in – situ gepolt wurde, in Tabelle 11 dargestellt.

Durch Vergleich der Messungen im remanenten Zustand mit den Ergebnissen der in – situ Untersuchungen, welche in Tabelle 16 zusammengefasst wurden, kann festgestellt werden, dass sich eine viel stärkere Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel ergibt. Im Falle der gedrückten Proben zeigt sich auch, dass je höher die aufbrachten Druckspannungen werden, desto mehr Domänen orientieren sich normal zur Richtung der angelegten Spannung. Dies lässt sich daran erkennen, dass der Äquatorbereich des Kugelausschnittes aus Tabelle 16 in dunklem Orange erscheint. Weiters ist zu bemerken, dass die beiden Pole in tiefem Blau gehalten sind, was darauf hindeutet, dass kaum Domäne in diese Richtung zeigen.

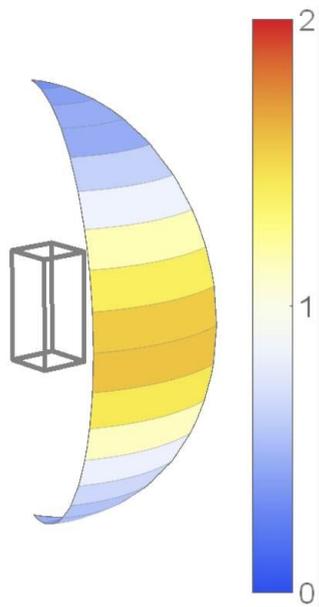
Werden die Ergebnisse der gepolten Proben betrachtet, so ergibt sich, dass viele Domänen durch das Anlegen der elektrischen Spannung von 160 V parallel zur Konditionierungsrichtung ausgerichtet werden, was durch die Farbverteilung im Kugelausschnitt der RMC – Simulation dargestellt wurde. Im Vergleich der Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel der Proben, welche im remanenten Zustand gemessen wurden, mit den in – situ gemessenen Proben ist ein deutlicher Unterschied in der Intensität der Abhängigkeit der relativen Intensität vom Drehwinkel zu erkennen.

Aus diesen Daten lässt sich erahnen, dass sich die Domänen während des Anlegens einer elektrischen Spannung parallel zu dieser ausrichten, jedoch nach Entfernung der Spannung wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückkehren. Dadurch lässt sich der Unterschied zwischen den im remanenten Zustand durchgeführten und den in – situ Experimenten erklären.

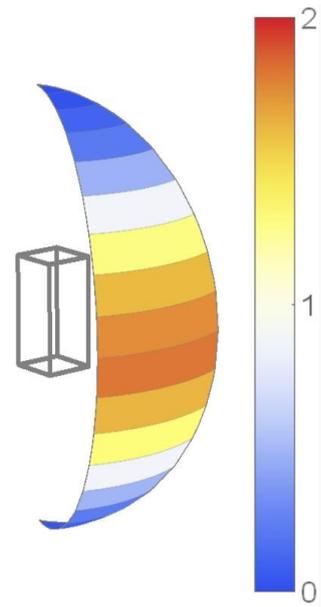
Tabelle 16: Darstellung der Domänenrichtverteilung aller durchgeführten Raman – Untersuchungen

Domänenrichtverteilung im remanenten Zustand	Domänenrichtverteilung der in – situ Untersuchungen
<p>a.) ungepolte Probe (B02)</p> 	
<p>b.) gepolte Probe (D01)</p> 	<p>c.) in – situ gepolte Probe (F01)</p> 

d.) Gedrückte Probe (F04)



e.) in - situ gedrückte Probe 87 MPa (E03)



8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wird die lokale Domänenstruktur von stark unterschiedlich konditionierten, piezoelektrischen Vielschicht – Aktoren mittels polarisierter Raman – Spektroskopie bestimmt und anschließend mittels Reverse – Monte – Carlo (RMC) Simulation dargestellt. Um diese Simulation durchzuführen ist es jedoch notwendig, die Elemente des Ramantensors zu kennen. Da diese für das in dieser Arbeit verwendete Material nicht bekannt sind, ist eine Kalibrationsmessung zu dessen Bestimmung notwendig. Weiters wird eine optimale Probenvorbereitungsrouten für die oberflächensensitiven Raman – Untersuchungen ermittelt. Dabei ist zu klären, welchen Einfluss ein zusätzlicher Polierschritt mit einer Oxidpoliersuspension (OPU), welche einen chemo - mechanischen Abtrag auf der Probenoberfläche erzeugt, auf die Probenqualität, hat. Zusätzlich sollten noch Härteeindrücke in das Material induziert werden, wobei durch die Vermessung der entstehenden Risse die Ergebnisse der Raman – Untersuchungen zumindest qualitativ gestützt werden können.

Um den Einfluss von OPU auf die Probenqualität klären zu können wurden ungepolte Proben mit und ohne OPU untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Ergebnis der Raman – Messungen jener Probe, welche nachträglich mit OPU poliert wurde, ein wenig besser ist als das Ergebnis ohne eines zusätzlichen OPU - Polierschrittes. Um diese Ergebnisse zu stützen wurden Härteeindrücke in die aktiven Zonen der gemessenen ungepolten Proben induziert. Beim Vermessen der Risse zeigte sich, dass, obwohl das Material keine Vorzugsorientierung zeigen sollte und daher alle Risse dieselbe Länge aufweisen sollten, unterschiedliche Risslängen gemessen wurden. Um zu überprüfen ob diese scheinbare Vorzugsorientierung des Materials durch eine Beeinflussung der Elektroden hervorgerufen wurde, wurden auch noch Härteeindrücke in der passiven Zone der Proben erzeugt. Diese zeigen, dass die Elektroden tatsächlich einen Einfluss auf die Rissausbreitung im Material haben. Ob die Elektroden auch die Raman – Messungen beeinflussen wurde in dieser Arbeit nicht behandelt.

Zur Ermittlung der optimalen Probenvorbereitungsrouten hat sich im Zuge der Experimente herauskristallisiert, dass jene Proben, die zuerst konditioniert (gepolte oder gedrückt) und anschließend präpariert wurden, eine stärkere Abhängigkeit der Intensität über dem Drehwinkel der Probe liefern als jene, die zuerst präpariert und dann konditioniert wurden. Dies deutet darauf hin, dass diese Proben somit

eine stärkere Textur normal zur Polungsrichtung aufweisen. Jedoch wurde auch gezeigt, dass der Einfluss der Probenvorbereitungsrouten auf das Ergebnis der Experimente nur sehr gering ist. Dieses Ergebnis konnte durch das Vermessen der Härteeindrücke in der aktiven Zone des zuvor mit Raman – Messungen untersuchten Materials nicht direkt gestützt werden. Da der Einfluss der Probenvorbereitungsrouten auf die Proben nur sehr gering war, war der Unterschied in den vermessenen Risslängen nicht aussagekräftig genug um die Raman – Messungen zu bestätigen.

Die mittels Raman – Spektroskopie ermittelten Intensitätsabhängigkeiten vom Drehwinkel der einzelnen Proben dienten anschließend dazu die Domänentextur der unterschiedlich konditionierten Materialien mit einer RMC – Methode zu simulieren. Dabei zeigte sich im Falle der gepolten Proben, dass trotz einer Polung mit mehr als 2 kV/mm kaum eine Vorzugsorientierung der Domänen im remanenten Zustand zu erkennen war. Diese Tatsache, dass im remanenten Zustand kaum Domänen parallel zum angelegten elektrischen Feld orientiert waren, wurde auch durch nahezu gleich lange Risse der Härteprüfung bestätigt.

Im Unterschied zu den gepolten Proben war bei Betrachtung der gedrückten Proben im remanenten Zustand zu erkennen, dass diese nach dem Konditionieren mit einer Druckspannung von 150 MPa eine Vorzugsorientierung der Domänen normal zur aufgetragenen Druckspannung aufwiesen. Im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Intensitätsabhängigkeiten zeigten diese Ergebnisse somit nur unvollständige Texturierungen. Dies konnte auch durch die stark unterschiedlichen Risslängen der induzierten Vickers – Härteeindrücke bestätigt werden. Durch die Simulation mit dem RMC Verfahren konnte gezeigt werden, dass die größte Domänendichte im Äquatorbereich eines Kugelausschnittes vorlag.

Da die Proben im remanenten Zustand nur eine sehr schwach ausgeprägte Anisotropie der Domänendichteverteilung (i.e. Polungs- bzw. druckdepolarisierten Zustand) zeigten, wurden zusätzlich zu den Untersuchungen des Materials im remanenten Zustand auch noch in – situ Experimente mit 160 V bzw. unterschiedlichen Druckspannungen (58 MPa, 87 MPa) durchgeführt. Dabei war zu erkennen, dass das Material bei Anlegen einer elektrischen Spannung eine sehr starke Abhängigkeit der Intensität vom Drehwinkel zeigt. Dies deutet darauf hin, dass sich die Domänen wie erwartet während des Polungsprozesses parallel zum angelegten elektrischen Feld ausrichten. Nach Abbau des Feldes, wenn das Material wieder im remanenten Zustand vorliegt, klappen die Domänen jedoch größtenteils wieder in die Gleichgewichtslage.

Im Falle der in – situ gedrückten Proben war zu erkennen, dass je höher die angelegten Druckspannungen waren, desto mehr Domänen haben sich normal zu den mechanischen Spannungen orientiert und desto höher war die Dichte der Domänen, welche sich in normal zur Druckrichtung orientiert hatten. Dies konnte auch durch das Induzieren von Vickers – Härteeindrücken in das gedrückte Materials bestätigt werden. Dabei ließ sich erkennen, dass, je höher die Druckspannungen wurden, desto eher wurde das Risswachstum normal zu den Spannungen vermieden.

In dieser Arbeit wurde zur Ermittlung der Ramantensorelemente angenommen, dass sich die Orientierung der Domänen bei 160 V bereits im gesättigten Zustand befindet. Dies konnte aber in dieser Arbeit nicht belegt werden und bietet somit Potential für weitere Nachforschungen. Könnte festgestellt werden, dass sich die Anisotropie bzw. die Texturierung im gesättigten Bereich befinden, so wäre es durch die Kenntnis der ODF und der Intensitätsabhängigkeit des Raman – Signals vom Drehwinkel der Probe möglich die beiden Ramantensorelemente für Bulk – PZT zu bestimmen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] „Chemie.de,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Piezoelektrizit%C3%A4t.html>. [Zugriff am 4. Juni 2015].
- [2] N. Setter, *Piezoelectric Materials in Devices*, Lausanne: Ceramics Laboratory, EPFL, 2002.
- [3] „Landesbildungsserver Baden-Württemberg,“ [Online]. Available: http://www.schule-bw.de/schularten/berufliche_schulen/berufsschule/gewerblich_technische_berufe/kfz/unterrichtsentwuerfe/diesel/commonrail/1-ds-12941.jpg. [Zugriff am 13. Juli 2015].
- [4] „Piezo Technology,“ [Online]. Available: <http://www.piceramic.de/piezo-technologie/grundlagen.html>. [Zugriff am 17. August 2015].
- [5] B.Jaffe, W.R.Cook und H.Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, New York: Academic Press, 1971.
- [6] A.J.Moulson und J.M.Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd Edition Hrsg., England: John Wiley & Sons, 2003.
- [7] „Piezo Systems, Inc.,“ [Online]. Available: <http://www.piezo.com/tech1terms.html>. [Zugriff am 28. Mai 2015].
- [8] J. Holterman und P. Groen, *An Introduction to Piezoelectric Materials and Components*, Netherlands: Stichting Applied Piezo, 2012.
- [9] M.Okayasu, K.Sato und M.Mizuno, „Influence of domain orientation on the mechanical properies of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics,“ *Journal of the European Ceramic Society* 31, pp. 141-150, 2011.
- [10] G. Picht, *Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter Pb(Zr 1-x Tix)O3 Materialien*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2014.

- [11] „Informationstechnik Technische Keramik,“ [Online]. Available: <http://www.keramverband.de/keramik/deutsch/presstexte/press01-00-T1.html>. [Zugriff am 30. Juni 2015].
- [12] G. H. Haertling, „Ferroelectric Ceramics: History and Technology,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4], pp. 797-818, 1999.
- [13] K. Schönau, L. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R.-A. Eichel, H. Kungl und M. Hoffmann, „Nanodomain structure of $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Tix}]\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure,“ *Physical Review B* **75**, p. 184117, 2007.
- [14] R. Guo, L. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. Cox und G. Shirane, „Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{TixO}_3$,“ *Physical Review Letters* **84**, p. 5423, 2000.
- [15] „Piezomechanik GmbH,“ [Online]. Available: http://www.piezomechanik.com/de/produkte/?jumpurl=uploads%2Ftx_documents%2FPiezoDlomulti2011_1__2014-04-27.pdf&juSecure=1&locationData=5%3Apages%3A5&juHash=a24ec40108d4ca502c2d3ab203b3ca8c32cec05a. [Zugriff am 13. Juli 2015].
- [16] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Ohio State University: Wiley-Interscience, 2000.
- [17] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [18] D. W. Hahn, „Raman Scattering Theory,“ Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida, 2007.
- [19] D. A. Long, *The Raman Effect*, New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [20] D. Gardiner und P. Graves, *Practical Raman Spectroscopy*, Heidelberg: Springer - Verlag Berlin, 1989.
- [21] M. Deluca, R. Bermejo, H. Grünbichler, V. Pressner, R. Danzer und K.G. Nickel, „Raman spectroscopy for the investigation of indentation-induced domain texturing in lead zirconate titanate piezoceramics,“ *Scripta Materialia* **63**, pp. 343-346, 2010.

- [22] M. Deluca, T. Sakashita und G. Pezzotti, „Polarized Raman scattering of domain structures in polycrystalline lead zirconate titanate,“ *Applied Physics Letters* 90, p. 051919, 2007.
- [23] M. Deluca, T. Sakashita, Q. Zhu, H. Chazono und G. Pezzotti, „Stress dependence of the polarized Raman spectrum of polycrystalline lead zirconate titanate,“ *Journal of Applied Physics* 101, p. 083526, 2007.
- [24] G. Pezzotti, „Raman spectroscopy of piezoelectrics,“ *Journal of Applied Physics* 113, p. 211301, 2013.
- [25] „Mathworld,“ [Online]. Available: <http://mathworld.wolfram.com/EulerAngles.html>. [Zugriff am 17. September 2015].
- [26] M. Deluca, M. Higashino und G. Pezzotti, „Raman tensor elements for tetragonal BaTiO₃ and their use for in-plane domain texture assessments,“ *Applied Physics Letters* 91, p. 091906, 2007.
- [27] S. Pojprapai, J.L. Jones und M. Hoffman, „Determination of domain orientation in lead zirconate titanate ceramics by Raman spectroscopy,“ *Applied Physics Letters* 88, p. 162903, 2006.
- [28] M. Nakajima, T. Fujisawa, Y. Ehara, T. Yamada, H. Funakubo, H. Naganuma, S. Okamura, K. Nishida, T. Yamamoto und M. Osada, „Single crystal-like selection rules for unipolar-axis oriented tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ thick epitaxial films,“ *Applied Physics Letters* 97, p. 111901, 2010.
- [29] F. X. Li und R. K. N. D. Rajapakse, „Analytical saturated domain orientation textures and electromechanical properties of ferroelectric ceramics due to electric/mechanical poling,“ *Journal of Applied Physics* 101, p. 054110, 2007.
- [30] M. Deluca, *Vorlesungsunterlagen: Moderne optische Methoden zur Werkstoffcharakterisierung*, Montanuniversität Leoben, SS 2015.
- [31] S. Röhrig, C. Krautgasser, R. Bermejo, J. Jones, P. Supancic und M. Deluca, „Quantification of crystalline texture in ferroelectric materials by polarized Raman spectroscopy using Reverse Monte Carlo modelling,“ *Journal of the European Ceramic Society*, 15 August 2015.

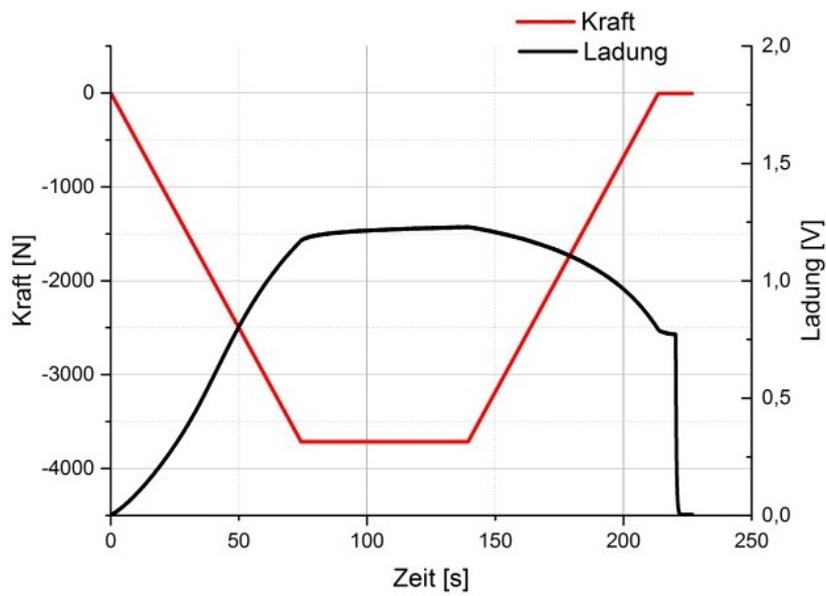
- [32] S. Dammers und M. Doedt. [Online]. Available: http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/praktikum/raman_dammers__doedt.pdf. [Zugriff am 17. Juli 2015].
- [33] B. Bleisteiner, „Dispersive Raman Instruments,“ [Online]. Available: <http://mesa.ac.nz/wp-content/uploads/2011/05/Raman-Workshop-Lecture-4-Notes.pdf>. [Zugriff am 17. Juli 2015].
- [34] „Chemgaroo,“ [Online]. Available: http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/3/anc/ir_raman_spektroskopie1.tra/Vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/raman_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/raman_spektroskopie/raman_geraetetechnik/ra_1_3/monochromram_m89ht0803.vscml.html. [Zugriff am 17. Juli 2015].
- [35] „Hamaguchi Lab.,“ [Online]. Available: http://hamalab.com/research/detail/VisRaman_en.html. [Zugriff am 17. Juli 2015].
- [36] „Struers Ensuring Certainty,“ [Online]. Available: http://www.struers.at/default.asp?top_id=3&main_id=10&sub_id=261&doc_id=1073&admin_language=4. [Zugriff am 29. Juli 2015].
- [37] Horiba. [Online]. Available: <http://docslide.us/documents/labspec.html>. [Zugriff am 18. September 2015].
- [38] „Hulinks,“ [Online]. Available: <https://www.hulinks.co.jp/software/peakfit/functions.html>. [Zugriff am 28. September 2015].
- [39] R. McGreevy, „Reverse Monte Carlo modelling,“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, pp. R877-R913, 2001.
- [40] R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi, J. Schreiber und P. Morin, „Theory and experiment of large numerical aperture objective Raman microscopy: application to the stress-tensor determination in strained cubic materials,“ *Journal of Raman Spectroscopy* 39, pp. 661-672, 2008.
- [41] G. Schneider und V. Heyer, „Influence of the Electric Field on Vickers Indentation Crack Growth in BaTiO₃,“ *Journal of European Ceramic Society* 19, pp. 1299-1306, 1999.

- [42] J.L.Jones, S.M.Motahari, M.Varlioglu, U.Lienert, J.V.Bernier, M.Hoffman und E.Üstündag, „Crack tip process in domain switching in a soft lead zirconate titanate ceramic,“ *Acta Materialia* 55, pp. 5538-5548, 2007.
- [43] T. Fett, D. Munz und G. Thun, „Bending strength of a PZT ceramic under electric fields,“ *Journal of the European Ceramic Society* 23, pp. 195-202, 2003.
- [44] R.Bermejo, H.Grünbichler, J.Greith und C.Auer, „Fracture Resistance of a doped PZT ceramic for multilayer piezoelectric actuators: Effect of mechanical load and temperature,“ *Journal of the European Ceramic Society* 30, pp. 705-712, 2010.
- [45] R. Bermejo, P. Supancic, Z. Wang, J. Kreith und R. Danzer, „Bestimmung von Korngröße, Porosität und Härte von ungepolten und gepolten Stacks,“ Institut für Struktur- und Funktionskeramik, Leoben, 2006.
- [46] S.Pojprapai, J.L.Jones, A.J.Studer, J.Russell, N.Valanoor und M.Hoffmann, „Freeoelastic domain switching fatiguiue in lead zirconate titanate ceramics,“ *Acta Materialia*, pp. 1577-1587, 2008.
- [47] D. Muhs, H. Wittel, D. Jannasch und J. Voßiek, *Roloff/Matek Maschinenelemente*, Wiesbaden: Vieweg, 2007.
- [48] „EPCOS - TDK Europe,“ [Online]. Available: <http://de.tdk.eu/tdk-de/190976/tech-library/artikel/applications---cases/applications---cases/neue-bestmarke-bei-zuverlaessigkeit-und-kosten/1039332>. [Zugriff am 18. August 2015].
- [49] „Piezoelectric Materials,“ [Online]. Available: <http://www.piezomaterials.com/index.htm>. [Zugriff am 28. Mai 2015].

10 Anhang

A. Konditionierungskurven

a.)



b.)

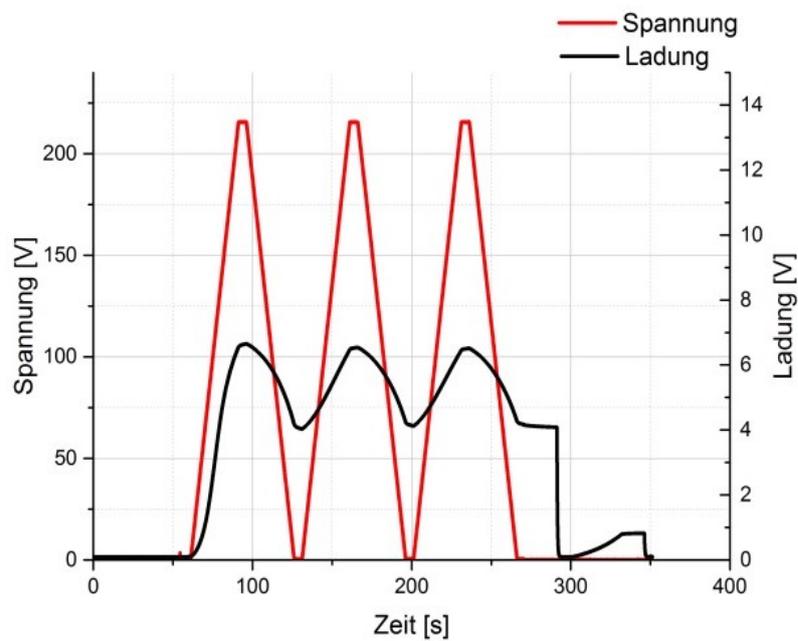


Abbildung 43: Konditionierungskurven von a.) Drücken und b.) Polen

B. Präparationsschritte und Oberflächenbeschaffenheit nach der Präparation

Tabelle 17: Parameter der verschiedenen Schleifstufen

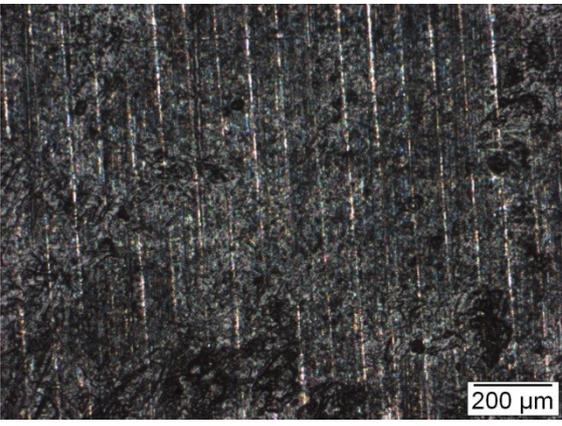
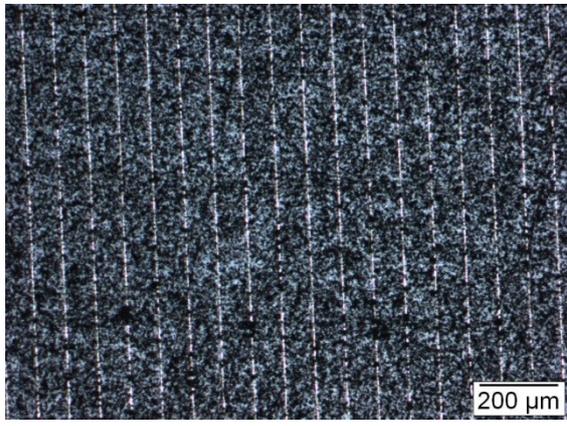
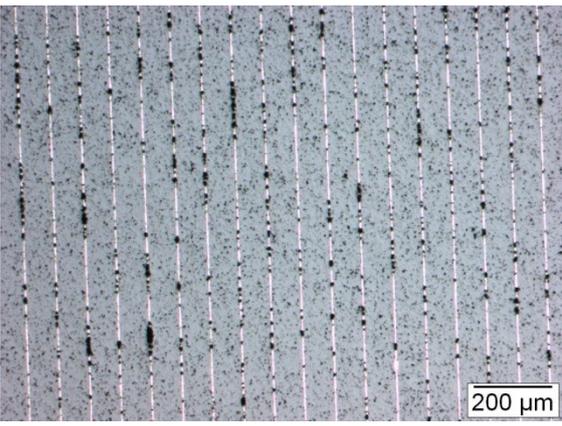
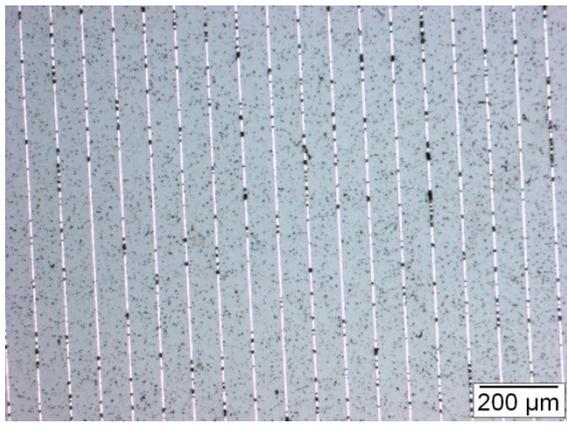
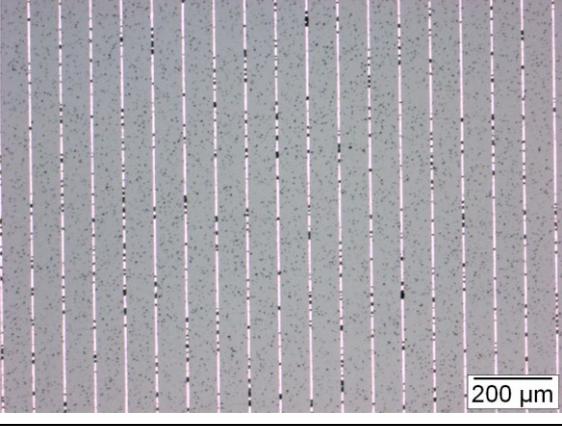
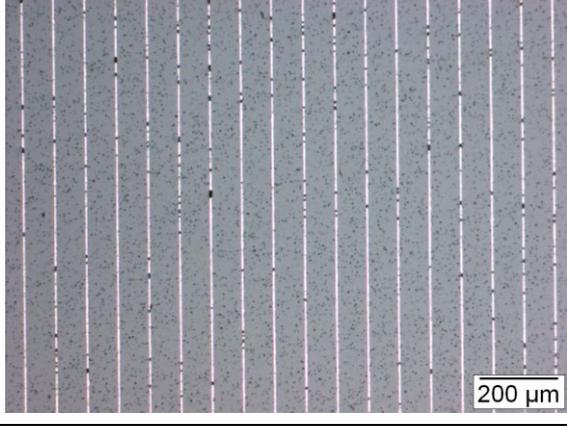
Schleif-scheibe	Dauer	Anpress-kraft (Stufe)	zus. Medium	Anmerkung
65 µm	kurz	Stufe 3	Wasser	bis alle Flächen planparallel
25 µm	~ 1min	Stufe 2	Wasser	
800	30 s	Stufe 2	viel Wasser	SiC-Papier; niedrige Drehzahl
1200	30 s	Stufe 2	viel Wasser	SiC-Papier; niedrige Drehzahl
9 µm	2 min	Stufe 2	Lubrikant + Diamant Suspension	Lochscheibe

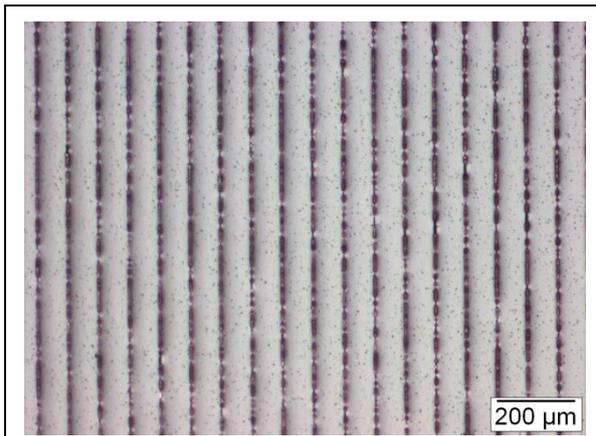
Tabelle 18: Parameter der einzelnen Polierschritte

Poliertuch	Dauer	Anpress-kraft (Stufe)	zus. Medium	Anmerkung
6 µm	6 min	Stufe 2	Lubrikant+ Diamant Suspension 6 µm	
	1 min	Stufe 3	Lubrikant+ Diamant Suspension 6 µm	
3 µm	5 min	Stufe 2	Lubrikant+ Diamant Suspension 3 µm	
1 µm	6 min	Stufe 2	Lubrikant+ Diamant Suspension 1 µm	
1/4 µm	2 min	Stufe 2	Lubrikant+ Diamant Suspension 1/4 µm	
1/4 µm	3 min	Stufe 1	Lubrikant+ Diamant Suspension 1/4 µm	

OPU	20 min	Stufe 1	OPU Suspension	NAP Poliertuch mit OPU tränken und feucht halten
------------	--------	---------	----------------	--

Tabelle 19: Oberflächenbeschaffenheiten der einzelnen Präparationsschritte

	
vor der Präparation	nach 9 µm
	
nach 6 µm	nach 3 µm
	
nach 1 µm	nach ¼ µm



nach OPU (20 min)

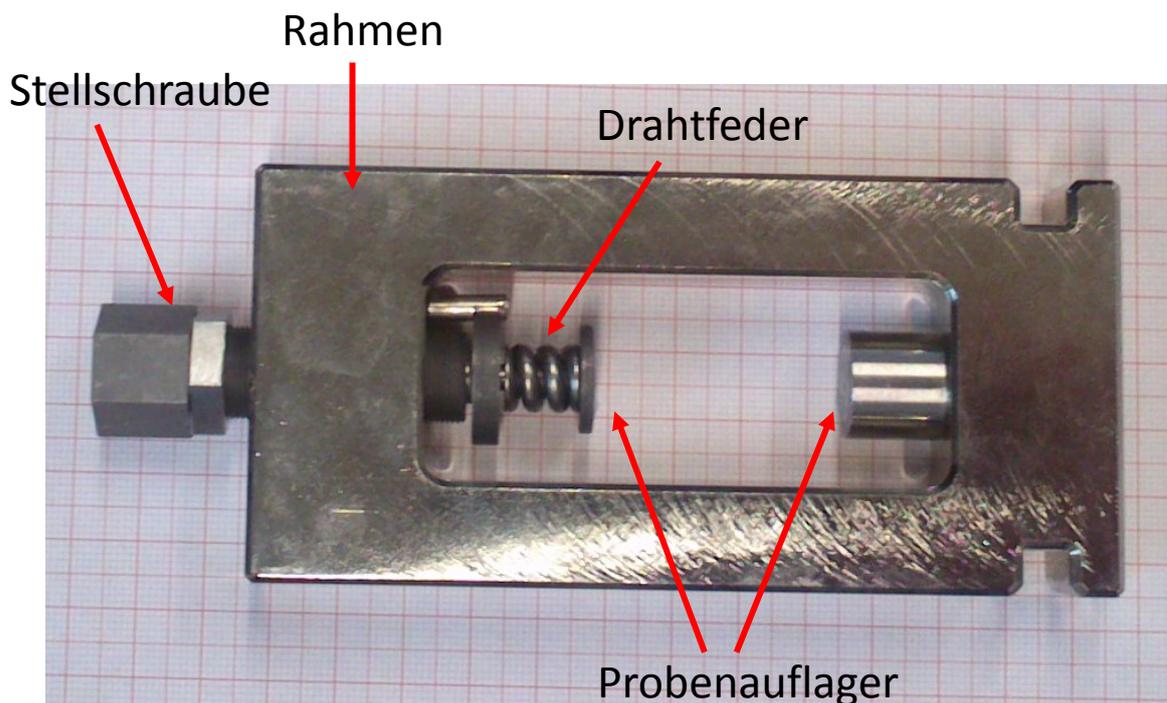
C. Abschätzung der aufgebrachtten Druckspannungen

Die Formeln zur Berechnung wurden dem Buch *Roloff/Matek Maschinenelemente* von *D. Muhs*. [47]

1. Ermittlung der Federkonstante der Rahmenfeder

1.1. rechnerische Methode

Die Formel für die Federsteifigkeit der Drahtfeder aus Abbildung 44 lautet:



$$k_{Fr} = \frac{G \cdot d_D^4}{8 \cdot n \cdot d_F^3} \quad (a)$$

Abbildung 44: Rahmen zur Aufbringung von Druckspannungen

Dabei ist k_F die Federsteifigkeit, G das Schubmodul, d_D der Drahtdurchmesser der Feder, n die Anzahl der federnden Windungen (gesamte Windungszahl abzüglich zwei Windungen, die keinen Beitrag zur Federung beitragen) und d_F der mittlere Durchmesser der Feder. Für G wurde aus der Literatur [47] ein gängiger Wert von 81.500 N/mm² für Federstahl herangezogen. Die anderen Parameter wurden durch Vermessen der Feder wie folgt ermittelt:

$$d_D \dots\dots\dots 2,935 \text{ mm}$$

$$d_F \dots\dots\dots 7,349 \text{ mm}$$

$$n \dots\dots\dots 1,5 \text{ Windungen}$$

Durch Einsetzen der gemessenen Werte in Formel $k_{Fr} = \frac{G \cdot d_D^4}{8 \cdot n \cdot d_F^3}$ (a) ergibt sich für die Federkonstante:

$$k_{Fr} = \frac{G \cdot d_D^4}{8 \cdot n \cdot d_F^3} = \frac{81500 \cdot 2,935^4}{8 \cdot 1,5 \cdot 7,349^3} = 1269 \text{ N/mm} \quad (b)$$

1.2. Experimentelle Methode

Dazu wurde die Feder aus dem Rahmen ausgebaut und anschließend ein Druckversuch durchgeführt. Die Feder wurde mit einem bekannten Gewicht belastet und dabei die Längenänderung mit Hilfe einer Schieblehre gemessen. Die Federkonstante konnte dann durch folgende Formel ermittelt werden:

$$F = k \Delta x \Rightarrow k = \frac{F}{\Delta x} \quad (c)$$

Die Daten des Versuches sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Daten des Druckversuchs zur Ermittlung der Federkonstante

$F [N]$	$\Delta x [mm]$	$k [N/mm]$
7,780	0,0050	1556
9,800	0,0075	1307
21,57	0,0150	1438
26,48	0,0200	1324
		$k_{F_g} = 1406 \text{ N/mm}$

Da die Werte der rechnerischen und der experimentellen Methode ein wenig voneinander abweichen wurde zur weiteren Berechnung ein k_F mit 1300 N/mm angenommen.

2. Berechnung der Federkonstante des Piezo – Aktors

Zur Berechnung der Federkonstante des Piezo – Aktors wurde folgende Formel herangezogen:

$$k_{St} = \frac{E \cdot A}{l_0} \quad (d)$$

Dabei ist E in N/mm^2 der Elastizitätsmodul, A in mm^2 die Querschnittsfläche und l_0 in mm die Ausgangslänge des Aktors. Der Literaturwert für E des Piezo – Aktors liegt bei $27 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$ [48]. Für A wurde ein Wert von 25 mm^2 und für l_0 ein Wert von $39,8 \text{ mm}$ gemessen. Durch einsetzen in Formel $k_{St} = \frac{E \cdot A}{l_0}$ (d) ergibt sich:

$$k_{St} = \frac{E \cdot A}{l_0} = \frac{27 \cdot 10^3 \cdot 25}{39,8} = 16.959,8 \text{ N/mm} \quad (e)$$

3. Berechnung der Gesamtsteifigkeit des Systems

Die Gesamtsteifigkeit lässt sich durch zwei in Serie geschaltete Federn wie folgt berechnen:

$$k = \frac{k_F * k_{St}}{k_F + k_{St}} = \frac{1300 * 16959}{1300 + 16959} = 1207,4 \text{ N/mm} \quad (\text{f})$$

4. Berechnung der benötigten Gewindeumdrehungen für Erzeugung einer bestimmten Druckspannung

Die benötigten Gewindeumdrehungen lassen sich durch Umformen folgender Formel ermitteln:

$$F = k * d_{gew} * n \Rightarrow \frac{F}{k * d_{gew}} \quad (\text{g})$$

wobei d_{gew} der gemessene Gewindeabstand von 0,8 mm ist. Zusätzlich kann die Kraft F noch ersetzt werden durch $\sigma * A$ und durch Einsetzen der oben genannten Parameter ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$n = \frac{F}{k * d_{gew}} = \frac{\sigma A}{k * d_{gew}} = \frac{\sigma}{38,6} \quad (\text{h})$$

Durch Annahme verschiedener Windungen ergeben sich die in Tabelle 21 errechneten Druckspannungen.

Tabelle 21: Erzeugte Druckspannungen bei bestimmter Windungszahl

Anzahl der Windungen	erzeugte Druckspannung
2,50	97 MPa
2,25	87 MPa
2,00	77 MPa
1,50	58 MPa
1,00	39 MPa
0,50	19 MPa

D. Fitten der normierten Raman – Spektren

1. Startwerte

```
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 100 -100.517 300.517
a 0 0.567208 0 0.828484
w 1 70 0.80207 401.035
g 0 0.37042 0 1
1 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 100 -100.517 300.517
a 0 0.23037 0 0.828484
w 1 250 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
2 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 134 -66.5174 334.517
a 0 0.0748824 0 0.828484
w 0 17.2908 0.80207 401.035
g 0 0 0 1
3 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 199.764 -0.753433 400.281
a 0 0.272785 0 0.828484
w 0 30.0325 0.80207 401.035
g 0 0 0 1
4 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 219.485 21.6596 422.694
a 0 0.16285 0 0.828484
w 0 31.1581 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
5 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 268.611 66.6936 467.728
a 0 0.525801 0 0.828484
w 0 72.0613 0.80207 401.035
g 0 0.843491 0 1
6 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 329.467 131.387 532.421
a 0 0.240954 0 0.828484
w 0 42.8902 0.80207 401.035
g 0 0.502093 0 1
7 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 423.287 222.77 623.804
a 0 0.0157083 0 0.828484
w 0 27.2178 0.80207 401.035
g 0 0.0555746 0 1
8 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
```

```

p 0 475.636 270.494 671.528
a 0 0.235873 0 0.828484
w 0 82.0906 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
9 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 561.805 356.281 757.315
a 0 0.68003 0 0.828484
w 0 85.0478 0.80207 401.035
g 0 0.916048 0 1
10 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 595.742 399.126 800.16
a 0 0.0868227 0 0.828484
w 0 34.1953 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
11 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 695.625 492.889 893.923
a 0 0.0346801 0 0.828484
w 0 21.7493 0.80207 401.035
g 0 0.482009 0 1
12 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 721.821 518.256 919.29
a 0 0.0266211 0 0.828484
w 0 33.0838 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
13 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 755.961 550.354 951.388
a 0 0.283504 0 0.828484
w 0 110.282 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
14 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 142.952 -49.7754 351.259
a 0 0.127925 0 0.828484
w 1 30 0.80207 401.035
g 0 0.310165 0 1

```

2. Durch das Fitten erhaltene Daten

```

a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 100 -100.517 300.517
a 0 0.764932 0 0.847926
w 1 70 0.80207 401.035
g 0 0 0 1
1 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 100 -100.517 300.517
a 0 0.0389483 0 0.847926
w 1 250 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
2 4 1

```

```
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 134 -66.5174 334.517
a 0 0.117497 0 0.847926
w 0 16.9614 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
3 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 199.764 -0.753433 400.281
a 0 0.405995 0 0.847926
w 0 35.9498 0.80207 401.035
g 0 0.120573 0 1
4 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 223.428 25.3766 426.411
a 0 0.259518 0 0.847926
w 0 31.4931 0.80207 401.035
g 0 0.914799 0 1
5 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 266.452 66.1046 467.139
a 0 0.555393 0 0.847926
w 0 71.2862 0.80207 401.035
g 0 0.791364 0 1
6 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 326.456 126.353 527.387
a 0 0.249685 0 0.847926
w 0 46.4374 0.80207 401.035
g 0 0.614996 0 1
7 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 1 423.287 222.77 623.804
a 0 0.0492093 0 0.847926
w 0 36.542 0.80207 401.035
g 0 0.763769 0 1
8 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 466.651 267.028 668.062
a 0 0.17213 0 0.847926
w 0 55.4816 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
9 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 553.992 353.559 754.593
a 0 0.74648 0 0.847926
w 0 87.2619 0.80207 401.035
g 0 0.924729 0 1
10 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 588.473 391.785 792.819
a 0 0.0803123 0 0.847926
w 0 35.5939 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
11 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 692.794 492.506 893.54
a 0 0.0742742 0 0.847926
w 0 30.7206 0.80207 401.035
g 0 0 0 1
12 4 1
```

```

a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 717.707 517.59 918.624
a 0 0.0400253 0 0.847926
w 0 35.5677 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
13 4 1
a*(g*gauss(1.41421*(x-p)/w)+(1-g)*loren((x-p)/w))
p 0 757.531 557.019 958.053
a 0 0.256305 0 0.847926
w 0 100.318 0.80207 401.035
g 0 1 0 1
14 4 1

```

3. Bildliche Veranschaulichung des Fitprozesses

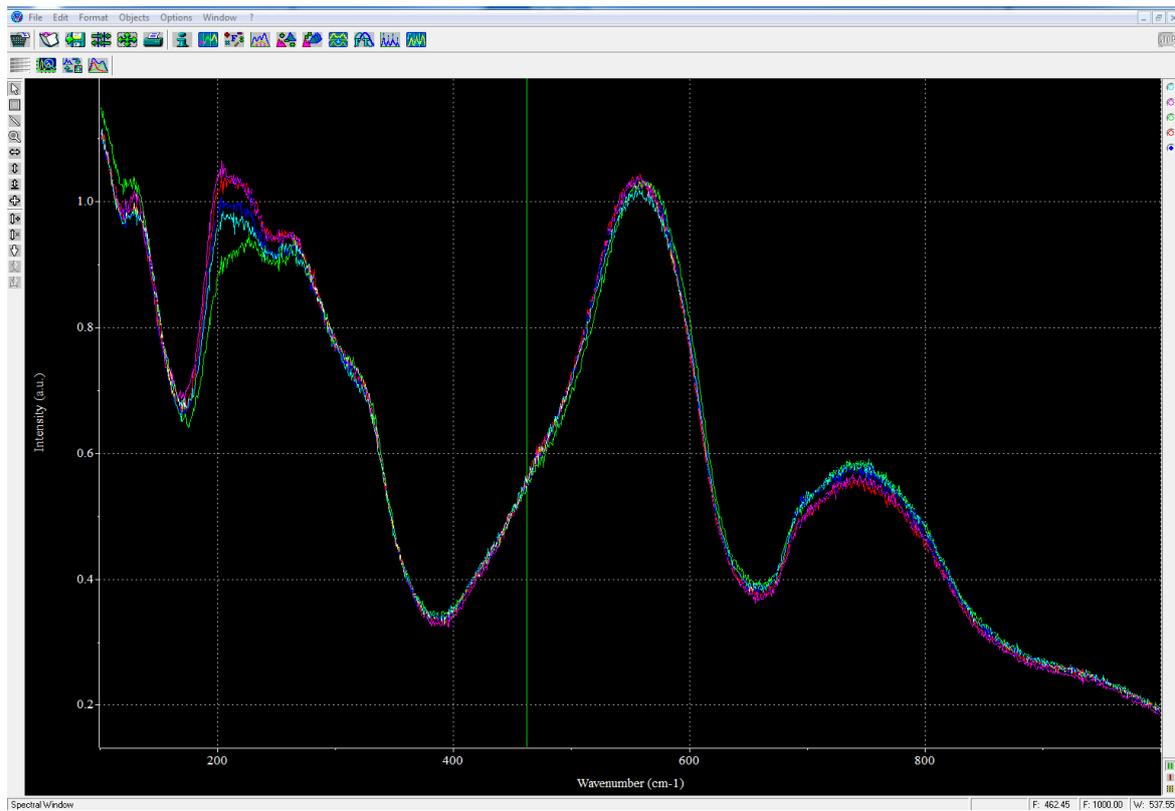


Abbildung 45: Normierte Daten der fünf einzelnen Punkte der Raman - Messung

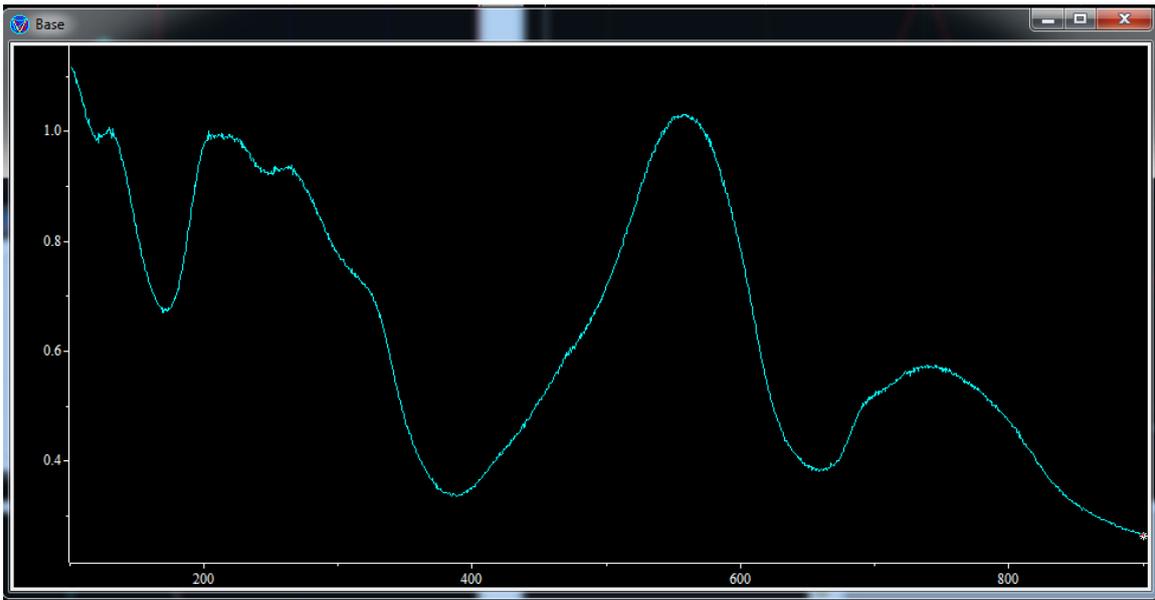


Abbildung 46: Abziehen des Untergrundes

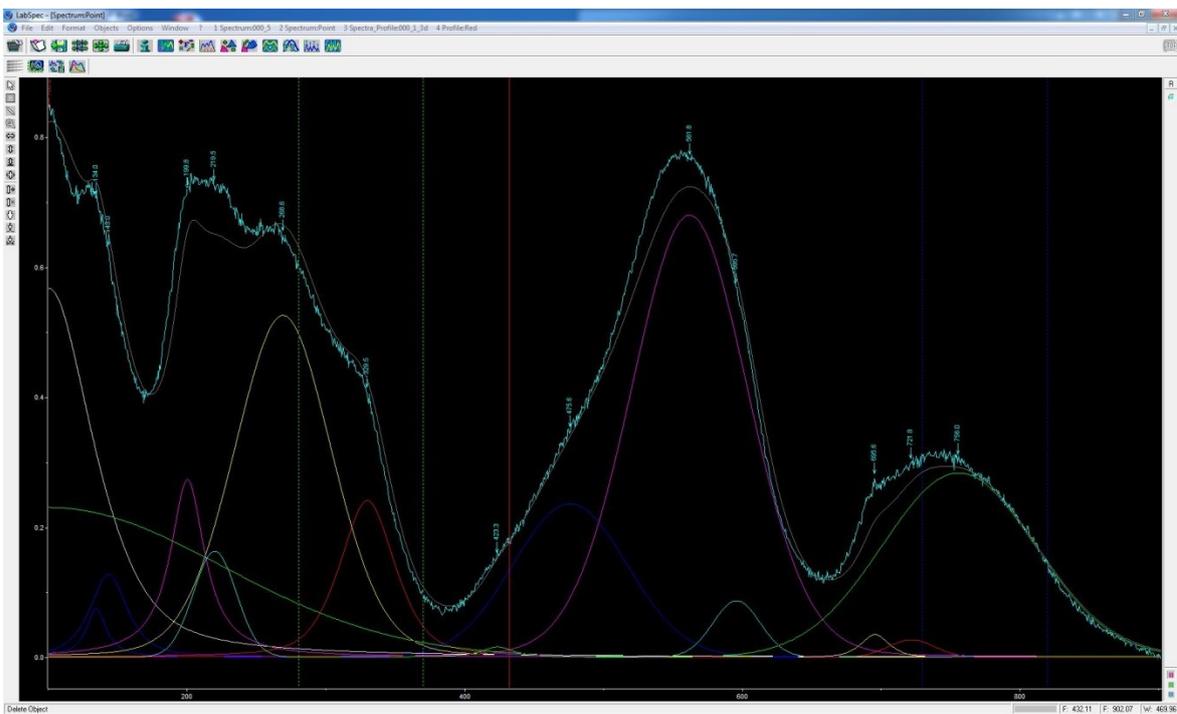


Abbildung 47: Einlesen der einzelnen Peaks zum Fitten

E. Risslängen der Härteeindrücke

Bei den in Tabelle 23 bis Tabelle 26 dargestellten Risslängen handelt es sich bei den parallelen Rissen um jene Risse, die sich parallel zu den Elektroden ausbreiten und bei den senkrechten um jene Risse, die sich normal zu den Elektroden ausbreiten.

Tabelle 22: Risslängen in μm der Härteeindrücke im ungepolten Material in der aktiven Zone

E01			C02		
Eindruck Nr.	parallel	senkrecht	Eindruck Nr.	parallel	senkrecht
1_1	45	60	1_1	48	56
2_1	49	65	2_1	50	54
3_1	47	52	3_1	42	56
1_2	46	52	1_2	48	50
2_2	47	64	2_2	46	58
3_2	48	57	3_2	48	52
1_3	53	61	1_3	48	52
2_3	49	51	2_3	46	63
3_3	45	53	3_3	46	55
Mittelwert	47,67	57,22	Mittelwert	46,89	55,11
Stabw	2,50	5,47	Stabw	2,26	3,86

Tabelle 23: Risslängen in μm der Härteeindrücke im ungepolten Material in der passiven Zone

C02_PZ		
Eindruck Nr.	parallel	senkrecht
1	54	51
2	50	56
3	54	58
4	54	53
5	54	57
6	54	52
7	54	48
8	51	52
9	56	46
Mittelwert	53,44	52,56
Stabw	1,81	4,00

Tabelle 24: Risslängen in μm der Härteeindrücke im gepolten Material (remanent)

D01			E02		
Eindruck Nr.	parallel	senkrecht	Eindruck Nr.	parallel	senkrecht
1_1	53	55	1_1	46	56
2_1	53	50	2_1	54	52
3_1	47	55	3_1	44	56
1_2	51	42	1_2	52	50
2_2	42	54	2_2	46	44
3_2	50	57	3_2	43	47
1_3	56	41	1_3	54	51
2_3	46	45	2_3	51	51
3_3	48	54	3_3	56	50
Mittelwert	49,56	50,33	Mittelwert	49,56	50,78
Stabw	4,28	6,12	Stabw	4,85	3,83

Tabelle 25: Risslängen in μm der Härteeindrücke im gedrückten Material (remanent)

F04			E03		
Eindruck Nr.	parallel	senkrecht	Eindruck Nr.	parallel	senkrecht
1_1	53	36	1_1	54	33
2_1	62	35	2_1	54	36
3_1	48	34	3_1	56	41
1_2	58	36	1_2	55	37
2_2	58	35	2_2	52	31
3_2	61	35	3_2	56	33
1_3	61	36	1_3	61	32
2_3	58	34	2_3	56	38
3_3	56	37	3_3	62	35
Mittelwert	57,22	35,33	Mittelwert	56,22	35,11
Stabw	4,44	1,00	Stabw	3,27	3,22

Tabelle 26: Risslängen in μm der Härteeindrücke im in – situ gedrückten Material

F04_19 MPa			F04_58 MPa		
Eindruck Nr.	parallel	senkrecht	Eindruck Nr.	parallel	senkrecht
20MPa_1	70	42	58MPa_1	65	31
20MPa_2	70	49	58MPa_2	58	36
20MPa_3	58	30	58MPa_3	62	30
20MPa_4	60	32	58MPa_4	59	36
20MPa_5	46	39	58MPa_5	56	34
20MPa_6	63	41	58MPa_6	54	33
Mittelwert	61,17	38,83	Mittelwert	59,00	33,33
Stabw	8,95	6,97	Stabw	4,00	2,50

F04_87 MPa		
Eindruck Nr.	parallel	senkrecht
87MPa_1	58	30
87MPa_3	61	32
87MPa_4	70	30
87MPa_5	59	28
87MPa_6	63	31
87MPa_7	59	30
Mittelwert	61,67	30,17
Stabw	4,46	1,33