

SELBSTENTLADUNGSVERHALTEN UND
VERLUSTMECHANISMEN VON P(VDF-HFP) FÜR DEN
EINSATZ ALS KAPAZITIVER ENERGIESPEICHER

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Tino Band
geb. am 04.01.1989 in Rochlitz

1. Gutachter: Prof. Dr. Kathrin Dörr
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Gutachter: Prof. Dr. Horst Beige
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Kliem
Universität des Saarlandes

Verteidigungsdatum: 02.06.2023

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Dielektrika	5
2.1.1. Polarisierung und Permittivität	5
2.1.1.1. Mechanismen der Polarisierung	5
2.1.1.2. Elektrostatische Betrachtung	7
2.1.1.3. Dynamische Prozesse	10
2.1.2. Relaxationsmechanismen	11
2.1.2.1. Debye-Relaxation	12
2.1.2.2. Abweichung von der Debye-Theorie	14
2.1.3. Ferroelektrizität in P(VDF-HFP)	15
2.2. Injektions- und Transportmechanismen	16
2.2.1. Metall-Isolator-Metall-Übergang	17
2.2.1.1. Bildung einer Schottky-Barriere	17
2.2.1.2. Schottky-Effekt	18
2.2.2. Injektion an der Elektrode	18
2.2.3. Transport im Dielektrikum	20
2.3. Kapazitive Energiespeicherung	21
2.3.1. Mechanismus der Selbstentladung	22
2.3.2. D(E)-Charakteristika	23
2.3.2.1. Lineares Dielektrikum mit ohmscher Leitung	24
2.3.2.2. Bestimmung ferroelektrischer Parameter	27
2.3.3. Durchschlag	27
3. Experimentelles	29
3.1. Probenpräparation	29
3.2. Strukturaufklärung	31
3.2.1. Rasterkraftmikroskopie	31
3.2.2. Röntgendiffraktion	32
3.2.3. Differentialthermoanalyse	33
3.3. Dielektrische Messmethoden	33
3.3.1. Durchschlag- und D(E)-Messung bei hohen Feldern	33
3.3.1.1. Aufbau und Funktionsweise	33
3.3.1.2. Hinweise zu Messparameter und Auswertung	36

3.3.1.3.	Messunsicherheit der Ergebnisse	37
3.3.2.	Strom-/Ladungsmessung und Messung der Selbstentladung	40
3.3.3.	Impedanzspektroskopie	41
4.	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1.	Einfluss der Substrattemperatur auf die Struktur	45
4.1.1.	Kristallstruktur und thermische Materialparameter	45
4.1.2.	Topografie	49
4.1.3.	Zusammenfassung und Ausblick	52
4.2.	Elektrische Voruntersuchungen	53
4.2.1.	Relaxations- und Leitfähigkeitsmechanismen	53
4.2.1.1.	Frequenzbereich	53
4.2.1.2.	Zeitbereich	56
4.2.2.	Bipolare D(E)-Charakteristika bei hohen Feldern	60
4.2.2.1.	Feldabhängigkeit bei 1 Hz	60
4.2.2.2.	Feldinduzierter ferroelektrischer Übergang und Remanenz	66
4.2.3.	Einfluss der Elektrodenfläche auf den Durchschlag	69
4.2.4.	Zusammenfassung und Ausblick	71
4.3.	Dielektrische Energiespeichereigenschaften und Selbstentladungsverhalten	73
4.3.1.	Analyse unipolarer zyklischer D(E)-Messungen bei 2 Hz	74
4.3.1.1.	Periodenabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit	74
4.3.1.2.	Separation der stationären Verlustmechanismen	80
4.3.1.3.	Dielektrische Energiespeicherung	85
4.3.1.4.	Einfluss der ferroelektrischen Polarisationsumkehr auf die nicht-lineare Regressionsanalyse	89
4.3.2.	Anwendungsbeispiele zur notwendigen Verwendung der Analysemethode	90
4.3.2.1.	Frequenzabhängigkeit	90
4.3.2.2.	Temperaturabhängigkeit	94
4.3.2.3.	Berechnung des Kapazitätsverlusts nach Selbstheilung	96
4.3.3.	Direkte Bestimmung der Selbstentladezeit mittels CLD-Verfahren	98
4.3.4.	Diskussion des Selbstentladeverhaltens	102
4.3.5.	Zusammenfassung und Ausblick	103
5.	Zusammenfassung	105
A.	Anhang	109
A.1.	Quelltexte zu Auswerterroutinen der Rohdaten	109
A.1.1.	Energiedichten	109
A.1.2.	Leitfähigkeit und nichtlineare Regression	110
A.2.	Messunsicherheit der D(E)-Messung	112
A.2.1.	Auflösung des Isolationswiderstands	112
A.2.2.	Messunsicherheit der Leitfähigkeit	112
A.2.3.	Langzeitverhalten der Drift vom Integrierverstärker	113
A.2.4.	Testmessung an einem Standardkondensator	114
A.3.	Bestimmung der Weibull-Parameter	115
A.4.	Nachtrag zur Analyse unipolarer zyklischer D(E)-Messungen	117
A.5.	Nachtrag zur direkten Bestimmung der Selbstentladezeit mittels CLD-Verfahren	122
A.5.1.	Messmethode	122

A.5.2. Alternative Modelle zur Beschreibung der Selbstentladung	122
Literatur	125
Eidesstattliche Erklärung	133
Lebenslauf	135
Publikationsliste	137
Danksagung	139

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

- ADC** Analog-Digital-Wandler (*analog-to-digital converter*)
- AFM** Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*)
- CLD** Verfahren zur Messung der Selbstentladung (*charging–lift–discharging*)
- CvS** Curie-von Schweidler
- DB** Differenzenbild
- DMF** *N,N*-Dimethylformamid
- DSC** Differentialthermoanalyse (*differential scanning calorimetry*)
- FE** Ferroelektrikum
- FN** Fowler-Nordheim
- HN** Havriliak-Negami
- HRXRD** Hochauflösende Röntgendiffraktion (*high resolution X-ray diffraction*)
- IQR** Interquartilsabstand (*interquartile range*)
- IR** Infrarot
- KWW** Kohlrausch-Williams-Watts
- LB** Leitungsband
- LD** lineares Dielektrikum
- LSB** geringwertigste Bit (*least significant bit*)
- MAR** mittleres absolutes Residuum (*mean absolute residual*)
- MIM** Metall-Isolator-Metall
- OPV** Operationsverstärker
- P(VDF-CTFE)** Polyvinylidenfluorid-*co*-Chlortrifluorethen
- P(VDF-HFP)** Polyvinylidenfluorid-*co*-Hexafluorpropylen
- P(VDF-TrFE)** Polyvinylidenfluorid-*co*-Trifluoroethylen
- PVDF** Polyvinylidenfluorid

SCLC raumladungsbegrenzter Strom (*space-charge-limited conduction*)

SE Schottky-Emission

TSDC thermisch stimulierter Depolarisation (*thermally stimulated depolarization current*)

VB Valenzband

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1. Grundlegende Mechanismen der Polarisaton	6
2.2. Elektronische Polarisaton am Beispiel eines Plattenkondensators	8
2.3. Schematischer Frequenzverlauf der komplexen Permittivität	11
2.4. Debye-Relaxation im Spektralbereich	13
2.5. Schematische Strukturformel von P(VDF-HFP) und ferroelektrische Hysterese	16
2.6. Schematisches Banddiagramm des MIM-Überganges	17
2.7. Schematische Banddiagramme für Injektionsmechanismen	19
2.8. Schematische Darstellung der Transportmechanismen im Dielektrikum	21
2.9. Zeitabhängigkeit von Ladung und Energie bei Aufladung und Selbstentladung	23
2.10. $D(E)$ -Charakteristik eines linearen Dielektrikums mit ohmscher Leitung . . .	24
2.11. Ideale und reale $D(E)$ -Charakteristiken	26
3.1. Herstellung der Polymerschichten	29
3.2. Mikroskopaufnahmen der Probenoberfläche	30
3.3. Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops	31
3.4. Prinzipschaltung der $D(E)$ -Messung	34
3.5. Auflösung der Leitfähigkeit und relative Messunsicherheit der Energiedichte .	38
3.6. Auswirkung der Drift des Integrierverstärkers auf die Auswertung	40
3.7. Messschaltung zur Strom-/Ladungsmessung eines Kondensators	41
3.8. Prinzipschaltung der Impedanzmessung	42
4.1. 2θ -Winkel der Beugungsmaxima für α -, β - und γ -PVDF	46
4.2. Ergebnisse der HRXRD-Messung an P(VDF-HFP)-Schichten	47
4.3. Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur	48
4.4. Einfluss der Substrattemperatur auf die Topografie der P(VDF-HFP)-Schicht	50
4.5. RMS -Wert in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Substrat	51
4.6. Ergebnisse der Impedanzspektroskopie	54
4.7. Permittivität und $\tan \delta$ bei 1 kHz für alle Kondensatoren auf einer Probe . . .	55
4.8. Untersuchung der transienten Ströme beim Auf- und Entladen bei jeweils 60 s	57
4.9. Untersuchung der transienten Ströme beim Auf- und Entladen bei jeweils 1 h	59
4.10. $D(E)$ - und $j(E)$ -Charakteristik einer jungfräulichen P(VDF-HFP)-Schicht . .	61
4.11. Analyse der zyklischen bipolaren $D(E)$ -Kurven einer jungfräulichen Probe . .	63
4.12. Zyklische bipolare $D(E)$ -Kurven samt Analyse einer vorgepolten Probe . . .	65
4.13. Analyseverfahren zur Bestimmung der Remanenz anhand bipolarer $D(E)$ - Messungen	67
4.14. Abhängigkeit der Durchschlagfeldstärke von der Elektrodenfläche	70
4.15. Zeitabhängigkeit der zyklischen unipolaren $D(E)$ -Messungen	75
4.16. Effektive Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Periode und der Amplitude .	76
4.17. Residuen aus nichtlinearer Regressionsanalyse der effektiven Leitfähigkeit . .	77

4.18. Regressionsparameter aus nichtlinearer Regressionsanalyse der effektiven Leitfähigkeit	79
4.19. Unipolare $D(E)$ -Charakteristika der ersten und letzten gemessenen Periode	81
4.20. Verlustenergiedichte und Effizienz in Abhängigkeit von der Periode und der Amplitude	82
4.21. Amplitudenabhängigkeit der zeitunabhängigen elektrischen und dielektrischen Verluste	83
4.22. Entladene Energiedichte in Abhängigkeit von Periode und Amplitude	86
4.23. Amplitudenabhängigkeit der effektiven Permittivität und Selbstentladezeitkonstante	87
4.24. Einfluss des ferroelektrischen Polarisationszustandes auf die effektive Leitfähigkeit samt nichtlinearer Regression	89
4.25. Frequenzabhängigkeit unipolarer zyklischer $D(E)$ -Messungen samt Analyse der Energiespeichereigenschaften	92
4.26. Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse der nichtlinearer Regressionsanalyse	94
4.27. Temperaturabhängigkeit der entladenen Energiedichte ohne und mit Korrektur des elektrischen Verlusts	96
4.28. Einfluss der Selbstheilung auf Oberfläche und Ladungs-Spannungs-Charakteristik	97
4.29. Messdaten der CLD-Messung	100
4.30. Ergebnisse der CLD-Messung	101
A.1. Maximale Auflösung des Isolationswiderstands	112
A.2. Relative Unsicherheit der Leitfähigkeit	113
A.3. Langzeitverhalten der Drift vom Integrierverstärker	113
A.4. Zyklische Ladungsmessung an einem kommerziellen Polypropylen Kondensator	114
A.5. Einfluss der Ausreißer auf die angewendete Bestimmung der Weibull-Parameter	116
A.6. Zeitliche und feldabhängige Entwicklung aller Energieanteile ohne ferroelektrischen Verlust	117
A.7. Zeitliche und feldabhängige Entwicklung aller Energieanteile mit ferroelektrischem Verlust	118
A.8. Vergleich der üblichen Energiespeichereigenschaften mit verschiedenen Literaturwerten	119
A.9. Einfluss der niederfrequenten Messung auf die stationäre Leitfähigkeit	120
A.10. Einfluss der Frequenz auf Periodenabhängigkeit der entladenen Energiedichte und Verlustenergiedichte	120
A.11. Oberflächen verschiedener P(VDF-HFP)-Kondensatoren des Probenotyps B	121
A.12. Rohdaten einer CLD-Messung	122
A.13. Prozentualer Ladungsverlust aufgrund einer Selbstentladung von Polypropylen	122
A.14. Ergebnisse aus alternativen Modellen für die CLD-Messung	124

TABELLENVERZEICHNIS

3.1. Charakterisierung üblicher externer Spannungsverläufe	35
4.1. Ergebnisse aus der Analyse zyklischer $Q(U)$ -Messungen einer selbstheilenden Probe	97
A.1. Gemittelte Relaxationszeiten der verschiedenen Debye-Modelle	123

1. EINLEITUNG

„Der Worte sind genug gewechselt, laßt mich auch endlich Taten sehn!“

– Johann Wolfgang von Goethe, Faust. Eine Tragödie

Der Weltenergieverbrauch lag im Jahr 2021 bei 176 PW h und ist seit 2010 kontinuierlich um etwa 15 % gestiegen [1]. Im gleichen Zeitraum stieg der Verbrauch fossiler Energieträger um 12 %. Gleichzeitig drängen der Klimawandel und die Ressourcenknappheit auf eine Energiewende, welche im Rahmen des Pariser Klimaschutzabkommens von 2015 mit dem Ziel des Klimaschutzes beschlossen wurde. Dies erfordert zum einen den Ausbau und die Nutzung erneuerbarer Energien aus z.B. Sonne und Wind, aber auch die Umsetzung von Maßnahmen der Energieeffizienz. So gab es Ende 2021 in Deutschland 2,2 Millionen Photovoltaikanlagen mit einer Spitzenleistung von 59 GW, welche 8,9 % des deutschen Bruttostromverbrauchs abdeckten, und der jährliche Zubau installierter Leistung steigt seit 2017 kontinuierlich an [2]. Die Stromproduktion mit Photovoltaik und Windkraft ist volatil. Energiespeicher können diese Schwankungen ausgleichen, indem sie die Stromerzeugung durch Laden und Entladen zeitlich verschieben. Jedoch wird der Speicherbedarf beim Stromnetzausbau erst ab einem Anteil von mindestens 60 % erneuerbarer Energien an der Stromversorgung relevant [3]. Neben der direkten Speicherung von erneuerbarer Energie sind auch Technologien zur Steigerung der Energieeffizienz von Anwendungen wichtig, wie z.B. die Rekuperationsbremse, welche erst durch Energiespeicher mit hoher Leistungsdichte ermöglicht wird. Im Allgemeinen werden Energiespeicher je nach der physikalischen Form der gespeicherten Energie in elektrische, elektrochemische, chemische, mechanische und thermische Speicher unterteilt. Sie können aber auch jeweils zeitlich, räumlich, ökonomisch oder nach ihren Kenngrößen, wie z.B. Energiedichte, Leistungsdichte, Wirkungsgrad oder Selbstentladungsrate, klassifiziert werden [3].

Elektrostatische Kondensatoren zählen zu den elektrischen bzw. kapazitiven Energiespeichern. Die Energie wird im elektrischen Feld der Dipole im Dielektrikum gespeichert, weswegen Kondensatoren eine hohe Leistungsdichte besitzen. Daher werden sie auch als Leistungsspeicher statt Energiespeicher bezeichnet, weil sie in der Lage sind, Energie in kurzer Zeit aufzunehmen bzw. abzugeben. Somit eignen sich Kondensatoren zur Bereitstellung von Startenergie im Transportbereich (Schienenverkehr und Automobile), zur Stützung von Versorgungssystemen im Zusammenhang mit Ausfallsicherheit und zur Überbrückung bzw. zum Ausgleich kurzzeitiger Lastschwankungen [4]. Darüber hinaus sind kapazitive Energiespeicher mit hoher Energiedichte und hoher Leistungsdichte bei geringer Größe in vielen Bereichen sehr gefragt, z.B. in der Leistungselektronik, Mikroelektronik, Optoelektronik, Medizintechnik, Energy Harvesting, als Zwischenkreiskondensator in Umrichtern oder in Wechselrichtern zur Netzkopplung von Photovoltaik und Windkraft [5–9].

In den vergangenen Jahrzehnten wurden unpolare Polymere mit relativ geringer Energiedichte und sehr geringen Verlusten als Dielektrika für Folienkondensatoren verwendet. Das ferroelektrische Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) und seine Copolymere weisen ein großes Potenzial für die nächste Generation von verlustarmen Dielektrika mit hoher Energiedichte

auf [5]. Die aktuelle Forschung konzentriert sich auf die Verringerung der Schichtdicke unter Beibehaltung der dielektrischen Eigenschaften, die Erhöhung der Temperaturstabilität und natürlich die Erhöhung der Energiedichte [9]. Die maximale Energiedichte eines Materials wird durch seine Permittivität und seine Durchschlagfestigkeit bestimmt. Dementsprechend müssen Dielektrika auch gegenüber hohen elektrischen Feldern beständig sein, da sonst die Verluste so stark ansteigen, dass ihre Eignung als Energiespeicher verloren geht. Ein vielversprechender Ansatz ist die Verwendung von Nanokompositen, die aus einem Polymer als Matrixmaterial und anorganischen Nanopartikeln, meist mit hoher Permittivität, bestehen [8]. Dieser Ansatz beruht auf der Vorstellung, dass der Verbundwerkstoff lediglich die positiven Eigenschaften seiner einzelnen Komponenten erbt, d.h. die hohe Durchschlagfestigkeit des Polymers und die hohe Permittivität des anorganischen Füllstoffs. Die Manipulation der Herstellungsparameter mit anschließender Analyse der Auswirkungen auf die makroskopischen Eigenschaften eröffnet hier ein breites Spektrum an Untersuchungsmöglichkeiten, wie z.B. der Einfluss der Modifikation von Größe, Form und Oberfläche der Nanopartikel [8] oder die gezielte Herstellung bestimmter Verteilungen [10]. Es wird wahrscheinlich nicht möglich sein, alle Energiespeichereigenschaften gleichzeitig zu optimieren, so dass immer ein Kompromiss erforderlich sein wird. So berichteten Li *et al.* über ein Nanokomposit auf Basis eines vernetzten Polymers, welches Nanoblätter aus Bornitrid enthält und eine ausgezeichnete Temperaturstabilität bis zu 250 °C aufweist [11]. Solche Optimierungen sind nur möglich, wenn die physikalischen Vorgänge in den Nanokompositen, wie z.B. die Wechselwirkung zwischen den Komponenten, die räumliche Verteilung der Nanopartikel oder auch die dielektrischen Eigenschaften des Matrixmaterials, verstanden werden.

Zur Untersuchung der Energiespeichereigenschaften bei hohen elektrischen Feldern wird im Allgemeinen auf die Messung der unipolaren $D(E)$ -Kennlinien zurückgegriffen [5]. Mit entsprechender Analyse werden so die sogenannte entladene Energiedichte und eine Effizienz ermittelt [6], wobei die Effizienz als ein Maß für den Verlust verwendet wird^a. Diese Größen werden verwendet, um die Eignung für eine Energiespeicheranwendung zu bewerten und um verschiedene Dielektrika miteinander zu vergleichen [10, 12–14]. Zusätzlich zu den Polarisationsmechanismen werden die $D(E)$ -Charakteristika auch durch ferroelektrisches Schalten und den elektrischen Transport durch das Dielektrikum beeinflusst [15, 16]. Eine elektrische Leitfähigkeit lässt sich nicht ohne weiteres aus den Kennlinien kompensieren [17] und führt bei einem Ferroelektrikum (FE) zur Fehlinterpretationen des Koerzitivfeldes und der Remanenz [18], sofern sie nicht berücksichtigt wird. Wie die elektrische Leitfähigkeit die entladene Energiedichte und die Effizienz beeinflusst, ist nicht klar und wird in der Literatur, wenn überhaupt, nur qualitativ diskutiert.

In der vorliegenden Dissertation wird das ferroelektrische Copolymer Polyvinylidenfluorid-*co*-Hexafluorpropylen (P(VDF-HFP)), welches ein vielversprechendes Matrixmaterial für Nanokompositkondensatoren ist, hinsichtlich der Verlustmechanismen und des Selbstentladungsverhaltens bei hohen elektrischen Feldern untersucht. Hierbei liegt ein Schwerpunkt auf dem Einfluss eines Leckstroms auf die Analyse der $D(E)$ -Messung in Bezug auf die kapazitive Energiespeicherung. Es soll eine Grundlage für die Untersuchung von Verlustmechanismen während der Polarisation geschaffen werden, so dass gleichzeitig das Selbstentladungsverhalten indirekt über die Identifizierung verschiedener Verlustmechanismen analysiert werden kann. Darüber hinaus wird eine neue Methode zur direkten Messung der Selbstentladezeit vorgestellt, die darauf basiert, dass das Messgerät für eine wohl definierte Zeit im Experi-

^aDie analogen Größen zur Beschreibung des dielektrischen Verhaltens bei kleinen Feldern sind die Permittivität und der Verlustwinkel.

ment „blind“ ist, weil die Probe zu dieser Zeit nicht mit dem Messkreis verbunden ist. Zunächst werden in Kap. 2 die notwendigen Grundlagen der elektrischen und dielektrischen Mechanismen sowie deren Einfluss auf die kapazitive Energiespeicherung beschrieben. Zu diesem Zweck wird der Einfluss eines Leckstroms auf die $D(E)$ -Kurven samt Analyse der Energiespeichereigenschaften anhand eines einfachen Ersatzschaltbildes quantitativ diskutiert, das die Grundlage für die Auswertung bildet und in dieser konsolidierten Form noch nicht existiert. In Kap. 3 werden die Probenpräparation und die Untersuchungsmethoden vorgestellt, wobei die $D(E)$ -Messung ausführlicher beschrieben wird, da dieser Aufbau nicht kommerziell ist und für die Charakterisierung der Energiespeichereigenschaften im Rahmen dieser Arbeit angepasst wurde.

Das Ergebniskapitel 4 ist in drei Teile gegliedert. Zunächst wird die Struktur der Polymer-schicht in knapper Form in Kap. 4.1 analysiert. Das Kap. 4.2 beinhaltet das dielektrische Verhalten bei kleinen elektrischen Feldern im Zeit- und Frequenzbereich, die Ferroelektrizität und den Durchschlag. In Kap. 4.3 werden die Verlustmechanismen und das Selbstentladungsverhalten bei hohen Feldern mit den neuen Methoden untersucht. Darüber hinaus werden Anwendungsbeispiele für die Analyse-methode der $D(E)$ -Messungen vorgestellt, bei denen die Nichtbeachtung des Leckstroms zu einer Fehlinterpretation der Energiespeichereigenschaften führt. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse in Kap. 5 zusammengefasst.

2. GRUNDLAGEN

„... a mind needs books as a sword needs a whetstone, if it is to keep its edge.“

– George R.R. Martin, A Game of Thrones

2.1. Dielektrika

Alle Materialien können bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit in Isolatoren, Halbleiter und Leiter eingeteilt werden. Entscheidend für die Einteilung ist das zugehörige Energiebandschema samt Besetzung der verschiedenen Energiebänder. Halbleiter und Isolatoren besitzen beide eine Bandlücke. Innerhalb der Bandlücke existieren keine Besetzungszustände für Elektronen, was aus der quantenmechanischen Beschreibung von Elektronen im periodischen Potential resultiert [19]. Direkt unterhalb der Bandlücke befindet sich das Valenzband (VB), welches voll besetzt ist. Das nächsthöhere Energieband heißt Leitungsband (LB) und ist unbesetzt. Demnach befindet sich das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke. Isolatoren besitzen eine größere Bandlücke als Halbleiter, wobei der Übergang zwischen beiden fließend ist [20]. Im Allgemeinen zählen Materialien mit Bandlücken größer als 5 eV zu den Isolatoren [21]. Dielektrika verfügen über eine geringe Dichte freier Ladungsträger, weswegen sie den Isolatoren zugeordnet werden. Bei der Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld fließt demnach kein Strom, sondern es kommt zur Polarisierung des Dielektrikums, wobei gebundene Ladungsträger aus der Ruhelage verschoben werden. Zum einen werden elektrische Dipole entlang des Feldes induziert, welche ohne elektrisches Feld nicht existent sind. Zum anderen werden bestehende Dipole versucht auszurichten.

2.1.1. Polarisierung und Permittivität

2.1.1.1. Mechanismen der Polarisierung

Mikroskopisch betrachtet entspricht die Polarisierung \mathbf{P} der Summe aller N Dipolmomente \mathbf{p}_i pro Volumen V , wie in Gleichung (2.1.1) angegeben. Folglich bedeutet das Fehlen einer Polarisierung nicht zwangsweise die Abwesenheit von Dipolen, weil sich permanente Dipole makroskopisch kompensieren können.

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \quad (2.1.1)$$

Die einzelnen Dipolmomente lassen sich über den Abstand $|\mathbf{a}|$ der Ladungsschwerpunkte mit den Ladungen $\pm q$ nach Gl. (2.1.2) definieren.

$$\mathbf{p}_i = q \cdot \mathbf{a}_i \quad (2.1.2)$$

Im Falle der elektronischen Polarisierung entspricht q der Kernladungszahl multipliziert mit der Elementarladung, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Die negativ geladene Atomhülle und der

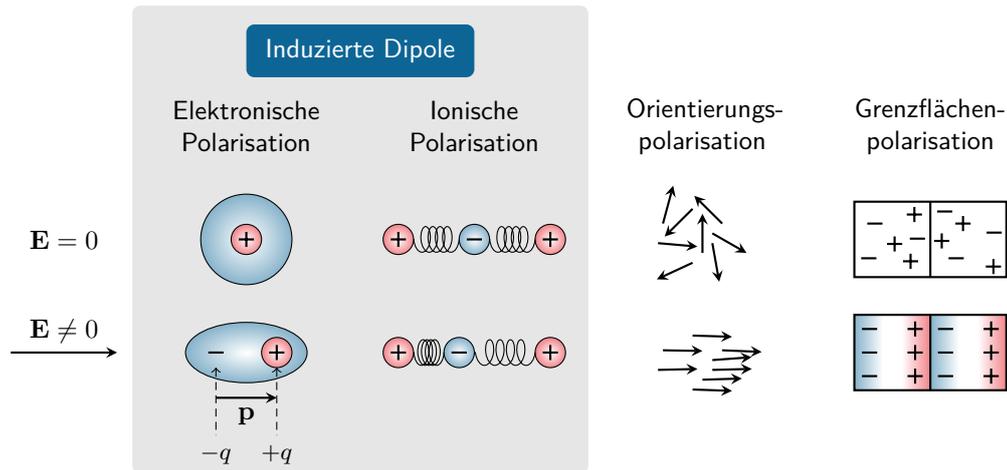


Abbildung 2.1.: Grundlegende Mechanismen der Polarisation.

positiv geladene Atomkerne werden durch ein äußeres elektrisches Feld \mathbf{E} , welches im Folgenden lediglich als Feld bezeichnet wird, aus der Ruhelage verschoben. Ein Dipolmoment entsteht, welches parallel zum Feld ist. Entgegen der äußeren Feldkraft wirkt die rücktreibende Coulomb-Kraft zwischen den verschobenen Ladungen, sodass der Abstand vom Feld abhängig ist. Eine elektrostatische Abschätzung liefert einen linearen Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Feld

$$\mathbf{p}_{\text{El}} = 3\epsilon_0 V_{\text{Atom}} \mathbf{E} \quad (2.1.3)$$

mit atomarem Volumen V_{Atom} und Permittivität des Vakuums^a ϵ_0 [22]. Streng genommen gilt Gl. (2.1.3) lediglich für lokale Felder am Ort des Dipols, welche durch benachbarte Dipolfelder verschieden vom äußeren Feld sein können. In Flüssigkeiten und Gasen können die Wechselwirkungen vernachlässigt werden, sodass mittels Gleichungen (2.1.1) und (2.1.3) die resultierende elektronische Polarisation

$$\mathbf{P}_{\text{El}} = \frac{N}{V} \cdot 3\epsilon_0 V_{\text{Atom}} \mathbf{E} \quad (2.1.4)$$

folgt. Demzufolge können Materialien, welche aus Atomen mit großen Durchmessern bestehen und eine hohe Dipoldichte N/V besitzen, eine große Polarisation aufweisen. Aufgrund der hohen Dipoldichte in dielektrischen Festkörpern, entspricht das lokale Feld im Allgemeinen nicht dem äußeren Feld. Jedoch wird für dielektrische Festkörper ebenso ein linearer Zusammenhang zwischen elektronischer Polarisation und Feld gefunden [19]. Da alle Materialien aus Atomen bestehen, tritt die elektronische Polarisation in jedem Dielektrikum auf. Neben der elektronischen existieren noch drei weitere Polarisationsarten, welche im Anschluss diskutiert werden.

Die ionische Polarisation ist ähnlich der elektronischen Polarisation und zählt ebenso zu den induzierten Polarisationsmechanismen. Ionen werden innerhalb des Gitters aufgrund eines äußeren Feldes verschoben, sodass Dipole entstehen. Angesichts der geringen thermischen Expansion des Gitters ist der Einfluss der Temperatur, wie auch bei der elektronischen Polarisation, zu vernachlässigen.

^a $\epsilon_0 = 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ wird auch elektrische Feldkonstante genannt.

Die Orientierungspolarisation beschreibt die Ausrichtung permanenter Dipole. Bei Raumtemperatur, ohne elektrisches Feld, sind alle Dipolmomente statistisch verteilt, sodass die Polarisation nahezu null ist. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird eine Vorzugsrichtung geschaffen, welche vor allem durch die thermische Bewegung gestört wird. Aus diesem Grund ist die Orientierungspolarisation stark temperaturabhängig. In realen Festkörpern existieren ebenso unbewegliche Dipole, welche nicht frei rotieren können, sodass nur bewegliche Dipole einen Beitrag zur Orientierungspolarisation beisteuern.

Abschließend beschreibt die Grenzflächenpolarisation, auch Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation genannt, die Bewegung freier Ladungsträger innerhalb eines Materials, welche sich ohne äußeres Feld neutralisieren. Bei angelegtem Feld driften die freien Ladungsträger, bis sie durch innere Grenzflächen oder an den Elektroden gestoppt werden. Die Größenordnungen der Strecken können im mesoskopischen oder makroskopischen Bereich liegen [23]. Die Grenzflächenpolarisation tritt besonders bei inhomogenen Stoffen, wie Suspensionen, Kolloiden, biologischen Materialien, Keramiken und kristallinen Polymeren auf.

2.1.1.2. Elektrostatische Betrachtung

Makroskopisch lässt sich der Mechanismus der Polarisation am einfachsten anhand eines Plattenkondensators quantitativ beschreiben. Nach Anlegen eines Feldes \mathbf{E} befinden sich mehr freie Ladungsträger Q auf den leitenden Elektroden, sofern sich ein Dielektrikum dazwischen befindet. Der Grund hierfür ist ein Gegenfeld, welches durch die Polarisation des Materials (siehe Abb. 2.2(a)) hervorgerufen wird. Bei konstantem äußerem Feld muss das Gegenfeld durch zusätzliche freie Ladungsträger auf den Elektroden kompensiert werden. Die dielektrische Verschiebung^b \mathbf{D} , hiernach auch lediglich Verschiebung genannt, setzt sich nach Gl. (2.1.5) aus dem Vakuumanteil und der Polarisation des Materials zusammen.

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.1.5)$$

Der Betrag der Verschiebung entspricht der freien Flächenladungsdichte

$$|\mathbf{D}| = \frac{Q}{A}, \quad (2.1.6)$$

wobei A die Elektrodenfläche ist. Durch Betrachten der gestrichelten Box in Abb. 2.2(a) wird deutlich, dass die Polarisation eine zusätzliche Oberflächenladung auf den Elektroden erzeugt. Innerhalb der Box kompensieren sich die Ladungen und am Rand entsteht eine dünne Schicht aus negativen Ladungen (bzw. positiven Ladungen dem gegenüber). Diese beiden unterschiedlich geladenen Schichten erzeugen das Gegenfeld der Polarisation. Die Polarisation selbst ist direkt proportional zum Feld, wie im vorigen Abschnitt motiviert, mit

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\mathbf{E}, \quad (2.1.7)$$

wobei die dimensionslose Zahl ε_r relative Permittivität heißt und im Allgemeinen abhängig von Material, Temperatur und Frequenz ist. Demzufolge zeigt das induzierte Dipolmoment von negativer zu positiver Ladung. Nach Gl. (2.1.5) und (2.1.7) ist die Verschiebung

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (2.1.8)$$

^bAlternative Bezeichnungen sind elektrische Flussdichte oder Verschiebungsdichte.

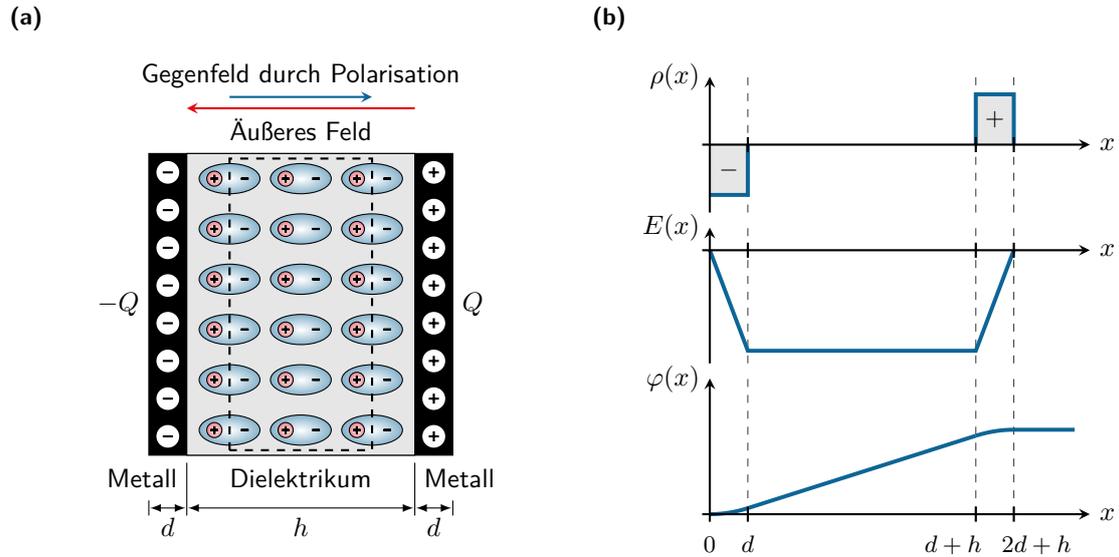


Abbildung 2.2.: Elektronische Polarisation am Beispiel eines Plattenkondensators. (a) Schematische Darstellung. (b) Ortsabhängigkeit von Ladungsdichte $\rho(x)$, elektrischem Feld $E(x)$ und elektrischem Potential $\varphi(x)$.

ebenso linear zum angelegten Feld. Alle Dielektrika, welche Gl. (2.1.8) genügen, werden lineare Dielektrika (LD) genannt. Bei Materialien mit hoher relativer Permittivität stimmen Verschiebung und Polarisation in guter Näherung überein, weil der Vakuumanteil vernachlässigt werden kann. Solche Dielektrika werden auch High-k-Dielektrika^c genannt. Die Feldverteilung kann mithilfe der Überlegungen zu Abb. 2.2(a) und den Maxwell-Gleichungen hergeleitet werden. Die Maxwell-Gl. (2.1.9) stellt einen Zusammenhang zwischen Ladungsdichte ρ und Verschiebung her. Das Zeichen ∇ ist der Nabla-Operator und das Skalarprodukt aus Nabla und Vektorfeld heißt Divergenz. Durch Einsetzen von Gl. (2.1.8) in die Maxwell-Gl. (2.1.9) folgt ein Ausdruck für die Divergenz des Feldes, wie in Gl. (2.1.10) angegeben.

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.1.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.1.10)$$

Das elektrische Potential φ ist mit dem elektrischen Feld über die Ableitung

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi \quad (2.1.11)$$

verbunden. Durch Einsetzen von Gl. (2.1.11) in (2.1.10) folgt die Poisson-Gleichung (2.1.12), welche das elektrische Potential mit der Ladungsdichte in Bezug bringt. Der Operator Δ ist der Laplace-Operator. Für den eindimensionalen Fall ergibt sich Gl. (2.1.13).

$$\nabla \cdot \nabla\varphi = \Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.1.12)$$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.1.13)$$

^ck entspricht dem griechischen Buchstaben κ , welcher im englischsprachigen Raum für ε_r genutzt wird.

Die eindimensionale Poisson-Gleichung ermöglicht die Berechnung von elektrischem Potential und Feldverlauf bei bekannter räumlicher Ladungsverteilung in einem Dielektrikum. Diese physikalischen Größen werden im Folgenden berechnet. Der Verlauf der Ladungsdichte ist in Abb. 2.2(b) oben dargestellt. Er lässt sich schreiben als

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ -\rho_0 & 0 \leq x < d \\ 0 & d \leq x < d+h \\ \rho_0 & d+h \leq x < 2d+h \\ 0 & 2d+h \leq x \end{cases} . \quad (2.1.14)$$

Die Ladungsträger sind innerhalb einer Gitterzelle auf der Oberfläche der Elektroden mit der konstanten Ladungsdichte ρ_0 verteilt. Die Dicke der Ladungsschicht wird mit d und die Fläche der Elektrode mit A bezeichnet. Die Integration über eine Elektrode ergibt die Gesamtladung Q , sodass eine Beziehung zwischen ρ_0 und Q gefunden werden kann wie in Gl. (2.1.15) angegeben.

$$Q = \iiint_{V_{\text{Elektrode}}} \rho(V) dV = \rho_0 \iiint_{V_{\text{Elektrode}}} dV = \rho_0 A d \quad (2.1.15)$$

Innerhalb des Dielektrikums ist das Feld nach Gl. (2.1.16) konstant und zeigt von der positiven zur negativen Elektrode. Infolgedessen steigt das elektrische Potential linear innerhalb des Dielektrikums.

$$E(x) = -\frac{\rho_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \begin{cases} x & 0 \leq x < d \\ d & d \leq x < d+h \\ 2d+h-x & d+h \leq x < 2d+h \end{cases} \quad (2.1.16)$$

$$\varphi(x) = \frac{\rho_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \begin{cases} x^2 & 0 \leq x < d \\ d(2x-d) & d \leq x < d+h \\ -(2d(d+h-2x) + (h-x)^2) & d+h \leq x < 2d+h \\ 2d(d+h) & 2d+h \leq x \end{cases} \quad (2.1.17)$$

Die elektrische Spannung U am Kondensator entspricht der Differenz der elektrischen Potentiale an den Rändern der Elektroden. Mit Hilfe des berechneten Potentials aus Gl. (2.1.17) und Gl. (2.1.15) lässt sich die Spannung berechnen:

$$U = \lim_{d \rightarrow 0} \varphi(x = 2d+h) \quad (2.1.18)$$

$$= \lim_{d \rightarrow 0} \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} (d+h) \quad (2.1.19)$$

$$= \frac{Qh}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} . \quad (2.1.20)$$

Das Verhältnis aus Ladung und Spannung heißt Kapazität C und ist nach Gl. (2.1.20)

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{h} . \quad (2.1.21)$$

Die Kapazität wird durch die Geometrie des Dielektrikums und dessen Permittivität bestimmt. Bei bekannter Probengeometrie lässt sich die Bestimmung der Permittivität auf eine Kapazitätsmessung zurückführen. Abschließend folgt unmittelbar aus Gl. (2.1.16) und (2.1.20) eine Beziehung zwischen konstantem Feld innerhalb des Dielektrikums und anliegender Spannung

$$E = \frac{\rho_0 d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{U}{h}. \quad (2.1.22)$$

2.1.1.3. Dynamische Prozesse

Alle Polarisationsmechanismen verschieben Ladungsträger aus der Ruhelage unter Einfluss eines Feldes. Folglich werden Teilchen mit einer Masse beschleunigt und abgebremst. Diese Ausrichtung benötigt Zeit. Ist die Periodendauer des äußeren Wechselfeldes viel größer als diese Zeit, können sich alle Ladungsträger ausrichten und die elektrostatische Betrachtung trifft im Wesentlichen zu. Dahingegen können einige Teilchen dem Feld bei sehr kleinen Periodendauern, das heißt sehr großen Frequenzen, nicht mehr folgen, sodass der zugehörige Polarisationsmechanismus unterdrückt wird. Folglich unterliegen alle Polarisationsmechanismen, und damit auch die zugehörige Permittivität, einer Frequenzabhängigkeit. Aufgrund der teils starken Unterschiede zwischen den einzelnen Mechanismen, in Hinblick auf involvierte Teilchen, Rückstellkräfte und räumliche Ausdehnung, können die dynamischen Prozesse ebenso unterschiedlich sein. Die komplexe Permittivität

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i\varepsilon_r''(\omega). \quad (2.1.23)$$

beinhaltet all die vorangegangenen Überlegungen in quantitativer Art. Die komplexe Beschreibung resultiert aus einer Phasenverschiebung, oft Verlustwinkel δ genannt, zwischen elektrischem Feld und Verschiebung bei konstanter Kreisfrequenz ω . Der Realteil ε_r' beinhaltet den gleichphasigen Anteil der Verschiebung und entspricht somit der Polarisation des Materials. Der Imaginärteil ε_r'' beschreibt dagegen den um 90° phasenverschobenen Beitrag. Folglich ist der Imaginärteil, welcher den dielektrischen Verlust beschreibt, bei kleinem Verlustwinkel ebenso gering.

Der schematische Verlauf der komplexen Permittivität für ein Material, welches alle bereits diskutierten Polarisationsmechanismen enthält, ist in Abb. 2.3 dargestellt. Es wird deutlich, dass jeder Mechanismus seine eigene charakteristische Frequenz aufweist. Die absoluten Werte unterscheiden sich innerhalb der Literatur, weil die Übergänge von der Dipolart, Temperatur und Material abhängig sind. Der Verlauf ist stets ähnlich [5, 23–25].

Die elektronische Polarisation kann noch Feldern bis etwa 10^{15} Hz folgen. Darüber entspricht die relative Permittivität der Permittivität des Vakuums, welche gleich Eins ist. Die Coulomb-Kraft wirkt als rüctreibende Kraft zwischen Atomkern und Hülle, welche in guter Näherung direkt proportional zur Auslenkung ist. Formell entspricht dies der Differentialgleichung einer erzwungenen Schwingung, was das Phänomen der Resonanz bei der Eigenfrequenz des Systems beinhaltet. Die ionischen Gitterschwingen weisen ebenso eine Resonanzfrequenz bei rund 10^{12} Hz auf.

Die Unterdrückung der Orientierungspolarisation erfolgt innerhalb eines Bereiches von mHz bis GHz für polare Dipole in Polymeren bzw. in Flüssigkeiten wie Wasser [25]. Auf elektrische Dipole wirken keine rüctreibenden Kräfte im klassischen Sinne, sodass Resonanz ausbleibt. Die vollständige Ausrichtung aller Dipole entlang des Feldes wird durch die thermische Energie erschwert, welche eine Gleichverteilung aller Richtungen bevorzugt. Die Umorientierung

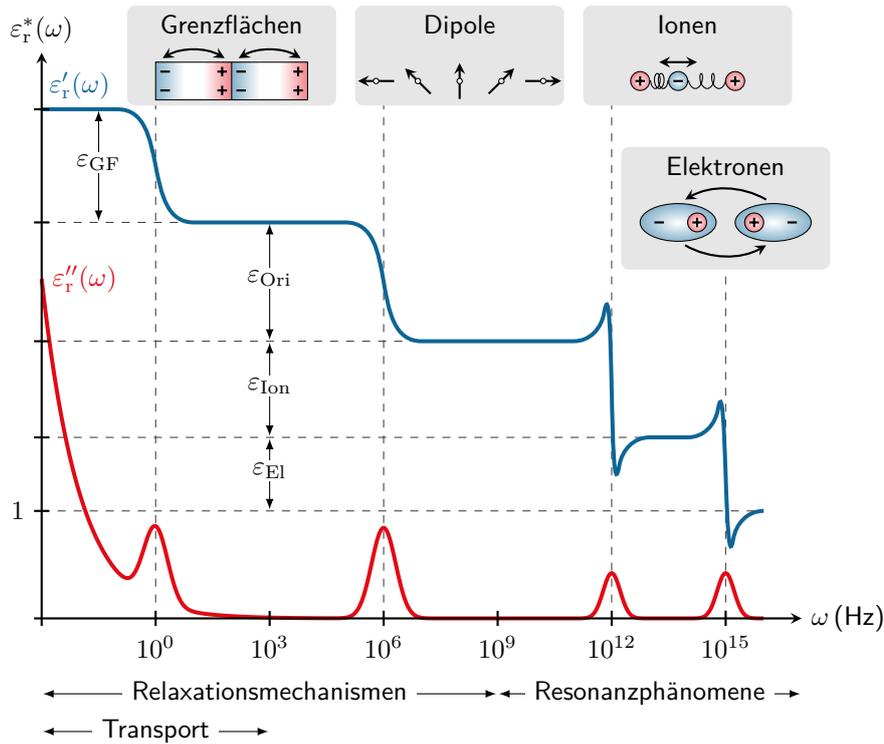


Abbildung 2.3.: Schematischer Frequenzverlauf der komplexen Permittivität für elektronische, ionische, Orientierungs- und Grenzflächenpolarisation mit den jeweiligen Permittivitäten ε_{El} , ε_{Ion} , ε_{Ori} und ε_{GF} .

benötigt Zeit, die sogenannte Relaxationszeit, und dieser Vorgang wird Relaxation genannt. Die Relaxationszeiten der Grenzflächenpolarisation können Sekunden bis Jahre betragen und sind unter anderem abhängig von der Driftgeschwindigkeit der freien Ladungsträger im Material [5].

Abschließend kann festgestellt werden, dass das Spektrum grob in Relaxationsmechanismen bei niedrigen Frequenzen und Resonanzphänomene bei hohen Frequenzen eingeteilt werden kann. Bei tiefen Frequenzen ist die elektrostatische Betrachtung ausreichend und die Permittivität am größten, weil alle Mechanismen beitragen. Des Weiteren verzeichnet der Imaginärteil ε''_r einen zusätzlichen Anstieg, weil Dielektrika keine perfekten Isolatoren sind und eine elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die zugehörige Ladung ist um 90° phasenverschoben in Bezug auf die Verschiebung, sodass ε''_r anwächst. Dieses Verhalten wird in Kap. 2.3.2 näher erläutert. In vorliegender Arbeit liegt der Fokus auf den Relaxationsmechanismen und nicht auf den Resonanzphänomenen, weswegen im Folgenden die dielektrische Relaxation im Zeit- und Frequenzbereich (auch Spektralbereich) detaillierter erklärt wird.

2.1.2. Relaxationsmechanismen

Die Laplace-Transformation stellt die Verbindung zwischen Frequenz- und Zeitbereich her. In der Vergangenheit sind oft Modelle in beiden Bereichen empirisch entwickelt worden, welche teils nicht einfach transformiert werden können. Im Zeitbereich wird die Polarisation vorwiegend bei konstantem Feld untersucht. Die Polarisation ist mit einem elektrischen Strom verbunden, sodass die Zeitabhängigkeit des Stromes Aufschluss über die vorliegenden

Relaxationsmechanismen gibt. Der Verschiebungsstrom berechnet sich mittels Gl. (2.1.5) zu

$$j(t) = \dot{D}(t) = \varepsilon_0 \dot{E}(t) + \dot{P}(t) . \quad (2.1.24)$$

Dieser Strom ist stets eine abklingende Funktion, weil am Ende ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Für High-k-Dielektrika entspricht der Verschiebungsstrom im Wesentlichen der Änderung der Polarisation, sodass die Änderung des elektrischen Feldes im Dielektrikum vernachlässigt werden kann. Im Allgemeinen ist die Betrachtung von Aufladung (Spannung wird angelegt und Ladungen werden verschoben) und Entladung (Spannung wird entfernt und Ladungen kehren in die Ausgangslage zurück) äquivalent. Die Relaxationsfunktion (auch Korrelationsfunktion [23])

$$\phi(t) = \frac{P(t)}{P(0)} \quad (2.1.25)$$

beschreibt die normierte Polarisation. Durch Einsetzen von Gl. (2.1.25) in (2.1.24) folgt für den Polarisationsstrom eines High-k-Dielektrikums

$$j(t) = P(0) \frac{d\phi(t)}{dt} . \quad (2.1.26)$$

Demnach lässt sich aus dem Abklingverhalten des Stromes das Frequenzverhalten der komplexen Permittivität nach Gl. (2.1.27) berechnen [26, 27]. ε_∞ entspricht der relaxierten Permittivität und ε_s der statischen Permittivität. Folglich geht die linke Seite in Gl. (2.1.27) gegen Null für hohe Frequenzen, weil die komplexe Permittivität gegen ε_∞ strebt, und gegen Eins für niedrige Frequenzen, weil die Permittivität ε_s beträgt. Die rechte Seite ist die Laplace-Transformation \mathcal{L} der ersten Ableitung der Relaxationsfunktion mit dem komplexen Parameter $i\omega$. Dies entspricht einer einseitigen Fourier-Transformation. Die inverse Laplace-Transformation überführt den Frequenzbereich in den Zeitbereich.

$$\frac{\varepsilon_r^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \mathcal{L} \left\{ -\frac{d\phi(t)}{dt} \right\} (i\omega) = - \int_0^\infty \frac{d\phi(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt \quad (2.1.27)$$

2.1.2.1. Debye-Relaxation

Anfang des 20. Jahrhunderts beschrieb P. Debye das Verhalten elektrischer Dipole im elektrischen Feld. Er traf die Annahme, dass die Moleküle kugelförmig und die Dipole unabhängig sind [28, 29]. Des Weiteren existiert lediglich eine Relaxationszeit. Demzufolge ist die Änderung der Polarisation

$$\dot{P}(t) = -\frac{1}{\tau} P(t) \quad (2.1.28)$$

abhängig von der momentanen Polarisation und der Relaxationszeit τ . Die Lösung der Differentialgleichung (2.1.28) ist gegeben durch

$$\phi_{\text{Debye}}(t) = \frac{P(t)}{P(0)} = e^{-t/\tau} , \quad (2.1.29)$$

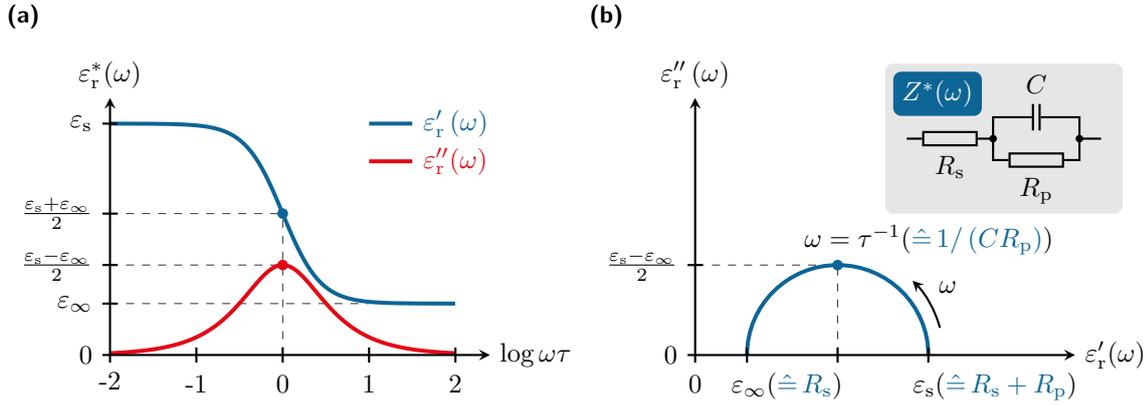


Abbildung 2.4.: Debye-Relaxation im Spektralbereich. (a) Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität in Abhängigkeit von der Frequenz. (b) Ortskurve der komplexen Permittivität.

wobei $\phi_{\text{Debye}}(t)$ die Relaxationsfunktion der Debye-Theorie ist. Mittels Gl. (2.1.27) folgt die komplexe Permittivität als Laplace-Transformierte der Exponentialfunktion

$$\frac{\epsilon_r^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{\tau} \mathcal{L} \left\{ e^{-t/\tau} \right\} (i\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.1.30)$$

Durch Umstellen von Gl. (2.1.30) können Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität, welche in Abb. 2.4(a) dargestellt sind, geschrieben werden als

$$\epsilon_r^*(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} + \epsilon_\infty - i \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.1.31)$$

Der Realteil zeigt den bereits qualitativ diskutierten Verlauf eines Relaxationsprozesses und fällt mit steigender Frequenz von ϵ_s auf die ϵ_∞ ab. Ebenso wird im Verlauf von ϵ_r'' der auftretende dielektrische Verlust deutlich. Der einfach-logarithmische Kurvenverlauf ist symmetrisch gegenüber dem Maximum bei $\omega\tau = 1$. Die Höhe des Maximums hängt von der Abschwächung des Realteils ab. Folglich weisen Polarisationsmechanismen mit hoher Permittivität einen ebenso hohen dielektrischen Verlust im Wechselfeld bei der Relaxation auf. Als Alternative kann die Darstellung als Ortskurve erfolgen, auch Nyquist-Diagramm genannt. Gleichung (2.1.31) erfüllt die Kreisgleichung

$$\left(\epsilon_r' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon_r''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2, \quad (2.1.32)$$

sodass die Ortskurve der komplexen Permittivität einen perfekten Halbkreis mit dem Radius $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ aufweist, wie in Abb. 2.4(b) gezeigt. Diese Darstellung hat den Vorteil, dass Relaxationsmechanismen und mögliche Abweichungen von der Debye-Theorie schnell ersichtlich werden. Nachteilig ist das Fehlen der expliziten Frequenzabhängigkeit, weswegen häufig beide Darstellungen verwendet werden.

Die komplexe Wechselstromimpedanz, der in Abb. 2.4(b) dargestellten Schaltung,

$$Z^*(\omega) = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C)^2} + R_s - i \frac{\omega R_p^2 C}{1 + (\omega R_p C)^2} \quad (2.1.33)$$

folgt der gleichen mathematischen Beschreibung wie die der komplexen Permittivität aus Gl. (2.1.31). Die analogen Größen sind in blau vermerkt. Aus diesem Grund werden häufig Ersatzschaltbilder aus idealen Bauteilen verwendet, um Relaxationsmechanismen zu beschreiben.

2.1.2.2. Abweichung von der Debye-Theorie

Die Debye-Theorie für dielektrische Relaxation beschreibt eine sehr idealisierte Annahme, welche im Allgemeinen auf Festkörper nicht zutrifft. Aus diesem Grund bestätigen nur sehr wenige Materialien die Debye-Theorie mit lediglich einer Relaxationszeit.

Die gestreckte Exponentialfunktion nach Gl. (2.1.34) mit dem Parameter $0 < m \leq 1$ wurde bereits 1854 von R. Kohlrausch eingeführt, um den Ladungsverlust auf einer Leidener Flasche zu beschreiben [30]. Der Ladungsverlust ist mit der Relaxation der Polarisation verbunden. 1970 entdeckten G. Williams und D. C. Watts die gleiche Abhängigkeit in der α -Relaxation^d von Polyethylacrylat bei 10,3 °C [27], deswegen wird Gl. (2.1.34) auch Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion genannt.

$$\phi_{\text{KWW}}(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^m\right) \quad (2.1.34)$$

Im Jahr 1889 beobachtete J. Curie, sowie E. R. von Schweidler im Jahr 1907, Relaxationsströme der Form

$$j_{\text{CVS}}(t) = j_0 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-n} \quad (2.1.35)$$

mit dem Exponenten $0 < n \leq 1$, sowie den Parametern j_0 und t_0 [31]. Die Potenzfunktion (2.1.35) wird Curie-von Schweidler-Gesetz oder auch universelles Gesetz der dielektrischen Relaxation genannt [29]. Es beschreibt Relaxationsströme von ungeordneten und amorphen Materialien im Allgemeinen [25] und das Verhalten vieler Polymere (z.B. Polystyrol, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat) unterhalb der Glas temperatur im Speziellen [32]. Es kann zum einen interpretiert werden als eine gewichtete Summe unendlich vieler Debye-Relaxationen [25]. Zum anderen wurden folgende Mechanismen als Ursache in der Literatur diskutiert: Dipol-Relaxation, Tunneln in leere Elektronenfallen, Ladungsträgerinjektion mit resultierenden Raumladungseffekten, Hopping und Elektrodenpolarisation [32]. Mittels Laplace-Transformierter des Curie-von Schweidler-Gesetzes (2.1.35) folgt für die komplexe Permittivität

$$\varepsilon_{\text{r,CvS}}^*(\omega) \propto \frac{1}{(i\omega)^{1-n}} . \quad (2.1.36)$$

Der Realteil zeigt in der doppelt-logarithmischen Darstellung eine Gerade mit dem Anstieg $(n - 1)$, welcher stets negativ ist. Der zugehörige Tangens des Verlustwinkels δ ist frequenzunabhängig und beträgt

$$\tan \delta_{\text{CVS}} = \frac{\varepsilon_{\text{r,CvS}}''}{\varepsilon_{\text{r,CvS}}'} = \cot\left(\frac{n \cdot \pi}{2}\right) . \quad (2.1.37)$$

^dDie α -Relaxation beschreibt den dynamischen Glasübergang [23].

Ein weiterer phänomenologischer Ansatz besteht aus der Multiplikation beider bereits beschriebener Prozesse, um Kurz- und Langzeitverhalten verschieden zu modellieren [26]. Mittels Gl. (2.1.34), (2.1.35) und (2.1.26) folgt die resultierende Relaxationsfunktion

$$\phi_{\text{CvS}}(t) \cdot \phi_{\text{KWW}}(t) \propto t^{1-n} \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^m\right). \quad (2.1.38)$$

Eine empirische Verallgemeinerung der spektralen Darstellung der Debye-Relaxation aus (2.1.30) stellt die Havriliak-Negami-Relaxation in Gl. (2.1.39) dar [33]. Die zusätzlichen Parameter α und β liegen zwischen 0 und 1. Sie resultiert aus der Beschreibung verzerrter Kreise in der Ortskurve der komplexen Permittivität von der α -Relaxation in verschiedenen Polymeren.

$$\varepsilon_{\text{r,HN}}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\text{s}} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (2.1.39)$$

Die Havriliak-Negami-Gleichung beinhaltet die Debye-Relaxation als Spezialfall für $\alpha = 0$ und $\beta = 1$. Des Weiteren sind Cole-Cole-Relaxation für $\beta = 1$ und Cole-Davidson-Relaxation für $\alpha = 0$ enthalten, welche bereits vorher gefunden wurden [28]. Die Cole-Cole-Gleichung ähnelt sehr stark der abgeleiteten Gl. (2.1.36) aus dem Curie-von Schweidler-Gesetz. Die Berechnung der inversen Laplace-Transformation der Cole-Cole-Gleichung ist jedoch analytisch nicht möglich.

2.1.3. Ferroelektrizität in P(VDF-HFP)

Das teilkristalline Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) besteht in Hinblick auf die Masse aus etwa 3% Wasserstoff (H), 38% Kohlenstoff (C) und 59% Fluor (F). Abbildung 2.5(a) zeigt unter anderem die Strukturformel der Monomereinheit VDF^e bestehend aus zwei Kohlenstoffatomen, welche jeweils über kovalente Bindungen mit zwei Wasserstoff- bzw. zwei Fluoratomen verbunden sind. Aufgrund dieser Bindungen entsteht im Monomer ein resultierendes Dipolmoment senkrecht zur Kettenachse, welche entlang der C-Atome verläuft. Unterschiedliche Kettenkonformationen führen zu unterschiedlichen kristallinen Phasen, namentlich α -, β -, γ - und δ -Phase. Detaillierte Beschreibungen zu den jeweiligen Einheitszellen können der Literatur entnommen werden [34, 35]. Durch Einbringen von Hexafluorpropen (HFP) in eine PVDF-Matrix entsteht das Copolymer Polyvinylidenfluorid-*co*-Hexafluorpropylen (P(VDF-HFP)). Dieses weist eine geringere Kristallinität als PVDF, welche im Bereich 50-70% liegt, aufgrund der voluminösen CF₃-Gruppen auf [8]. Für geringe Stoffmengenanteile <19% ist das Copolymer noch flexibel und teilkristallin, wohingegen es oberhalb zu einem amorphen Elastomer wird [36]. Im teilkristallinen Bereich kann das Copolymer Vorteile gegenüber dem reinen Polymer in Hinblick auf die dielektrische Energiespeicherung aufweisen, weil große kristalline Bereiche unterdrückt werden [37]. In vorliegender Arbeit wird P(VDF-HFP) mit einem HFP-Massenanteil von 6% untersucht, sodass ähnliche Strukturen wie in PVDF auftreten können. Die Kettenkonformationen von α - und β -PVDF sind repräsentativ für das ferroelektrische Verhalten in Abb. 2.5(a) dargestellt. Die α -Phase besitzt die Konformation TGTG' (trans-gauche-trans-gauche') und ist die einzige nicht ferroelektrische Phase, weil sich die Dipolmomente benachbarter Monomere gegenseitig aufheben. Dahingegen sind beim β -PVDF die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen um jeweils 180°

^eDer IUPAC-Name des Monomers lautet 1,1-Difluorethen.

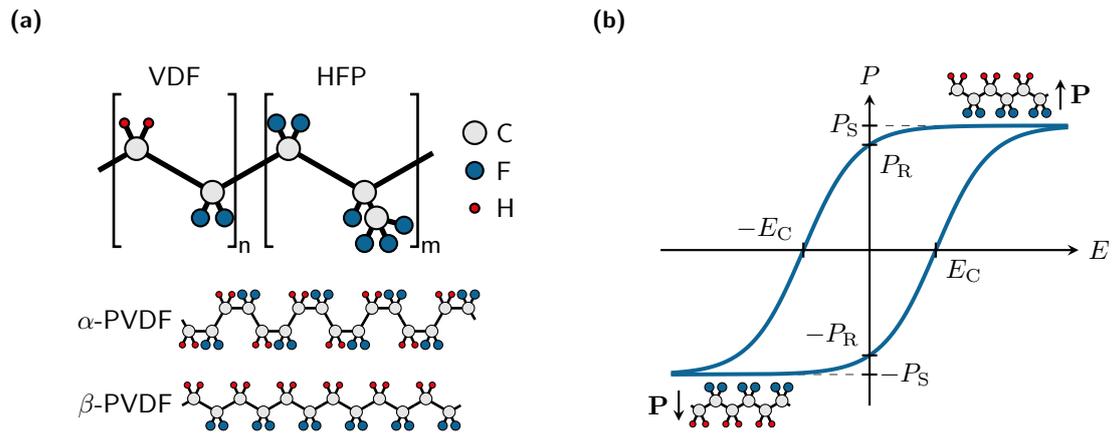


Abbildung 2.5.: (a) Schematische Strukturformel von P(VDF-HFP) mit den Kettenkonformationen von α - und β -PVDF. (b) Ferroelektrische Hysterese am Beispiel von β -PVDF.

gedreht (all-trans-Konformation), sodass hier das größte Dipolmoment aller Phasen auftritt [8]. Die Existenz der permanenten Dipole in einer Einheitszelle ermöglicht erst den Mechanismus der Ferroelektrizität.

Ein Ferroelektrikum (FE) bezeichnet ein Material mit permanentem Dipolmoment (Klasse der Pyroelektrika), wobei zusätzlich die Richtung der Dipole unterhalb einer kritischen Temperatur T_C (Curie-Temperatur) durch ein elektrisches Feld geändert werden kann. Die zugehörige Polarisation wird spontane Polarisation P_S genannt. Ferroelektrika zeigen im $P(E)$ -Diagramm eine ferroelektrische Hysterese (siehe Abb. 2.5(b)), welche ähnlich der Hysteresekurve ferromagnetischer Systeme ist. Deshalb werden teils die gleichen Begriffe verwendet. So existieren ebenso eine remanente Polarisation P_R (Remanenz) und ein Koerzitivfeld E_C , wobei eine detaillierte Erklärung dieser Größen in [15] zu finden ist. Spontane und remanente Polarisation können nicht direkt gemessen werden. Stattdessen wird die Eigenschaft des Umschaltens der Polarisation bei hinreichend großem Feld genutzt, sodass eine Polarisationsumkehr experimentell bestimmt werden kann. Anfang der 1990er Jahre nutzte R. Resta diese Beobachtung und stellte nicht mehr die spontane Polarisation als einen Gleichgewichtszustand im Kristall in den Fokus, sondern die Differenz der Polarisation bezüglich der zwei unterschiedlichen Zustände [38, 39]. Was einem Paradigmenwechsel in der Theorie gleichkam, entsprach jedoch dem bisherigen experimentellen Vorgehen.

2.2. Injektions- und Transportmechanismen

Dielektrische Phänomene werden häufig mit der Permittivität ϵ_r des Materials interpretiert. Analog kann die Beschreibung elektrischer Transporteigenschaften mittels der elektrischen Leitfähigkeit σ erfolgen. Es existieren keine perfekten Isolatoren, sodass auch reale Dielektrika eine geringe Leitfähigkeit aufweisen. Im Allgemeinen ist der Stromtransport bei geringen Feldern zu vernachlässigen, weil eine hohe Bandlücke eine geringe Anzahl freier Elektronen im Leitungsband bei Raumtemperatur hervorruft (bzw. Löcher im Valenzband). Diese Verallgemeinerung ist bei hohen elektrischen Feldstärken falsch, weil zusätzliche Leitfähigkeitsmechanismen auftreten können. Im Folgenden wird die Driftkomponente des elektronischen Stromtransports näher diskutiert. Diffusionsprozesse und Rekombination von Ladungsträgern werden nicht berücksichtigt. Des Weiteren weisen die untersuchten Proben in vorliegender Arbeit eine Metall-Isolator-Metall-Struktur (MIM) auf, weswegen der Fokus

auf solche Übergänge gerichtet ist. Die Leitfähigkeitsmechanismen können grob in Injektionsvorgänge an der sogenannten Schottky-Barriere und in Transportmechanismen innerhalb des Dielektrikums unterteilt werden. Die injizierten Ladungsträger in MIM-Kondensatoren sind Elektronen, wobei deren Injektion stark von den Eigenschaften des Metall-Isolator-Übergangs abhängig sind. Der Transport im Volumen beinhaltet intrinsische Leitungsmechanismen, welche lediglich marginal bis gar nicht vom Elektrodenmaterial abhängig sind. Zu den wichtigsten Kenngrößen zählen die Höhe Schottky-Barriere ϕ_B und die effektive Masse m^* der beteiligten Ladungsträger [21].

2.2.1. Metall-Isolator-Metall-Übergang

2.2.1.1. Bildung einer Schottky-Barriere

Die physikalischen Eigenschaften des Übergangs zwischen Metall und Isolator sind entscheidend für die Barrierenbildung an der Grenzfläche. Das zugehörige Bandschema ohne äußere Spannung in Abb. 2.6(a) ermöglicht eine qualitative Diskussion anhand der eingeführten energetischen Niveaus. Die Austrittsarbeit W_M für Elektronen im Metall entspricht der Differenz zwischen Fermi-Energie W_F und Vakuumenergie W_{Vak} . Der Isolator wird charakterisiert durch die Elektronenaffinität χ , welche dem Abstand zwischen Vakuumniveau und unterer Leitungsbandkante W_{LB} entspricht. Der Abstand zwischen W_{LB} und oberer Valenzbandkante W_{VB} entspricht der Bandlücke des Isolators. Die Fermi-Energie liegt etwa in der Mitte der Bandlücke aufgrund der Ähnlichkeit zwischen Isolator und intrinsischem Halbleiter [40]. Gemäß dem Schottky-Modell findet kein Ladungsaustausch an der Grenzfläche zwischen Metall und Isolator statt, sodass direkt aus der Differenz zwischen W_M und χ die Barrierenhöhe für Elektronen

$$\phi_B = W_M - \chi \quad (2.2.1)$$

folgt, wie auch in Abb. 2.6(a) dargestellt ist. Das Schottky-Modell ist eine stark vereinfachte Näherung für die Prozesse bei der Kontaktbildung zwischen Metall und Halbleiter. Entgegen der getroffenen Annahme existieren Grenzflächenzustände aufgrund eines Ladungsaustauschs, sodass anstelle des Fermi-Niveaus im Dielektrikum die Interpretation mittels

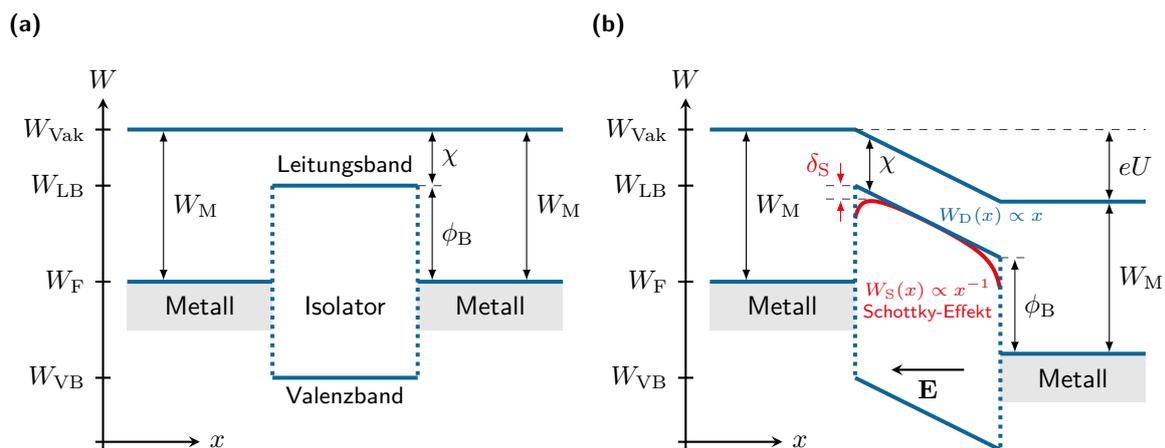


Abbildung 2.6.: Schematisches Banddiagramm des MIM-Überganges (a) ohne äußere Spannung und (b) unter Einfluss eines elektrischen Feldes.

Ladungsneutralitätsniveau geeigneter ist [41]. Für die qualitative Beschreibung der Leitfähigkeitsmechanismen ist das Schottky-Modell in dieser Arbeit ausreichend.

2.2.1.2. Schottky-Effekt

Das Bandschema unter Einfluss eines elektrischen Feldes ist in Abb. 2.6(b) dargestellt. Der Bandverlauf im Inneren des Dielektrikums entspricht im Wesentlichen dem linearen Verlauf des elektrischen Potentials aus Gl. (2.1.17). Der Anstieg ist proportional zum Betrag der elektrischen Feldstärke $E = |\mathbf{E}|$. Die angelegte Spannung U verschiebt die Besetzungszustände einer Metallelektrode und der Versatz entspricht dem Produkt aus Spannung und Elementarladung^f e . Dennoch können Elektronen aufgrund der Schottky-Barriere nicht ohne Weiteres durch den Isolator fließen.

Der Schottky-Effekt beschreibt die Reduzierung der Barriere um δ_S aufgrund eines elektrischen Feldes. Der resultierende Verlauf ist rot dargestellt in Abb. 2.6(b). Ursächlich dafür ist das Spiegelpotential W_S im Isolator, welches daraus resultiert, dass sich ein Elektron im Abstand x von der Grenzfläche befindet. Dies induziert eine positive Spiegelladung im gleichen Abstand zur Grenzfläche im Metall. Das Elektron erfährt eine anziehende Kraft, welche Spiegelkraft heißt. Das Spiegelpotential ist in Gl. (2.2.2) angegeben und resultiert aus der Arbeit, welche notwendig ist, um das Elektron aus unendlich weiter Entfernung an die Position x zu bringen.

$$W_S = \int_{\infty}^x \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(2x')^2} dx' = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{x} \quad (2.2.2)$$

Das resultierende Potential $W(x)$ ergibt sich aus der Überlagerung von Spiegelpotential und linearem Verlauf W_D im Dielektrikum nach

$$W(x) = W_S + W_D \quad (2.2.3)$$

$$= -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{x} - eEx . \quad (2.2.4)$$

Das Maximum des resultierenden Potentials aus Gl. (2.2.4) entspricht der Reduzierung der Barrierenhöhe gegenüber dem einfachen Schottky-Modell. Die Reduzierung ist in Gl. (2.2.5) angegeben und direkt proportional zur Quadratwurzel des elektrischen Feldes. Folglich verringert sich die Höhe der Schottky-Barriere mit zunehmender Feldstärke.

$$\delta_S(E) = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (2.2.5)$$

2.2.2. Injektion an der Elektrode

Die Elektronen müssen die Schottky-Barriere überwinden, sodass eine Injektion von der Elektrode in das Dielektrikum stattfindet. Es existieren genau zwei Möglichkeiten für die Elektronen. Entweder werden sie thermisch angeregt, sodass sie die Barriere überqueren können. Oder sie tunneln durch die Barriere, was mithilfe der Quantenmechanik erklärbar ist. Alle Mechanismen sind in Abb. 2.7 dargestellt. Diese sind Schottky-Emission, Fowler-Nordheim-Tunneln, direktes Tunneln und thermische Feldemission. Thermisch aktivierte Prozesse werden mit dem Überbegriff Glühemission bezeichnet, wohingegen Injektionsprozesse aufgrund

^f $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

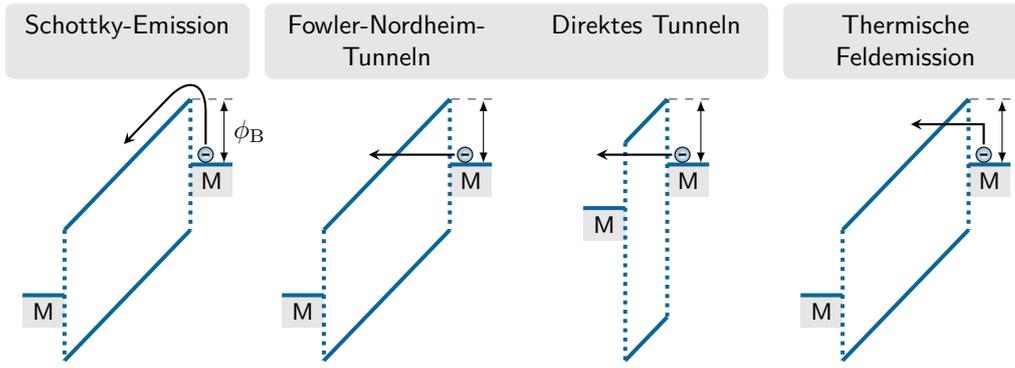


Abbildung 2.7.: Schematische Banddiagramme für Injektionsmechanismen an der Schottky-Barriere ohne Berücksichtigung des Schottky-Effekts.

elektrischer Felder als Feldemission bezeichnet werden.

Die Schottky-Emission (SE) beschreibt die Überwindung der Barriere aufgrund thermischer Energie und entspricht somit der Glühemission (auch Edison-Richardson-Effekt). Folglich wird diese Injektionsart bei hohen Temperaturen begünstigt und bei niedrigen Temperaturen unterdrückt. Die Schottky-Emission ist aber auch, aufgrund der Verringerung der Barriere nach Gl. (2.2.5), leicht feldabhängig. Für die Stromabhängigkeit folgt

$$j_{SE} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B - \delta_S(E)}{k_B T}\right) \quad (2.2.6)$$

mit effektiver Richardson-Konstante A^* , Boltzmann-Konstante^g k_B und Temperatur T [21, 42].

Klassisch betrachtet würden Elektronen an der Potentialbarriere reflektiert werden. Jedoch können sie unter einer bestimmten Wahrscheinlichkeit die Barriere durchqueren, was mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion eines Teilchens erklärbar ist. Dieser Prozess heißt Tunneln. Das Fowler-Nordheim-Tunneln (FN-Tunneln) charakterisiert den Tunnelprozess eines Elektrons in den Isolator durch eine dreieckförmige Potentialbarriere, welche aufgrund eines elektrischen Feldes vorliegen kann. Mit steigender Feldstärke wird der Potentialverlauf stärker verkippt, sodass die effektive Breite der Barriere abnimmt. Folglich wird das FN-Tunneln wahrscheinlicher und zählt somit zur Feldemission. Der resultierende Strom

$$j_{FN} = B_1 \frac{E^2}{\phi_B} \cdot \underbrace{\exp\left(-B_2 \frac{\phi_B^{3/2}}{E}\right)}_{= P} \quad (2.2.7)$$

setzt sich zusammen aus ankommendem Elektronenstrom und Tunnelwahrscheinlichkeit P [25]. Die Parameter B_1 und B_2 sind materialabhängig. Bei hinreichend dünnen Dielektrika besteht die Möglichkeit direkt durch das Dielektrikum von Metall zu Metall zu tunneln. Dieser Vorgang wird als direktes Tunneln bezeichnet. Bei Spannungen größer als ϕ_B/e ist das FN-Tunneln der dominante Prozess, weil die Potentialbarriere von einer trapezförmigen in eine dreieckige Form übergeht. Das direkte Tunneln ist zusätzlich von Materialparametern, wie ε_r [21] oder Polarisationszustand allgemein [43], abhängig.

^g $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$

Abschließend beschreibt die thermische Feldemission einen Prozess, wo Schottky-Emission und Fowler-Nordheim-Tunneln gleichzeitig auftreten. Thermisch angeregte Elektronen sehen eine geringere Barrierenbreite, sodass die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt.

2.2.3. Transport im Dielektrikum

Der Transport beschreibt die Drift der freien Ladungsträger im Volumen des Dielektrikums, welche von den elektrischen Eigenschaften des Dielektrikums bestimmt wird. Zu den wichtigsten Mechanismen zählen Poole-Frenkel-Emission, Hopping, raumladungsbegrenzter Strom (*space-charge-limited conduction*, SCLC) und die ohmsche Leitung, welche allesamt in Abb. 2.8 dargestellt sind. Neben diesen Mechanismen existieren im Allgemeinen noch die Ionenleitfähigkeit, sowie die Grenzflächenleitung (z.B. an ferroelektrischen Domänenwänden [44]).

Die Poole-Frenkel-Emission und der Hopping-Mechanismus sind die jeweiligen analogen Mechanismen zur Schottky-Emission und zum FN-Tunneln. Bei der Poole-Frenkel-Emission werden Elektronen aus Defekten/Fallen thermisch angeregt, um in die benachbarte Defektstelle zu gelangen. Folglich ist hier die Energiebarriere des Fallenzustandes, anstelle der Schottky-Barriere, von großer Relevanz. Der Hopping-Mechanismus beschreibt das Tunneln zwischen benachbarten Defektstellen.

Die ohmsche Leitung wird durch freie Elektronen im Leitungsband verursacht, welche thermisch aus dem Valenzband oder flachen Defekten angeregt wurden. Die Beziehung zwischen Strom und Spannung ist linear, wie in Gl. (2.2.8) angegeben. Dabei sind μ die Elektronenmobilität und n die Anzahl freier Elektronen im Leitungsband. Der Abstand zwischen Leitungsbandkante und Fermi-Energie entspricht in guter Näherung der halben Bandlücke des Isolators, sodass bei Raumtemperatur die Anzahl freier Elektronen sehr gering ist.

$$j_{\text{Ohm}} = \underbrace{en\mu}_{=\sigma} E \quad \text{mit} \quad n \propto \exp\left(-\frac{W_{\text{LB}} - W_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.2.8)$$

Abschließend beschreibt der SCLC-Mechanismus die Injektion von Ladungsträgern in Isolatoren und deren Drift innerhalb dieser. 1940 leiteten N. F. Mott und R. W. Gurney den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung her^h [47]. Der quadratische Zusammenhang

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{h^3} \quad (2.2.9)$$

folgt unter anderem aus Gl. (2.1.13) mit der Annahme, dass Fallenzustände und Diffusion vernachlässigt werden können und das elektrische Feld an der injizierenden Elektrode Null ist [48]. Der Ladungstransport kann jedoch durch Verunreinigungen und strukturelle Defekte beeinträchtigt werden, sodass der raumladungsbegrenzte Strom im Allgemeinen von der energetischen Verteilung der Fallenzustände abhängig ist. Für ein diskretes Fallen-Niveau W_{T} muss Gl. (2.2.9) lediglich durch einen zusätzlichen Faktor

$$\Theta = \frac{n_{\text{F}}}{n_{\text{F}} + n_{\text{T}}} \propto \exp\left(-\frac{W_{\text{LB}} - W_{\text{T}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.2.10)$$

korrigiert werden [49]. Θ entspricht dem Verhältnis aus freier Ladungsträgerdichte n_{F} zu gesamter Ladungsträgerdichte (freie und gefangene Ladungsträgerdichte n_{T}). Sobald alle

^hUm 1910 wurde das Problem bereits für den einfacheren Fall im Vakuum beschrieben [45, 46].

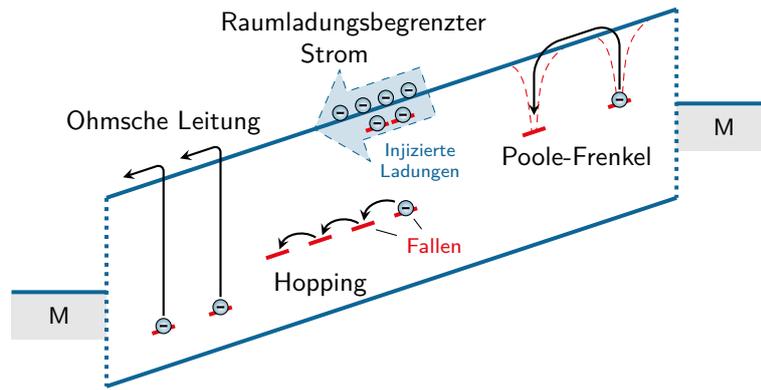


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Transportmechanismen im Dielektrikum.

Fallen durch Erhöhung der Spannung besetzt sind und die Injektion stark ist, können die Fallenzustände erneut vernachlässigt werden, sodass Gl. (2.2.9) zur Beschreibung ausreicht. Dahingegen wird bei kleinen Spannungen aufgrund der geringen injizierten Ladungen ein ohmsches Verhalten erwartet, weil die thermisch generierten Ladungsträger im Leitungsband dominieren [21, 48]. Folglich existieren im Allgemeinen drei unterschiedliche Bereiche. Diese sind ohmsche Leitung, SCLC mit unbesetzten Fallenzuständen und SCLC mit vollbesetzten Fallenzuständen, welche durch Erhöhen der angelegten Spannung ineinander übergehen.

2.3. Kapazitive Energiespeicherung

Die wesentlichen Parameter der kapazitiven Energiespeicherung werden durch die dielektrischen und elektrischen Eigenschaften des Materials bestimmt. Die Fähigkeit Energie zu speichern wird erst durch die Polarisierung des Materials ermöglicht, wobei sich die gespeicherte Energie in den Dipolfeldern befindet. Lange Relaxationsmechanismen und ferroelektrische Schaltvorgänge können den Wirkungsgrad des Bauteils erheblich reduzieren, weil diese Energie im Allgemeinen beim Entladen nicht nutzbar ist. Elektrische Transportphänomene verringern den Wirkungsgrad in ähnlicher Weise. Zum einen treten dissipative Prozesse beim Aufladen auf, sodass ein Teil der zu speichernden elektrischen Energie in thermische Energie umgewandelt wird. Zum anderen wird eine Selbstentladung am Kondensator ermöglicht, wobei bereits gespeicherte Energie mit der Zeit in thermische Energie umgewandelt wird. Beim Anlegen eines Feldes setzt sich der Gesamtstrom

$$j = \dot{D} + j_{el} \quad (2.3.1)$$

aus Verschiebungsstrom \dot{D} und Driftkomponente j_{el} zusammen. Im einfachsten Fall handelt es sich um ein lineares Dielektrikum mit ohmscher Leitung, sodass mittels Gl. (2.1.8) und (2.2.8) unmittelbar für den Strom

$$j = \varepsilon_0 \varepsilon_r \dot{E} + \sigma E \quad (2.3.2)$$

folgt. Solche Prozesse können anhand eines einfachen Ersatzschaltbildes bestehend aus Kondensator und Parallelwiderstand umfangreich in qualitativer Art und Weise diskutiert werden. Kaum ein anderes Modell vereint Einfachheit und Erkenntnisgewinn für dielektrische Energiespeicherung wie dieses.

2.3.1. Mechanismus der Selbstentladung

Die Selbstentladung wird im Folgenden anhand der Ladung und gespeicherten Energie eines Kondensators mit Serien- und Parallelwiderstand nach einem Aufladevorgang diskutiert. Der Serienwiderstand beinhaltet den Widerstand der Elektroden und Zuleitungen, sowie den Innenwiderstand der Spannungsquelle, und besitzt demzufolge einen geringen Widerstandswert. Er kann aber auch einen Vorwiderstand zur Limitierung des Stroms repräsentieren. Die vollständige Schaltung des Ersatzschaltbildes mit Schalter befindet sich in Abb. 2.9 in den grauen Kästen. Bevor die eigentliche Selbstentladung diskutiert werden kann, wird zuerst die Aufladung bei geschlossenem Schalter betrachtet. Aus der Quelle mit der Gleichspannung u_0 fließt ein Strom i und teilt sich an dem Knoten vor dem Kondensator in Aufladestrom i_C und Leckstrom i_R . Letzterer trägt nicht zur Energiespeicherung bei, sodass eine detaillierte Betrachtung von i_R vorerst unnötig ist. Durch Anwenden der Kirchhoffschen Regeln, des ohmschen Gesetzes und der Beziehung zwischen Ladung und Spannung am Kondensator aus Gl. (2.1.21) folgt unmittelbar eine inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung für die Ladung q_C mit der Zeitkonstanten τ , wie in Gl. (2.3.3) dargestellt.

$$\frac{u_0}{R_s} = \dot{q}_C + q_C \underbrace{\left(\frac{1}{CR_s} + \frac{1}{CR_p} \right)}_{=\tau^{-1}} \quad (2.3.3)$$

$$\Rightarrow q_C(t) = C \frac{u_0 \cdot R_p}{R_p + R_s} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad (2.3.4)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (2.3.3) ist durch Gl. (2.3.4) gegeben¹. Der Bruch rührt von einem ohmschen Spannungsteiler zwischen R_p und R_s her, sodass im stationären Zustand die Spannung am Kondensator kleiner als u_0 sein kann. In Abb. 2.9 ist die normierte Ladungsfunktion $q_C(t)/q_C(t \rightarrow \infty)$ blau dargestellt. Nach $5 \cdot \tau$ befinden sich bereits 99,33 % der Gesamtladung auf dem Kondensator, sodass in der Regel ab diesem Zeitpunkt zwischen transientem und stationärem Verhalten unterschieden wird. Für die Energiespeicherung ist jedoch die gespeicherte Energie

$$W_C(t) = \int_0^t u_C(\tau) \cdot i_C(\tau) d\tau = \int_0^t \frac{q_C(\tau)}{C} \cdot \dot{q}_C(\tau) d\tau = \frac{1}{2C} q_C^2(t) \quad (2.3.5)$$

$$= \frac{1}{2} C \left(u_0 \frac{R_p}{R_p + R_s} \right)^2 \left(1 - e^{-t/\tau} \right)^2 \quad (2.3.6)$$

von Interesse. Abbildung 2.9 macht deutlich, dass die Energie der Ladung hinterhereilt. Im stationären Bereich sind beide Kurven näherungsweise gleich. Durch anschließendes Öffnen des Schalters bei $t = t'$ setzt die Selbstentladung aufgrund der Entladung über R_p ein. Dies entspricht der Entladung einer RC -Reihenschaltung mit der Selbstentladezeitkonstante

$$\tau_{\text{selbst}} = CR_p = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\sigma}, \quad (2.3.7)$$

wobei Gl. (2.1.21) und $R_p = h/(\sigma \cdot A)$ zur Vereinfachung genutzt wurden. Demzufolge ist τ_{selbst} eine Materialkonstante und lediglich von der Leitfähigkeit und Permittivität des Dielektrikums abhängig. Ladung und Energie fallen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten

¹Die äquivalenten Gleichungen für die RC -Reihenschaltung sind in den Gleichungen für $R_p \gg R_s$ enthalten.

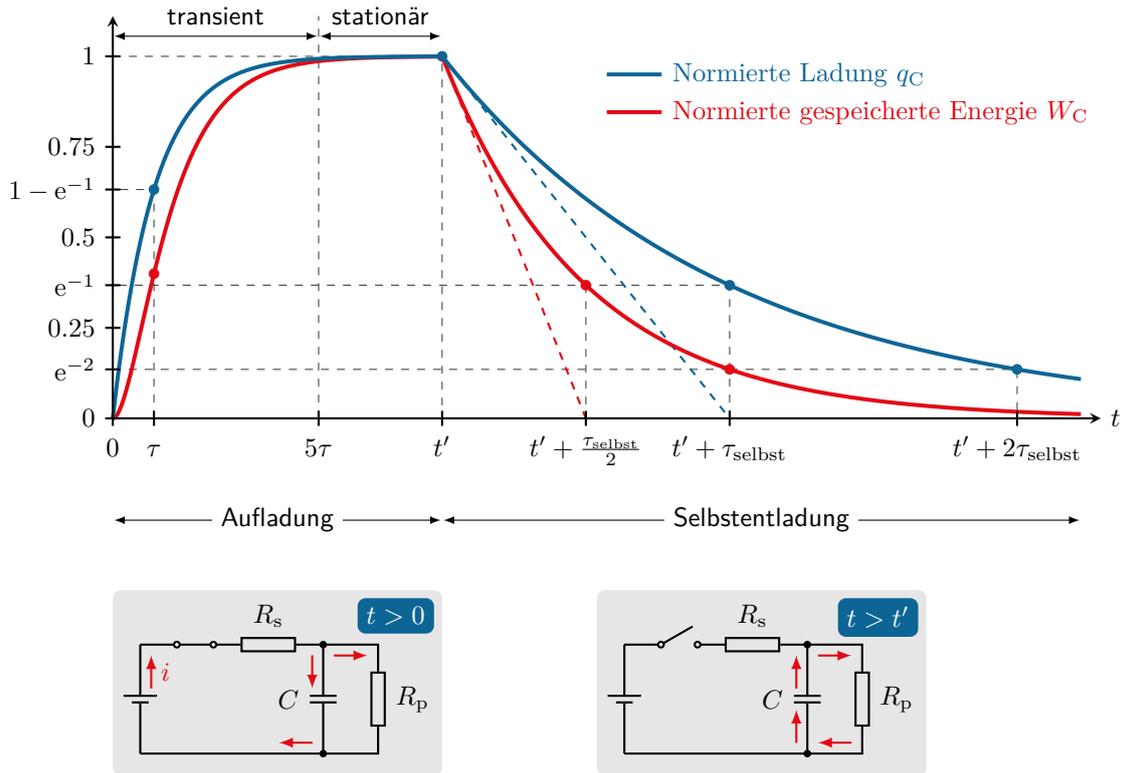


Abbildung 2.9.: Zeitabhängigkeit von Ladung q_C (blau) und Energie W_C (rot) auf einem Kondensator mit Kapazität C bei der Aufladung und der Selbstentladung mit Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p .

(τ_{selbst} und $2 \cdot \tau_{\text{selbst}}$) exponentiell ab, sodass bei $t = t' + \tau_{\text{selbst}}$ die Ladung auf 36,8 % der ursprünglichen Ladung abgefallen ist, was bereits einem Energieverlust von 86,5 % in Form von Wärme entspricht. Mathematisch betrachtet ist die Selbstentladung identisch zur Debye-Relaxation.

2.3.2. $D(E)$ -Charakteristika

Der Quotient aus Energie und Volumen heißt Energiedichte w und kann direkt aus der $D(E)$ -Charakteristik, wie in Gl. (2.3.8) mittels der Leistung p gezeigt, berechnet werden.

$$W = \int p \, dt = \int u \cdot i \, dt = \int u \, dq = V \cdot \int E \, dD \quad (2.3.8)$$

Für ein lineares Dielektrikum (LD) folgt unmittelbar aus Gl. (2.1.8) für die Energiedichte

$$w_{\text{LD}} = \int E \, dD_{\text{LD}} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \int E \, dE = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2. \quad (2.3.9)$$

Experimentell besitzen ferroelektrische $D(E)$ -Charakteristika jedoch immer einen ferroelektrischen, dielektrischen und elektrischen Anteil [15, 16]. Letzterer ist nicht ohne Weiteres zu separieren [17], sodass die veränderte $D(E)$ -Kurve zu Fehlinterpretation der ferroelektrischen Eigenschaften führen kann [18]. Es ist ziemlich ungewiss, wie diese Veränderungen die Analyse der Energiespeichereigenschaften nach Gl. (2.3.8) beeinflussen.

2.3.2.1. Lineares Dielektrikum mit ohmscher Leitung

Im Folgenden wird auf Basis von Gl. (2.3.2) die $D(E)$ -Charakteristik für ein LD mit ohmscher Leitung quantitativ diskutiert^j. Aus der Stromdichte folgt unmittelbar die reale Verschiebung

$$D_{\text{real}} = D_{\text{LD}} + D_{\text{el}} = \varepsilon_0 \varepsilon_r E + \sigma \int E(t) dt . \quad (2.3.10)$$

Aus physikalischer Sicht besitzt die Verschiebung keinen elektrischen Anteil. Das bedeutet, dass ein Leckstrom, der durch einen elektrischen Transportmechanismus verursacht wird, nicht zu einer Verschiebung führt. Allerdings ist es in der Literatur üblich, den elektrischen Anteil nicht von der $D(E)$ -Messung abzuziehen, sondern lediglich auf den Einfluss der Leitfähigkeit des Dielektrikums hinzuweisen [16, 51, 52]. Aus diesem Grund wird der Einfachheit halber die Notation D_{el} in dieser Arbeit beibehalten. Für eine weitere Analyse des elektrischen Anteils wird ein konkreter Feldverlauf $E(t)$ benötigt. O.B.d.A. wird eine lineare Spannungsrampe mit der Amplitude E_{max} und der Frequenz f , wie im oberen Diagramm in Abb. 2.10(a) dargestellt, gewählt. Der funktionale Zusammenhang ist durch

$$E(t) = \begin{cases} 2f E_{\text{max}} t & 0 \leq t \leq (2f)^{-1} \\ 2E_{\text{max}} - 2f E_{\text{max}} t & (2f)^{-1} < t \leq f^{-1} \end{cases} \quad (2.3.11)$$

gegeben. Nach Gl. (2.3.10) ist der dielektrische Anteil direkt proportional zu $E(t)$, wohingegen D_{el} über Integration gewonnen wird^k. Offensichtlich ist somit D_{el} eine monoton wachsende Funktion (siehe unteres Diagramm in Abb. 2.10(a)), weil $E(t)$ und somit auch der zugehörige Leckstrom stets positiv sind. Folglich wird die resultierende $D(E)$ -Kurve in Abb. 2.10(b) entlang der Ordinate gestreckt und zeigt eine Hysterese. Die Kurve kann so in Aufladung E_c (charge) und Entladung E_d (discharge) mit jeweiligen Energiedichten unterteilt werden. Geladene und entladene Energiedichten (w_c und w_d ; *charged* und *discharged energy density*) entsprechen der jeweiligen Fläche oberhalb des Auflade- bzw. Entladezweiges. Infolgedessen

^jDie Ergebnisse wurden im Wesentlichen in [50] veröffentlicht.

^kDas äußere Feld entspricht dem Feld am Dielektrikum, sofern $f \ll (R_s C)^{-1}$ gilt (vgl. RC -Tiefpass).

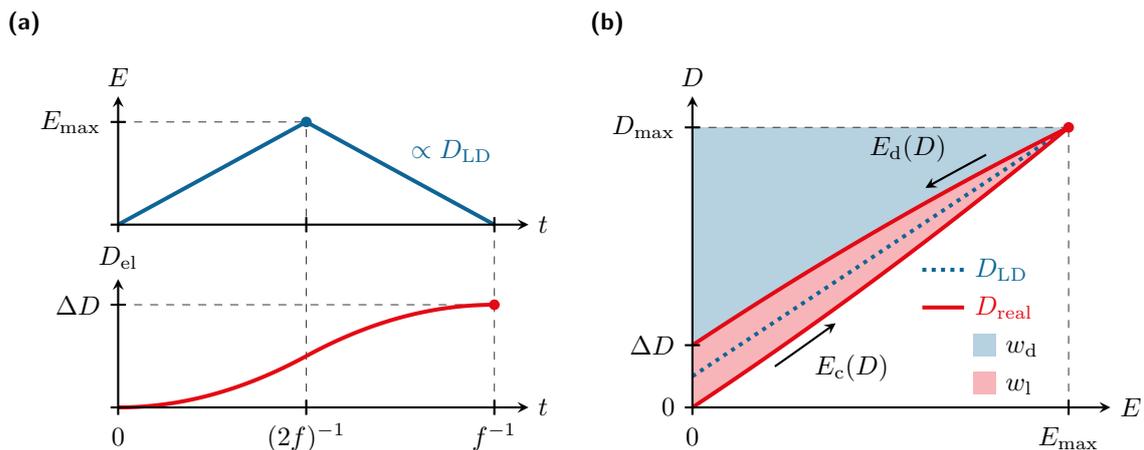


Abbildung 2.10.: $D(E)$ -Charakteristik eines linearen Dielektrikums mit ohmscher Leitung. (a) Zeitabhängigkeit des Feldes E (blau) und des elektrischen Anteils D_{el} (rot). (b) $D(E)$ -Charakteristik samt eingefärbten Energiedichten w_d und w_l (hellblau und hellrot).

wird eine sogenannte Effizienz

$$\eta = \frac{w_d}{w_c} = \frac{w_d}{w_d + w_1} \quad (2.3.12)$$

als Verhältnis beider definiert. Die Fläche innerhalb der Hysterese entspricht allgemein der Verlustenergie w_1 , welche formal aus der Differenz von w_c und w_d berechnet wird. Im vorliegenden Fall ist die Verlustenergie gleich der im Widerstand umgewandelten Wärme w_{el} . Häufig werden w_c , w_d und η als gespeicherte Energiedichte, nutzbare Energiedichte und Energiespeichereffizienz interpretiert [6]. Entladene Energiedichte und Effizienz werden als Schlüsselparameter der $D(E)$ -Charakteristiken zum Vergleich mit anderen Materialien verwendet [12, 13]. Im weiteren Verlauf werden diese Parameter für ein LD mit ohmschem Verlust berechnet und kritisch hinterfragt. Aus Symmetriegründen wird lediglich die Aufladung betrachtet.

$$D_{el} = \sigma \int E(t) dt = \frac{\sigma}{2f E_{\max}} \int E dE \quad (2.3.13)$$

$$= \frac{\sigma}{4f E_{\max}} E^2 \quad (2.3.14)$$

Abbildung 2.10(b) beinhaltet unter anderem die reale Verschiebung aus Gl. (2.3.10) mit dem quadratischen Verlauf von D_{el} nach Gl. (2.3.14). Bei $E = 0$ existiert eine Lücke ΔD , welche nach Gl. (2.3.15) durch die Leitfähigkeit des Dielektrikums verursacht wird.

$$\Delta D = 2 \cdot D_{el}(E_{\max}) = \frac{\sigma}{2f} E_{\max} \quad (2.3.15)$$

Die hellrote Fläche entspricht der Verlustenergie w_1 bzw. der umgewandelten Wärme w_{el} , welche mittels Gl. (2.3.8) und (2.3.14) berechnet wird zu

$$\frac{1}{2} w_{el} = \int_0^{\Delta D/2} E dD_{el} = \frac{\sigma}{6f} E_{\max}^2, \quad (2.3.16)$$

wobei die rechte Seite dem Energieverlust innerhalb einer halben Periode entspricht. Die Summe aus hellroter und hellblauer Fläche ist gleich der geladenen Energiedichte w_c . Mittels Gl. (2.3.8), (2.3.9), (2.3.10) und (2.3.16) folgt

$$w_c = \int_0^{D_{\max}} E d(D_{LD} + D_{el}) = w_{LD} + \frac{1}{2} w_{el}. \quad (2.3.17)$$

Für die entladene Energiedichte folgt unmittelbar aus Gl. (2.3.17)

$$w_d = w_c - w_{el} = w_{LD} - \frac{1}{2} w_{el}. \quad (2.3.18)$$

Somit ist die entladene Energiedichte w_d immer kleiner als die auf dem Kondensator tatsächlich gespeicherte Energie w_{LD} , sobald Leckströme durch das Dielektrikum auftreten. Die Effizienz kann nach Gl. (2.3.20) jeden Wert zwischen -1 und +1 annehmen ($w_{el} \gg w_{LD}$ oder $w_{el} \ll w_{LD}$; beide Bedingungen sind durch Verändern der Frequenz leicht zugänglich), sodass

die Interpretation im Sinne eines Wirkungsgrads nicht ideal ist.

$$\eta = \frac{w_d}{w_c} \quad (2.3.19)$$

$$= \frac{w_{LD} - \frac{1}{2}w_{el}}{w_{LD} + \frac{1}{2}w_{el}} = 1 - \frac{2}{1 + 3f\tau_{selbst}} \quad (2.3.20)$$

Abschließend ist festzustellen, dass der elektrische Einfluss stark frequenzabhängig ist, sodass die Interpretation der Ergebnisse und der Vergleich mit anderen Arbeiten immer in Hinblick auf die verwendete Frequenz betrachtet werden muss. Durch Erhöhung der Frequenz kann er gemäß Gl. (2.3.16) unterdrückt werden, weswegen die meisten Arbeiten bei 10 Hz $D(E)$ -Messungen unter hohen elektrischen Feldern durchführen [11, 37, 52–55]. Dennoch sind Bezeichnungen wie gespeicherte Energie, nutzbare Energie und Wirkungsgrad für w_c , w_d und η offensichtlich irreführend, sobald elektrischer Transport nicht ausgeschlossen werden kann. Im Allgemeinen können Verlustmechanismen in $D(E)$ -Kurven durch deren Form getrennt werden. Abbildung 2.11 zeigt den Einfluss einer elektrischen Leitfähigkeit auf die bipolaren $D(E)$ -Charakteristiken verschiedener Dielektrika. Wenn Kurven eine Lücke bei $E = 0$ aufweisen, sind elektrische Leitung oder ein Ungleichgewicht von Polarisierung und Depolarisation (z.B. ferroelektrisches Schalten) beteiligt. Beide Verluste können durch eine zyklische unipolare Messung getrennt werden, da das Ungleichgewicht mit der Zeit abnehmen muss. Andererseits weisen geschlossene $D(E)$ -Hysteresen, wie die ideale Kurve eines Antiferroelektrikums, ausschließlich dielektrische Verluste auf.

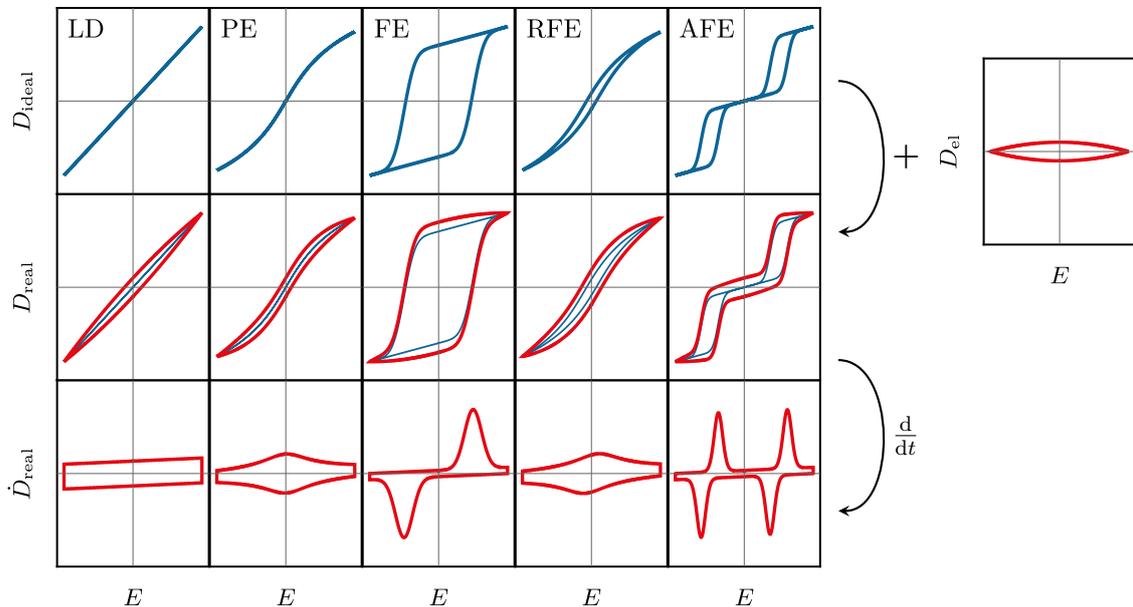


Abbildung 2.11.: Ideale und reale $D(E)$ -Charakteristiken mit zugehörigen realen Verschiebungsströmen für ein lineares Dielektrikum (LD), Paraelektrikum (PE), Ferroelektrikum (FE), Relaxor-Ferroelektrikum (RFE) und Antiferroelektrikum (AFE).

2.3.2.2. Bestimmung ferroelektrischer Parameter

Üblicherweise werden Remanenz und Koerzitivfeld eines FE durch Ablesen der Schnittpunkte mit den Koordinatenachsen bestimmt. Im vorliegenden Fall ist dieses Vorgehen falsch (vgl. rote und blaue Kurve in Abb. 2.11), weil die Aufspaltung der Hysterese bei $E = 0$ gemäß

$$\Delta D = \Delta P_R + \int_0^{(2f)^{-1}} j_{el} dt \quad (2.3.21)$$

nicht der Remanenz allein entspricht. Des Weiteren wird experimentell ohnehin lediglich die Differenz ΔP_R bestimmt, weil das Messverfahren auf einer Ladungsmessung basiert. Die Festlegung des Bezugspunktes erfolgt durch ein zusätzliches Symmetrieargument (z.B. Schnittpunkte mit Ordinate sind betragsgleich), sodass sich die Schnittpunkte je nach Argument unterscheiden können. Eine alternative Darstellung zur $D(E)$ -Kurve bietet der Verschiebungsstrom \dot{D}_{real} , welcher bei Schaltvorgängen ein deutliches Maximum (bzw. Minimum) aufzeigt (siehe dritte Zeile in Abb. 2.11). Demnach kann anhand der Extremstelle das sogenannte Schaltfeld abgelesen werden, bei welchem die meisten Dipole umklappen. Dieses entspricht in guter Näherung dem Koerzitivfeld E_C und im weiteren Verlauf wird der Einfachheit halber nicht zwischen beiden Begriffen unterschieden, wobei streng genommen die physikalische Interpretation der Felder verschieden ist. Weiterhin ist die spontane Polarisation gemäß

$$A_P = \int j(E) dE = 4f E_{max} \int j(t) dt = 4f E_{max} \Delta P_S, \quad (2.3.22)$$

direkt proportional zur Fläche A_P , welche sich innerhalb des Peaks befindet. In Gl. (2.3.22) wurde die Annahme getroffen, dass sich das Feld linear mit der Zeit ändert.

2.3.3. Durchschlag

Die gespeicherte Energie in einem Kondensator hängt neben der Kapazität auch von der Spannung ab. Die Spannungsabhängigkeit ist quadratisch (siehe Gl. (2.3.9)), sodass die Maximalspannung von hoher Relevanz für die dielektrischen Energiespeichereigenschaften ist. Wird die Spannung schrittweise an einem Dielektrikum erhöht, so existiert ein Punkt bei welchem das Dielektrikum seine isolierende Eigenschaft, aufgrund einer abrupten elektrischen Entladung durch das Dielektrikum, verliert. Dieses Ereignis heißt Durchschlag und ist zumeist lokalisiert, plötzlich und irreversibel. Dies entspricht einem Totalausfall des Kondensators, weil die gesamte elektrische Energie innerhalb kürzester Zeit in Wärmeenergie umgewandelt wird, sodass das Material entlang des Durchschlagkanals irreversibel beschädigt oder gar zerstört wird. Das Ereignis wird im Wesentlichen von Defekten und Inhomogenitäten im Material ausgelöst [24]. Anderenfalls spricht man von einem intrinsischen Durchschlag. Die Durchschlagspannung entspricht der äußeren Spannung, bei der gerade noch kein Durchschlag auftritt. Die zugehörige Feldstärke heißt Durchschlagfeldstärke oder Durchschlagfestigkeit E_{DS} . Ein Durchschlag, welcher entlang der Grenzfläche Dielektrikum/Luft erfolgt, heißt Überschlag.

Die Ursache für einen Durchschlag sind hauptsächlich auf drei unterschiedliche Mechanismen zurückzuführen: thermisch, elektrisch und elektromechanisch [24, 56]. Beim elektromechanischen Durchschlag üben die Elektroden, aufgrund elektrostatischer Anziehung, eine Druckkraft auf das Dielektrikum aus. Treten starke elastische oder gar plastische Verformungen auf, so kann ein Durchschlag ausgelöst werden. Beim thermischen und elektrischen Durch-

schlag steigt jeweils die Leitfähigkeit aufgrund unterschiedlicher Ursachen rapide an. Der Wärmedurchschlag beschreibt die Erwärmung des Dielektrikums durch nicht zu vernachlässigende Leckströme unter hohem elektrischen Feld. Folglich steigt die Leitfähigkeit an, wodurch wiederum die Erwärmung begünstigt wird. Kann die Wärme nicht abtransportiert werden, weil die thermische Leitfähigkeit des Materials zu gering ist, ist ein Durchschlag die Folge. Im Gegensatz dazu wird der elektrische Durchschlag durch die Stoßionisation freier Elektronen bestimmt. Hohe Felder beschleunigen freie geladene Teilchen so stark, dass die Struktur durch Streuprozesse lokal zerstört werden kann. Dies kann zu einem Lawineneffekt führen, wenn der Stoß zusätzliche freie Ladungsträger generiert. Die finale Phase eines jeden Durchschlags wird durch die Entstehung eines Plasmakanals samt Wärmedurchschlag charakterisiert.

Der Durchschlag ist aufgrund seiner Komplexität statistisch verteilt. Der intrinsische Durchschlag liegt in einem sehr kleinen Fenster [57], wobei die Streuung bei realen Schichten viel größer sein kann. Dies stellt für die Anwendung ein Problem bezüglich der Vorhersehbarkeit dar. Aus diesem Grund ist eine statistische Analyse unerlässlich. Im Falle von Durchschlägen gibt es viele Wechselwirkungen und unterschiedliche Ursachen, sodass die Auswahl einer statistischen Verteilung mit äußerster Vorsicht zu treffen ist [24]. Nichtsdestotrotz stellt die zweiparametrische Weibull-Verteilung ein bewährtes Analyse-Verfahren für polymer-basierte Materialien dar [8, 11, 24, 52–55, 58–60]. Die Weibull-Verteilung ist eine Extremwert-Verteilung, welche sich mit der Modellierung seltener, extremer Ereignisse befasst [61]. Dies ist im Einklang mit der bereits diskutierten Natur des Durchschlages. Die Verteilungsfunktion der Weibull-Statistik ist gegeben durch

$$P(E) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{E}{E_S}\right)^k\right), \quad (2.3.23)$$

wobei $P(E)$ die Wahrscheinlichkeit eines Durchschlags bei gegebenem Feld E angibt. Die zwei Parameter E_S und k sind Skalen- und Formparameter der Verteilung (auch charakteristische Durchschlagfeldstärke und Weibull-Modul). Der Formparameter ist ein Maß für die Streuung der Verteilung, die mit wachsendem Formparameter sinkt. Nach Gl. (2.3.23) beträgt die Wahrscheinlichkeit an der Stelle des Skalenparameters 63,21%. Die Weibull-Verteilungsfunktion (2.3.23) kann umgewandelt werden zu

$$\ln(-\ln(1 - P(E))) = k \ln E - k \ln E_S, \quad (2.3.24)$$

wobei die logarithmische Darstellung eine Gerade mit dem Anstieg k liefert und die Nullstelle entspricht E_S . Diese Darstellung wird Weibullnetz genannt. Im Experiment besteht lediglich Zugang zu den einzelnen Durchschlagspannungen, sodass die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten mittels

$$P_i = \frac{i - 0,3}{n + 0,4} \quad (2.3.25)$$

approximiert werden müssen [58]. In Gl. (2.3.25) entspricht n der Stichprobengröße und i der zugehörigen Position der Durchschlagfeldstärke, welche der Größe nach sortiert wurden. Das heißt für i gleich 1 (n) wird die Wahrscheinlichkeit der kleinsten (größten) Durchschlagfeldstärke berechnet.

3. EXPERIMENTELLES

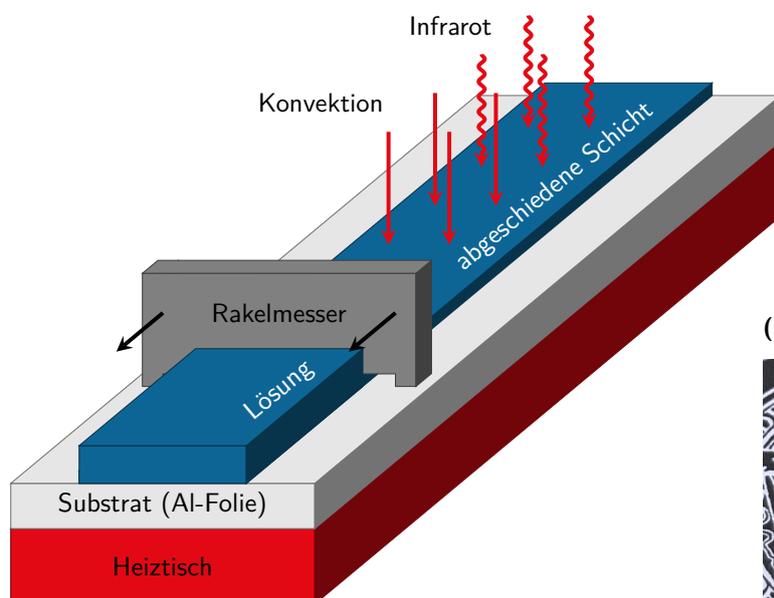
„The key to success is failure.“

– Michael Jordan

3.1. Probenpräparation

Alle verwendeten Proben wurden durch das Institut für Chemie (Fachgruppe Anorganische Festkörperchemie) und das interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen des Forschungsprojektes „effiziente Energiespeicherung auf neuartigen K-cap Kondensatoren“ hergestellt. Die Polymerdispersion wurde von Sandra Wickert hergestellt und anschließend von Till Mälzer mittels Linearbeschichtungsanlage (MABA Spezialmaschinen GmbH) zu einer festen Schicht weiterverarbeitet und mit Metallelektroden kontaktiert. Eine detaillierte Beschreibung der Beschichtungsanlage ist in der Masterarbeit von Thomas Fläschel zu finden [62], weshalb im Folgenden nur wesentliche Details zum Verfahren beschrieben werden. Beim Rakelverfahren, welches in Abb. 3.1(a) dargestellt ist, wird die Polymerdispersion vor dem sogenannten Rakelmesser, welches an den Seiten auf Kufen steht, platziert. Durch anschließendes Abgleiten breitet sich die Dispersion auf dem Substrat aus, wobei der Abstand zwischen Substrat und Rakelmesser

(a)



(b)



Abbildung 3.1.: Herstellung der Polymerschichten. (a) Schematische Darstellung des Rakelverfahrens inklusive Trocknungsprozess (rot dargestellt). (b) 10 µm-dicke P(VDF-HFP)-Schicht nach der Entfernung vom Substrat.

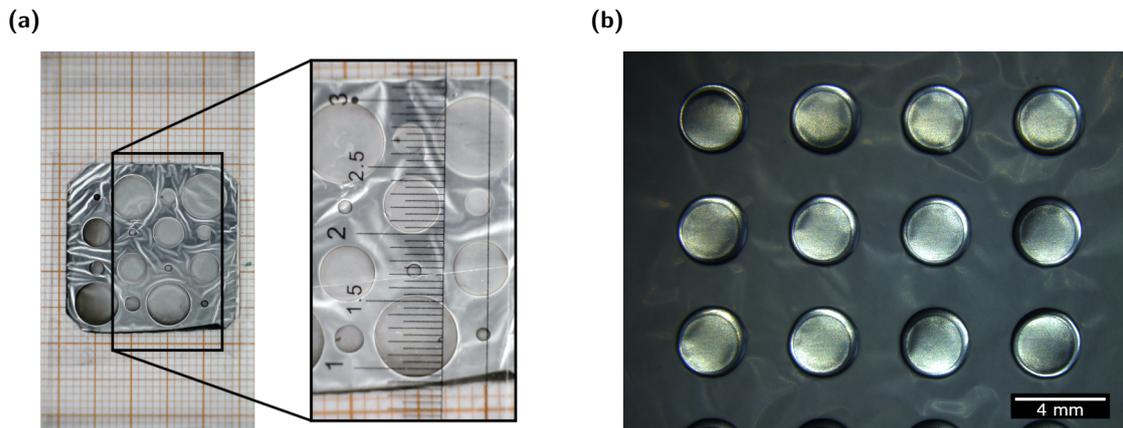


Abbildung 3.2.: Mikroskopaufnahmen der Probenoberfläche zur Bestimmung der Elektrodenfläche (a) von Probentyp A mit Digitalmikroskop und (b) Probentyp B mit hochauflösendem Makroskop.

maßgeblich die finale Schichtdicke bestimmt. Ein kombinierter Trocknungsprozess, bestehend aus Trocknungsvorgängen mittels Heiztisch, Infrarot (IR)-Strahlungstrockner und Konvektionstrockner, bringt das Lösungsmittel in den gasförmigen Aggregatzustand und scheidet so das Polymer auf dem Substrat ab. Die verwendete IR-Strahlung besitzt ihr spektrales Maximum bei 1620 nm und erhitzt die Dispersion aufgrund von Absorptionsprozessen im Inneren. Bei der Konvektionstrocknung strömt erhitzte Luft mit einer Geschwindigkeit von rund 10 m s^{-1} parallel zur Probenoberfläche, um das gasförmige Lösungsmittel abzutransportieren. Auf diese Weise können Schichtdicken im unteren Mikrometerbereich erreicht werden.

Pellets aus P(VDF-HFP) mit 6 % HFP-Massenanteil^a wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Diese wurden mit einer Konzentration von 100 g l^{-1} in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst und anschließend gerührt, um eine homogene Polymerdispersion zu erhalten. Als Substrat diente die matte Seite einer gewöhnlichen Aluminiumfolie, welche vor der Beschichtung mit Ethanol gereinigt wurde. Die Trocknungsparameter waren, sofern nicht anders angegeben, stets gleich. So wurden Substrattemperatur, welche der Temperatur des Heiztisches entspricht, und Lufttemperatur der Konvektionstrocknung gleich $60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Die Leistung des IR-Strahlers betrug 1 kW. Mit diesen Parametern dauerte der Trocknungsprozess höchstens 20 min. Auf diese Weise wurden Schichten mit einer Dicke von etwa $8 \mu\text{m}$ untersucht, wobei die Messung der Dicke mit Hilfe einer Messuhr mit einer Genauigkeit von $0,5 \mu\text{m}$ erfolgte. Nach der Herstellung wurden die flexiblen und transparenten Schichten zerstörungsfrei von der Aluminiumfolie abgelöst, wie in Abb. 3.1(b) dargestellt, weil die Folie nicht als Elektrode geeignet war. Für die dielektrischen Messungen wurden die Polymer-schichten beidseitig mit 500 nm dicken Al-Elektroden durch Sputterdeposition versehen. Im Laufe der Arbeit variierte die Form der Elektroden geringfügig, wobei die oberen Elektroden stets kreisrund mit einem Durchmesser zwischen 1 mm und 6 mm waren. Anfänglich wurde eine flächige Rückelektrode mit unterschiedlich großen Deckelektroden verwendet (Probentyp A). Im späteren Verlauf wurden die Durchmesser der oberen Elektroden konstant gehalten und statt der flächigen Rückelektrode wurden jeweils runde Elektroden mit einem leicht größeren Durchmesser aufgebracht (Probentyp B), was ein Aufrollen der flexiblen Probe

^aDies entspricht einem Stoffmengenanteil von 2,9%, welcher unter Zuhilfenahme der molaren Massen der einzelnen Monomere $M_{\text{VDF}} = 64 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{\text{HFP}} = 138 \text{ g mol}^{-1}$ berechnet werden kann.

verhinderte und so die Handhabbarkeit erleichterte. Mikroskopaufnahmen von Probenotyp A und B sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die exakte Größe der Durchmesser kann aufgrund der Herstellung mit Schattenmaske von Probe zu Probe variieren, sodass die Aufnahmen der Probenoberfläche gleichzeitig zur Bestimmung der Elektrodenfläche genutzt worden. Anfänglich wurde ein Digitalmikroskop (DigiMicro Scale 2.0, dnt Innovation GmbH) genutzt und zum Ende der Arbeit stand ein Leica Z16 APO Makroskop zur hochauflösenden Untersuchung zur Verfügung. Die Auswertung der Aufnahmen zur Bestimmung der Elektrodenfläche erfolgte mit der Software ImageJ (National Institutes of Health).

3.2. Strukturaufklärung

3.2.1. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) ist ein häufig verwendetes Werkzeug zur Bestimmung der Topografie einer Probe im nanoskopischen Bereich. Das grundlegende Prinzip beruht auf der Kraftwechselwirkung zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Die Wechselwirkung kann je nach verwendetem Modus auf langreichweitige Van-der-Waals-Kräfte oder kurzreichweitige Kräfte, z.B. aufgrund des Pauli-Prinzips, zurückgeführt werden [63]. Eine einfache analytische Beschreibung solcher Wechselwirkungen basiert auf dem Lennard-Jones-Potential, welches sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte beinhaltet.

Der Tapping-Modus (auch Semi-Kontakt- oder intermittierender Modus) ist ein spezieller dynamischer Anregungsmodus, welcher in Abb. 3.3 dargestellt ist. Die Bewegung der Messspitze, welche an einem Federbalken befestigt ist, wird üblicherweise mittels eines reflektierten Laserstrahls auf einem 4-Segment-Photodetektor gemessen. Folglich resultiert eine Spitzenverbiegung in einer messbaren Verschiebung auf dem Detektor. Der Federbalken wird in diesem Modus durch ein direkt anliegendes Piezoelement zum Schwingen nahe der Resonanz angeregt. Amplitude und Phase dieser Schwingung werden mittels Lock-in-Verstärker ausgewertet, wobei die Anregungsspannung am Piezoelement als Referenzsignal dient. Beim Rastern der Oberfläche wird die Probe (oder die Spitze) mittels weiterer separater Piezoelemente, im Folgenden Scanner genannt, in x -, y - und z -Richtung bewegt. Infolge lateraler

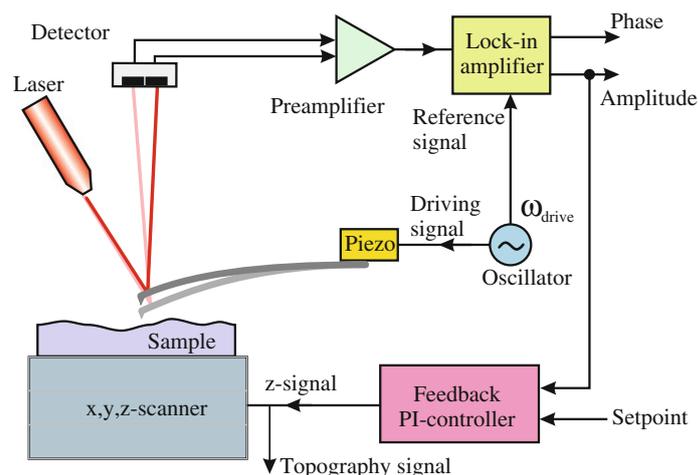


Abbildung 3.3.: Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops zur Topografie-Messung im Tapping-Modus. [63]

Bewegungen verändern sich aufgrund der bereits beschriebenen abstandssensitiven Wechselwirkungen im Allgemeinen Amplitude und Phase der Spitzenschwingung. Eine zusätzliche Regelschleife, welche die Amplitude konstant auf dem Sollwert (*setpoint*) hält, verhindert die Änderung der Amplitude jedoch. Realisiert wird dies durch Verändern des Abstands zwischen Spitze und Oberfläche, weswegen die z -Spannung am Scanner als Regelgröße dient. Gleichzeitig ist in diesem Signal die Topografie-Information enthalten, welche nach einer Kalibrierung des Scanners auch als Längeneinheit verfügbar ist. Auf diese Weise lässt sich die Oberflächenrauheit der Probe z.B. mittels Effektivwertes, des sogenannten *RMS*-Werts (*root mean square*), nach Gl. (3.2.1) diskutieren.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (3.2.1)$$

Dabei bezeichnet z_i die n Topografie-Messpunkte mit zugehörigem Mittelwert \bar{z} . Zur Analyse der Topografie ist jedoch zuerst eine Korrektur der Rohdaten erforderlich, weil die Probenoberfläche für gewöhnlich nicht in der xy -Ebene des Scanners liegt. Ursächlich hierfür kann ein schiefer Untergrund, die Bewegung des Piezo-Röhrenscanners auf einer Kugeloberfläche oder aber auch die flexible Schicht selbst sein, welche nicht plan, sondern wellig auf dem Untergrund aufliegt. Zur Korrektur wurde der Hintergrund des Höhenbildes einerseits mittels Polynom 2. Grades angenähert und andererseits durch Hochpassfilterung entfernt. Letztere eignete sich besser für die Art der untersuchten Proben.

Alle Topografie-Messungen wurden im Tapping-Modus an einem AFM Dimension 3000 (Digital Instruments, Inc.) durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Spitzen-Scanner, wobei nähere Details zum Aufbau im Handbuch [64] oder in entsprechender Literatur zu finden sind [65, S.124-125]. Als Messspitzen dienten NCL-Spitzen aus Silizium (*non-contact-long cantilever*) der Firma NANOSENSORS™, welche einen Spitzenradius kleiner 10 nm besitzen.

3.2.2. Röntgendiffraktion

Hochauflösende Röntgendiffraktion (*high resolution X-ray diffraction*, HRXRD) ermöglicht eine zerstörungsfreie Strukturprüfung auf Basis von Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen (Wellenlänge λ im Bereich zwischen 10 pm und 10 nm [66, S.208]) an den periodisch angeordneten Gitteratomen der Schicht. In vorliegender Arbeit wurden lediglich Messungen in θ - 2θ -Geometrie an einem Bruker D8 Discover mit $K_{\alpha 1}$ -Linie von Kupfer ($\lambda = 1,540\,56 \text{ \AA} = 0,154\,056 \text{ nm}$) durchgeführt. Solche Messungen eignen sich zur Bestimmung periodischer Abstände, welche parallel zum Normalenvektor der Oberfläche liegen. Dabei fällt ein Röntgenstrahl unter dem Winkel θ zur Oberfläche auf die Probe ein und die Intensität des reflektierten Strahls wird unter gleichem Winkel θ zur Oberfläche gemessen. Das 2θ in der in θ - 2θ -Geometrie beruht auf dem Winkel zwischen verlängertem einfallendem und reflektiertem Strahl, welcher gleich 2θ ist. Bei dieser Anordnung von Röntgenquelle und Detektor tritt genau dann konstruktive Interferenz auf, wenn die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.2.2)$$

erfüllt ist. Anschaulich bedeutet diese Bedingung, dass der Gangunterschied zwischen den reflektierten Strahlen an benachbarten Gitterebenen gleich einem Vielfachen der Wellenlänge sein muss. Dabei beschreibt die linke Seite in Gl. (3.2.2) den Gangunterschied mit dem

Gitterebenenabstand d_{hkl} (h , k und l sind millersche Indizes) und die rechte Seite entspricht einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, wobei n als Beugungsordnung bezeichnet wird.

3.2.3. Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse (*differential scanning calorimetry*, DSC) ist ein Verfahren zur Messung der abgegeben bzw. aufgenommenen Wärme beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe und wird zur Analyse thermischer Materialparameter verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen von Katrin Herfurt (Fachgruppe Experimentelle Polymerphysik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) an einem Perkin-Elmer DSC 7 durchgeführt, um Schmelztemperatur, Glasübergang und mögliche Phasenumwandlungen der hergestellten Polymerschichten zu untersuchen. Die Messung des Wärmestromes basiert beim verwendeten Gerät auf dem Prinzip der Leistungskompensation, welche in der Dissertation von Jens Balko detailliert beschrieben ist [67], sodass im Folgenden nur wesentliche Punkte erläutert werden.

Bei dieser Methode werden zwei thermisch getrennte Tiegel, wobei ein Tiegel als Referenz dient und der Andere das zerschnittene Probenmaterial enthält, mit einer konstanten Temperaturrate $\Delta T/\Delta t$ so geheizt bzw. abgekühlt, dass beide Tiegel die gleiche Temperatur haben. Demzufolge wird bei einer Phasenänderung der Probe, z.B. beim Schmelzen, eine erhöhte Heizleistung beim zugehörigen Tiegel aufgrund der benötigten Schmelzenthalpie benötigt. Die Heizleistungsdifferenz zwischen den beiden Tiegeln ist das Messsignal und entspricht im Wesentlichen dem Wärmestrom Φ zur Probe. Statt Φ wird üblicherweise die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck gemäß

$$\Phi = c_p m \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.2.3)$$

angegeben, wobei m die Probenmasse bezeichnet.

3.3. Dielektrische Messmethoden

3.3.1. Durchschlag- und D(E)-Messung bei hohen Feldern

3.3.1.1. Aufbau und Funktionsweise

Die Bedeutung von $D(E)$ -Charakteristika für ferroelektrische Materialien wurde bereits hinreichend in Kap. 2.3.2 diskutiert. Die zugehörige Messmethode basiert immer auf einer dynamischen Ladungs- bzw. Strommessung bei angelegtem Wechselfeld. Die Verschiebung D wird durch die Integration des Stroms über die Zeit, was der zeitabhängigen Ladung entspricht, und anschließend dividieren durch die Elektrodenfläche erhalten (siehe Gl. (2.1.6)). 1930 untersuchten C. B. Sawyer und C. H. Tower das ferroelektrische Verhalten von Seignettesalz mittels der nach ihnen benannten Sawyer-Tower-Schaltung [68], welche die Spannungsabhängigkeit der Ladung auf einem Oszilloskop sichtbar machte. Im Laufe der Zeit wurden Brückenschaltungen entwickelt, um den ferroelektrischen Anteil zu separieren, und die fortschreitende Entwicklung von Halbleiterbauelementen ermöglichte effizientere Schaltungen, wie den Integrierverstärker [69]. Ebenso kann heutzutage eine zeitaufgelöste Strommessung verwendet werden, indem die Ladung mittels numerischer Operationen am Computer berechnet wird.

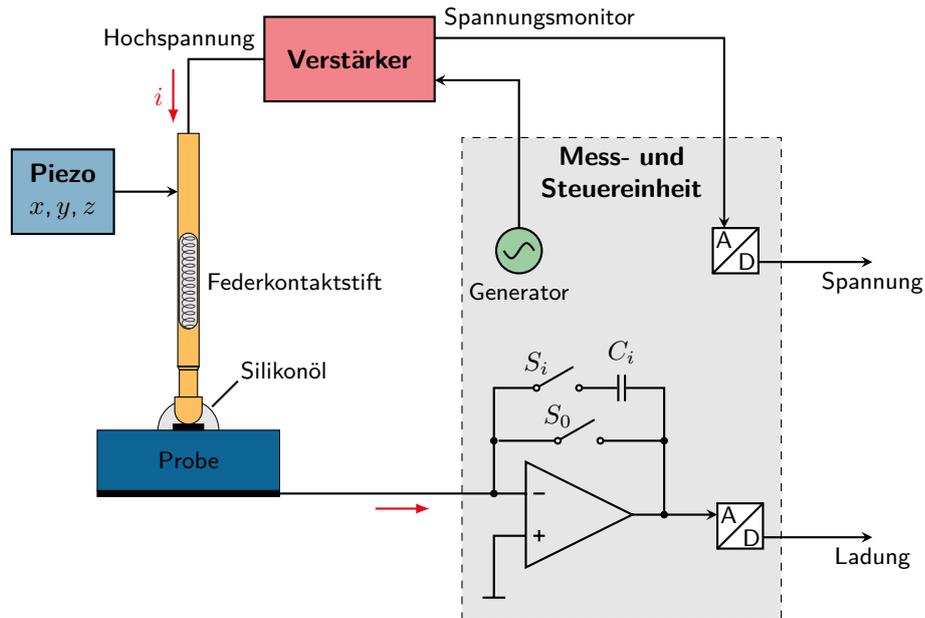


Abbildung 3.4.: Prinzipschaltung der $D(E)$ -Messung mit steuerbarem Federkontaktstift zur Probenkontaktierung.

Die $D(E)$ -Messungen bei hohen elektrischen Feldern wurden mit Hilfe einer nichtkommerziellen Mess- und Steuereinheit in Kombination mit einem Hochspannungsverstärker Model 609E-6 (TREK, Inc.) aufgenommen. Koaxialkabel wurden als Messleitungen genutzt, wobei lediglich der Innenleiter in der Prinzipschaltung des Aufbaus in Abb. 3.4 dargestellt sind. Zur Probenkontaktierung wurden Federkontaktstifte mit sphärischer Tastkopfform (Serie 07, FIXTEST Prüfmittelbau GmbH) genutzt. Dabei übte der Tastkopf bzw. die Spitze mit einem Durchmesser von 0,9 mm eine Federkraft von 0,6 N bei einem Nennhub von 1,7 mm (maximaler Hub 2,54 mm) auf die Probe aus. Drei lineare Piezoelemente mit zugehörigem Kontrollsystem MCS-3C-IDH (SmarAct GmbH) ermöglichten eine nanometergenaue Positionierung des Federkontaktstifts in allen Raumrichtungen. Sofern nicht anders beschrieben, wurde stets diese Probenkontaktierung im Rahmen der Arbeit verwendet. Eine integrierte Schutzschaltung verhindert die Zerstörung der Messelektronik bei Probendurchschlag, was die Möglichkeit der Messung der Durchschlagfeldstärke eröffnet. Um den Überschlag durch Luft und die Koronaentladung während der Messung zu unterdrücken, wird die obere Elektrode bei allen Hochspannungsmessungen mit Silikonöl umhüllt.

Die Mess- und Steuereinheit wurde Anfang der 2000er an der Fachhochschule Merseburg in der Gruppe von Prof. Albrecht Rost entwickelt und basiert auf dem sogenannten Hysteresekurvenschreiber mit Miller-Integrator [69, S. 180-181]. Die Einheit beinhaltet eine Spannungsquelle, welche die zu verstärkende Wechselspannung generiert, und eine Ladungsmessung, welche im Wesentlichen auf einem Integrierverstärker beruht. Der Integrierverstärker besteht aus einem Operationsverstärker (OPV) mit einer frequenzabhängigen Gegenkopplung in Form eines Kondensators, dessen Kapazität in zehn Stufen von 25 nC bis 1 mC durch die zugehörigen Schalter S_i verändert werden kann und somit den Messbereich festlegt. Die Ausgangsspannung U_a am OPV entspricht dem primären Messsignal und ist nach Gl. (3.3.1) direkt proportional zur Ladung auf dem Kondensator mit der Kapazität C_i , welcher aufgrund

Tabelle 3.1.: Charakterisierung üblicher externer Spannungsverläufe $U(t)$ (Sinus- und Dreieckspannung, je uni- und bipolar) bezüglich eines Gleichspannungsanteils U_{DC} , zeitlicher Veränderung $\dot{U}(t)$ und Auftreten von Harmonischen von $\omega = 2\pi f$.

$U(t)$	Fourierreihe von $U(t)$	$\dot{U}(t)$	$U_{\text{DC}} \neq 0$	$U = U(\omega)$	$\dot{U} = \text{konst.}$
	$U_{\text{max}} \sin \omega t$	$\omega U_{\text{max}} \cos \omega t$	-	✓	-
	$\frac{8U_{\text{max}}}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\sin(2k+1)\omega t}{(2k+1)^2}$	$\pm 4fU_{\text{max}}$	-	-	✓
	$\frac{2U_{\text{max}}}{\pi} - \frac{4U_{\text{max}}}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k\omega t}{4k^2-1}$	$\pm \frac{\omega}{2} U_{\text{max}} \cos \frac{\omega}{2} t$	✓	-	-
	$\frac{U_{\text{max}}}{2} - \frac{4U_{\text{max}}}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\cos(2k+1)\omega t}{(2k+1)^2}$	$\pm 2fU_{\text{max}}$	✓	-	✓

des Stroms i zum invertierenden Eingang vom OPV aufgeladen wird.

$$U_a(t) = -\frac{1}{C_i} \int_0^t i(t') dt' \quad (3.3.1)$$

Die Ausgangsspannung wird durch einen 12-Bit-Analog-Digital-Wandler (*analog-to-digital converter*, ADC) am Computer gemessen. Vor dem Start jeder Messung wird der Integrationskondensator durch Schließen der Schalter S_0 und S_i kurzgeschlossen, um die Ausgangsspannung auf null zu setzen.

Die Wechselspannung der Steuereinheit wird durch den Hochspannungsverstärker um den Faktor 10^3 auf maximal 4 kV verstärkt und anschließend an die Probe angelegt. Am Spannungsmonitor des Verstärkers wird eine zur Hochspannung proportionale Niedervoltspannung ausgegeben, welche als Messsignal für die Hochspannung genutzt wird. Als externe Spannungsformen stehen jeweils uni- und bipolare Sinus- bzw. Dreieckspannung in einem begrenzten Frequenzbereich von 0,2 mHz bis 2 Hz (unipolar) zur Verfügung. Die vier verschiedenen Spannungsformen sind in Tab. 3.1 bezüglich bestimmter Kriterien charakterisiert. Diese sind die Existenz eines Gleichspannungsanteils, das Auftreten von Harmonischen und die zeitliche Ableitung der Spannungsform. Demzufolge ist die bipolare Sinusspannung die einzige harmonische Anregung. Jedoch ist bei allen Sinusspannungen der kapazitive Strom zeitabhängig, weil die Ableitung des Sinus nicht konstant ist (vgl. ersten Summand in Gl. (2.3.2)). Dahingegen ist der kapazitive Strom bei den Dreieckspannungen betraglich konstant. Ebenso wird deutlich, dass unipolare Signale immer einen Gleichspannungsanteil^b besitzen, sodass während solcher Messungen auch Relaxationsmechanismen wie in Kap. 2.1.2 beschrieben, auftreten können. Infolgedessen werden in vorliegender Arbeit ausschließlich zyklische Messungen durchgeführt (bei Nutzung unipolarer Signale), um eine Zeitabhängigkeit der $D(E)$ -Charakteristika aufgrund von Relaxationsmechanismen zu untersuchen.

Orientierende Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des $D(E)$ -Verhaltens wurden mit Hilfe einer modularen Erweiterung des bestehenden Aufbaus getätigt. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit den Werkstätten des Instituts für Physik der MLU Halle ein beheizbarer Probenstisch basierend auf einer Kapton Heizfolie samt 2-Punkt Temperaturregler mit einem Pt100 Folienthermometer als Sensor konzipiert. Eine große Herausforderung war das Verhindern von eingekoppelten Störungen auf das Messsignal durch den Heizvorgang. Aus diesem Grund wurde zum einen ein Akkupack als Stromversorgung für den PID-Regler (Quantrol LC100, JUMO GmbH & Co. KG) gewählt. Zum anderen wurde anstelle

^bMittels Gleichspannungsanteil E_{DC} der unipolaren Dreieckspannung folgt unmittelbar Gl. (2.3.15) in vereinfachter Form: $\Delta D = \sigma E_{\text{DC}} \cdot t = \sigma E_{\text{max}}/2 \cdot f^{-1}$.

eines pulsbreitenmodulierten Signals eine Gleichspannung als Heizspannung verwendet. Die Heizfolie und das Folienthermometer befinden sich in einem Kupferblock, welcher sowohl als Heiztisch als auch als untere Elektrode fungierte. Für einen guten thermischen Kontakt wurde ein Stempel aus Polyetheretherketon verwendet, welcher die Probe außerhalb der Elektrode auf den Heiztisch presste. Des Weiteren wurde zusätzlich ein 110 μm -dickes Al-Plättchen auf die Elektrode gelegt, um die Kraft des Federkontaktstifts zu verteilen, welcher mit Hilfe eines feinmechanischen Positionierens (Modell S-725-PLM, Signatone) kontaktiert wurde. Einerseits wurde eine Beschädigung der Probe verhindert und andererseits wurde der thermische Kontakt zwischen Heiztisch und unterer Elektrode verbessert. Erste Temperaturuntersuchungen an polymerbasierten Schichten sind durch Marius Falkenstein im Rahmen seiner Masterarbeit entstanden [70]. Dabei wurde festgestellt, dass das Pt100 Folienthermometer die Temperatur an der Oberfläche des Kupferblocks nicht hinreichend genau misst. Aus diesem Grund erfolgte in vorliegender Arbeit eine zusätzliche Temperaturmessung mit Hilfe eines Mantelthermoelements auf der Oberfläche des Kupferblocks, welche letztendlich auch als Proben temperatur genutzt wurde.

3.3.1.2. Hinweise zu Messparameter und Auswertung

Der diskutierte Aufbau wurde verwendet, um unipolare und bipolare $D(E)$ -Charakteristika sowie den Durchschlag zu untersuchen. Für Letzteren wurde eine lineare Spannungsrampe an eine jungfräuliche Probe angelegt, wobei zur Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Proben die Rate des Feldes auf ungefähr $10 \text{ MV m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ konstant gehalten wurde. Dies entspricht einer Spannungsrampe von etwa 80 V s^{-1} . Bipolare Messungen bei 1 Hz wurden zur Untersuchung ferroelektrischer Eigenschaften genutzt. Dagegen wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, zyklische unipolare Dreiecksspannungen bei 2 Hz mit dreißig Perioden verwendet, um die dielektrischen Energiespeichereigenschaften zu untersuchen.

Die komplette Analyse der Rohdaten wurde mittels Wolfram Mathematica 10.3 (Wolfram Research, Inc.) vollzogen. Dazu zählen neben den bereits diskutierten Größen, wie Energiedichte und Leitfähigkeit, auch die Berechnung der Stromdichte aus der zeitabhängigen Verschiebung mittels numerischer Ableitung. Die zugehörigen Quelltexte sind in Kap. A.1 zu finden. Die prinzipielle Auswertung der Energiedichten wird im Folgenden skizziert. Zuerst werden alle Perioden im kompletten Messzyklus separiert. Anschließend findet eine Unterteilung in Aufladungs- und Entladungskurve anhand der Maximalspannung für jeden Zyklus statt. Die so erhaltenen Kurven werden mittels eines Polynoms, meist 8. Grades, angepasst, sodass die Bestimmung der Energiedichte auf eine Integration dieser Polynome zurückgeführt wird^c. Auf diese Weise können auch charakteristische Werte, wie ΔD und D_{max} aus Abb. 2.10(b), für jede Periode abgelesen werden.

Die Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit basiert im Wesentlichen auf der Aufspaltung der $D(E)$ -Kurve, welche nach Gl. (2.3.15) mit der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist. Da der elektrische Mechanismus nicht zwingend ohmsch ist, wird der so berechnete Wert im weiteren Verlauf der Arbeit effektive Leitfähigkeit σ_{eff} bezeichnet, welche je nach Mechanismus feldabhängig sein kann. Die allgemeine Beziehung zwischen der zugehörigen Stromdichte

^cDieses Vorgehen entspricht prinzipiell der Verwendung eines Savitzky-Golay-Filters [71] mit einer Fensterbreite gleich der Länge des Datensatzes, wobei in vorliegender Arbeit der Datensatz zusätzlich zur Glättung auch integriert statt differenziert werden soll.

$j_{\text{el}}(E)$ und σ_{eff} wird nachstehend für eine unipolare Dreiecksspannung hergeleitet.

$$\Delta D = \int_0^{f^{-1}} j_{\text{el}}(t) dt \stackrel{!}{=} \sigma_{\text{eff}} \int_0^{f^{-1}} E(t) dt \quad (3.3.2)$$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{eff}} = \frac{2f}{E_{\text{max}}} \int_0^{f^{-1}} j_{\text{el}}(t) dt \quad (3.3.3)$$

In einem letzten Schritt wird das Integral in Gl. (3.3.3) für jede Halbperiode gesondert betrachtet, weil sich die Ableitung dE/dt gemäß Gl. (2.3.11) im Vorzeichen unterscheidet. Anschließend wird die Integrationsvariable t durch E substituiert.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{2f}{E_{\text{max}}} \left(\int_0^{(2f)^{-1}} j_{\text{el}}(t) dt + \int_{(2f)^{-1}}^{f^{-1}} j_{\text{el}}(t) dt \right) \quad (3.3.4)$$

$$= \frac{2}{E_{\text{max}}^2} \int_0^{E_{\text{max}}} j_{\text{el}}(E) dE \quad (3.3.5)$$

Mittels Gl. (3.3.5) folgt für das ohmsche Gesetz (2.2.8) erwartungsgemäß $\sigma_{\text{eff}} = \sigma$, weil die effektive Leitfähigkeit so definiert ist, dass ein ohmscher Widerstand die gleiche Differenz ΔD innerhalb eines Zyklus aufweisen würde. Alle anderen Transport- und Injektionsmechanismen weisen mit Ausnahme der SCLC einen komplexeren $j(E)$ -Zusammenhang auf, sodass teils keine einfachen analytischen Ausdrücke für σ_{eff} und die in Wärme umgewandelte Energie pro Periode berechnet werden können. Demzufolge werden diese beiden Größen im Folgenden lediglich für die SCLC betrachtet. Durch Einsetzen von Gl. (2.2.9) in Gl. (3.3.5) folgt unmittelbar Gl. (3.3.6) mit einem linearen Zusammenhang $\sigma_{\text{eff}}(E_{\text{max}})$.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{2\alpha}{3} E_{\text{max}} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{9\Theta}{8h} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \quad (3.3.6)$$

Die zugehörige Verlustenergie

$$w_{\text{SCLC}} = \frac{1}{4f} \alpha E_{\text{max}}^3 \quad (3.3.7)$$

berechnet sich analog zum ohmschen Fall, welcher bereits ausreichend in Kap. 2.3.2.1 diskutiert wurde, und mittels Gl. (3.3.6) folgt

$$w_{\text{SCLC}} = \frac{3}{8f} \sigma_{\text{eff}} E_{\text{max}}^2 \cdot \quad (3.3.8)$$

3.3.1.3. Messunsicherheit der Ergebnisse

Die Messunsicherheit der ermittelten Ergebnisse kann im Wesentlichen auf drei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen auf die Volumenbestimmung, zum anderen auf die Messunsicherheiten der Ladungs- und Spannungsmessungen und zuletzt auf die Ungenauigkeit der Auswertalgorithmen, wobei letztere Fehlerquelle schwer quantitativ zu erfassen ist. Im Folgenden werden alle drei Einflüsse separat diskutiert.

Die Messuhr besitzt eine Unsicherheit von $\pm 0,5 \mu\text{m}$, was einem relativen Fehler von ca. 6% bei einer Probendicke von $8 \mu\text{m}$ entspricht. Dahingegen ist der Fehler der Flächenbestimmung mit Hilfe der Mikroskopaufnahmen aus Abb. 3.2 zu vernachlässigen, sodass der Volumenfehler maßgeblich von der Bestimmung der Dicke abhängt.

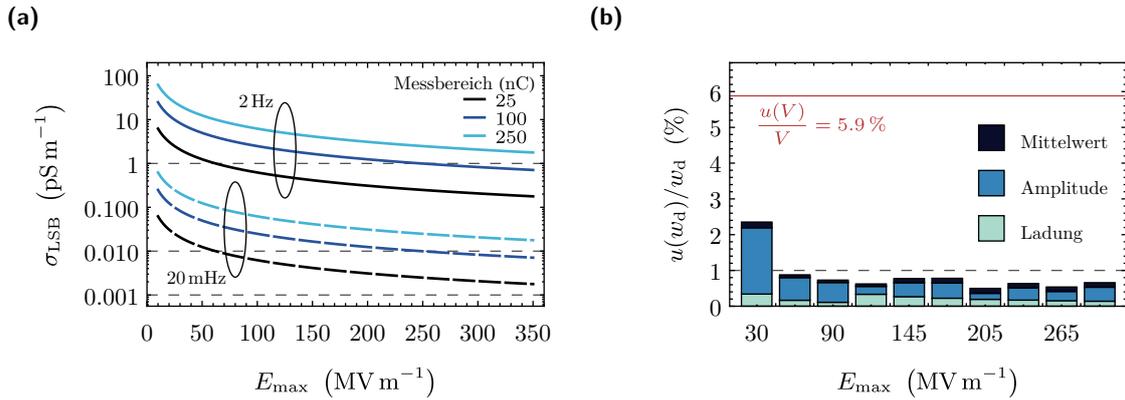


Abbildung 3.5.: (a) Auflösung der Leitfähigkeit ausgehend von Q_{LSB} für die drei kleinsten Messbereiche bei Frequenzen von 20 mHz (gestrichelt) und 2 Hz. (b) Relative Messunsicherheit der entladenen Energiedichte in Abhängigkeit von der Amplitude, wobei sich der Größtfehler aus Mittelwert (schwarz), Amplitude (blau), Ladung (hellblau) und Volumen (nicht im Balkendiagramm enthalten, sondern zusätzlich als rote Linie dargestellt) zusammensetzt.

Die Unsicherheit der Ladungsmessung ist auf die Auflösungen vom ADC zurückzuführen. Je nach verwendetem Messbereich $Q_{\text{Messbereich}}$ wird die Auflösung durch das entsprechende geringwertigste Bit (*least significant bit*, LSB)

$$Q_{\text{LSB}} = \frac{2 \cdot Q_{\text{Messbereich}}}{2^{12}} \quad (3.3.9)$$

definiert. Das heißt, dass ein Messpunkt mit einer Genauigkeit des Digitalisierungsfehlers $\pm \frac{1}{2} Q_{\text{LSB}}$ angegeben werden kann [72]. Dahingegen entspricht gemäß dem Größtfehler die Messunsicherheit für Ladungsdifferenzen dem LSB selbst. Folglich können nur Ladungsunterschiede $\geq 12 \text{ pC}$ für den kleinsten Messbereich 25 nC erfasst werden. Offensichtlich sollte der Messbereich immer so gering wie möglich gewählt werden, weil so die höchste Genauigkeit erzielt werden kann. Jedoch begrenzt der Messbereich ebenso die zeitabhängige Untersuchung, weil pro Periode eine Nettoladung $\Delta D \cdot A$ aufgrund des Leckstroms fließt und so der Messbereich nach einer bestimmten Zeit überschritten wird. Die Unsicherheit für die Spannungsmessung wird abgeschätzt aus dem Unterschied zwischen Soll- und Messwert der Amplitude, weil aus analysetechnischen Gründen stets mit dem Sollwert gearbeitet wird.

Die Unsicherheit der Auswertelgorithmen wird im Wesentlichen über statistische Fehler quantifiziert. Aufgrund der zyklischen Messung besteht die Möglichkeit einer Mittelwertbildung samt zugehöriger Berechnung der Streuung des Mittelwerts, sofern die Messgröße auch statistisch verteilt ist. Bei Regressionsanalysen werden unter anderem Standardabweichungen der zugehörigen Parameter berechnet, um deren Streuung abzuschätzen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Fehlerabschätzungen je nach Messbereich, Frequenz, Amplitude und Algorithmus gesondert durchgeführt werden müssen. Grundsätzlich gilt aber, dass der Volumenfehler einen wesentlichen Anteil bei der Messunsicherheit der Energiedichte hat. Gleiches gilt für die Leitfähigkeit mit der Unsicherheit der Ladungsmessung. Ursächlich hierfür ist der geringe Ladungsfluss während einer Periodendauer aufgrund eines Leckstroms. Im Folgenden werden die Unsicherheiten der Leitfähigkeit und entladenen Energiedichte beispielhaft betrachtet.

Aus der kleinsten Auflösung für Ladungsdifferenzen kann eine entsprechende Verschiebung

von $16 \mu\text{C m}^{-2}$ bei Annahme eines Elektrodendurchmessers von 1 mm berechnet werden. Mit Hilfe eines so berechneten Wertes kann im Folgenden die Auflösung der Leitfähigkeit bei gegebener Frequenz und Amplitude mit Hilfe von Gl. (2.3.15) berechnet werden. Die resultierende Auflösung σ_{LSB} ist in Abb. 3.5(a) für die drei kleinsten Messbereiche dargestellt. Demnach sind bei einer Frequenz von 20 mHz Leitfähigkeiten unterhalb von 1 fS m^{-1} bis 10 fS m^{-1} gar nicht bis eingeschränkt auflösbar. Dagegen sind schon bei einer relativ schnellen Messung bei 2 Hz Leitfähigkeiten kleiner 1 pS m^{-1} teils nicht messbar. Jedoch sind diese Grenzen nicht als absolut anzusehen, weil sie durch die Annahme eines Elektrodendurchmessers zustande kamen^d. So können prinzipiell geringere Leitfähigkeiten bei Durchmessern größer als 1 mm gemessen werden. Dessen ungeachtet existiert eine weitere Fehlerquelle aufgrund einer nichtlinearen Regressionsanalyse zur Bestimmung der Probenleitfähigkeit, welche erst in Kap. 4.3.1.1 ausführlich beschrieben wird. Aus diesem Grund ist auf Kap. A.2.2 im Anhang verwiesen, wo sich eine detaillierte Auseinandersetzung mit den zusätzlichen Einflüssen auf die Gesamtunsicherheit der Leitfähigkeit durch Regression und Volumenbestimmung befindet.

Abbildung 3.5(b) zeigt exemplarisch eine vollständige Fehleranalyse für die entladene Energiedichte w_d einer realen Messung. Die Abschätzung basiert auf der Annahme, dass die Fläche w_d proportional zur Differenz $D_{\text{max}} - \Delta D$, zur Amplitude E_{max} und zum Volumen V ist (vgl. Abb. 2.10(b)). Dem folgend können alle zugehörigen relativen Unsicherheiten berechnet werden. Ein statistischer Fehler wird durch die Streuung des Mittelwerts bei 30 Perioden abgeschätzt. Aus Abb. 3.5(b) wird deutlich, dass im Allgemeinen der Größtfehler, basierend auf der Messunsicherheit elektrischer Größen und statistischer Streuung, kleiner 1 % ist. Dahingegen ist der relative Volumenfehler etwa sechsmal größer und stellt somit den größten Anteil am Gesamtfehler dar. Nichtsdestotrotz wird der Volumenfehler, sofern nicht anders angegeben, im weiteren Verlauf nicht explizit in Diagrammen berücksichtigt. Der Grund hierfür ist der Fokus der vorliegenden Arbeit. Dieser liegt nicht auf der Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Proben, wo der Volumenfehler unentbehrlich wäre, sondern auf dem Vergleich von Resultaten aus unterschiedlichen Messverfahren der gleichen Probe. Ist demzufolge der abgeschätzte Fehler so gering, dass der zugehörige Fehlerbalken in einem Diagramm schwer erkennbar ist, wird auf einen Fehlerbalken verzichtet.

Abschließend ist anzumerken, dass bei großen Messzeiten und kleinem Messbereich eine geringe Drift des Integrierverstärkers auftreten kann. Diese Fehlerquelle kann im Allgemeinen vernachlässigt werden, weil der Einfluss mittels externer Korrekturspannung nahezu unterdrückt werden kann (siehe Abb. 3.6(a)). Der zugehörige Strom, welcher bei offenen Klemmen gemessen wurde, fällt exponentiell mit einer Zeitkonstante von etwa 160 s von 4 pA auf $-0,26 \text{ pA}$ (von 7 pA auf 3 pA) für den korrigierten (nicht korrigierten) Fall. Untersuchungen über 15 Stunden zeigten jedoch ein komplexeres und nicht reproduzierbares Verhalten (siehe Kap. A.2.3 im Anhang). Demzufolge wird im Folgenden der Einfluss eines zusätzlichen konstanten Stromes auf die Messung der Leitfähigkeit diskutiert. In Abb. 3.6(b) sind die entsprechenden Leitfähigkeiten

$$\sigma_{\text{Drift}} = \frac{2}{E_{\text{max}}} \cdot \frac{\dot{Q}_{\text{Drift}}}{A} \quad (3.3.10)$$

^dDie absolute Größe ist der Leitwert bzw. der Isolationswiderstand der Probe, welche unabhängig von der Probengeometrie sind. Im Anhang ist das analoge Diagramm zu Abb. 3.5(a) für die maximal messbaren Widerstandswerte in Abb. A.1 dargestellt.

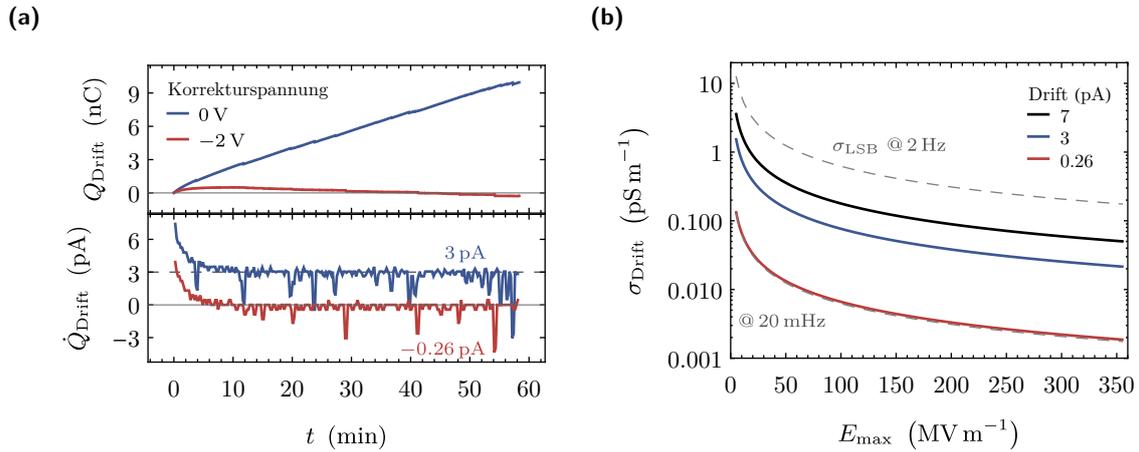


Abbildung 3.6.: Auswirkung der Drift des Integrierverstärkers auf die Auswertung. (a) Zeitabhängige Ladungsmessung mit numerisch berechnetem Strom bei offenen Klemmen ohne (blau) und mit Korrekturspannung (rot). (b) Resultierende Auswirkungen eines konstanten parasitären Stroms auf die Bestimmung der Leitfähigkeit mit eingezeichneter Auflösung im kleinsten Messbereich (grau gestrichelt).

für Ströme zwischen 0,26 pA und 7 pA, was die stationären und maximalen Ströme aus Abb. 3.6(a) abschätzt, dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass bei 2 Hz sogar der nicht korrigierte Fall im transienten Bereich (zwischen schwarzer und blauer Kurve) unterhalb der Auflösung liegt, sodass die Drift hier ohne Bedenken vernachlässigt werden kann, was auch eine Testmessung an einem kommerziellen Kondensator in Kap. A.2.4 im Anhang verdeutlicht. Jedoch nimmt der Einfluss zu kleineren Frequenzen zu, sodass lediglich eine Drift von 0,26 pA die Auflösung bei 20 mHz nicht wesentlich verändert. Folglich limitiert die Drift die Auflösung der Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen, sodass im Allgemeinen mit dem verwendeten Messaufbau Leitfähigkeiten unterhalb von $0,1 \text{ pS m}^{-1}$ nicht ohne Weiteres messbar sind.

3.3.2. Strom-/Ladungsmessung und Messung der Selbstentladung

Bei einer Strom-/Ladungsmessung wird nach Anlegen einer konstanten Spannung für eine definierte Zeitdauer die jeweilige Größe im Stromkreis gemessen. Diese Zeitreihe erlaubt die Unterscheidung zwischen transientem und stationärem Zustand. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Elektrometer Modell 6517A (Keithley Instruments, Inc.) in Kombination mit dem Programm LabVIEW (National Instruments) genutzt, um den Strom bzw. die Ladung zeitabhängig unter dem Einfluss einer Gleichspannung bis 1 kV zu untersuchen. Mit diesem Aufbau betrug der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten etwa 1,1 s, sodass schnelle Energiespeicherprozesse mittels Ladungsmessung und Prozesse mit großer Relaxationszeit mittels Strommessung untersucht worden. Die äußere Beschaltung ist in beiden Fällen identisch und der prinzipielle Messaufbau ist in Abb. 3.7 dargestellt. Intern unterscheiden sich die Messungen durch verschiedene OPV-Schaltungen, welche im Wesentlichen auf dem Strom-Spannungs-Wandler bzw. Integrierverstärker basieren [73]. Die externe Schutzschaltung besteht aus zwei Dioden des Typs 1N3595 und einem Serienwiderstand R gleich $1,19 \text{ M}\Omega$, welcher den Strom bei Probendurchschlag auf unter 10 mA limitieren muss, sodass die Eingänge des Elektrometers nicht beschädigt werden. Folglich ist theoretisch eine Zeitkonstante

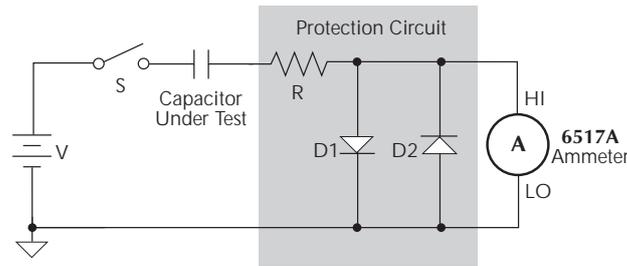


Abbildung 3.7.: Messschaltung zur Strom-/Ladungsmessung eines Kondensators am Elektrometer Modell 6517A mit externer Schutzschaltung (graue Box). [73]

kleiner 0,6 ms bei einer maximalen Probenkapazität von 0,5 nF zu erwarten, was die Nutzung der Ladungsmessung für die Untersuchung der Energiespeichereigenschaften bestätigt. Die direkte Messung der Selbstentladung basiert auf einem im Rahmen dieser Arbeit konzipierten Verfahren bestehend aus einer Ladungsmessung mit steuerbarer Messspitze. Charakteristisch hierfür sind die drei zeitlich getrennten Abschnitte Aufladung, Abheben des Federkontaktstiftes für eine wohldefinierte Zeit und unmittelbare Entladung. Dieses Verfahren erhält im Folgenden die Bezeichnung CLD-Messung (*charging-lift-discharging*) basierend auf der englischen Übersetzung der einzelnen Abschnitte. Bei der Aufladung wurde für 60 s eine konstante Spannung an die Probe angelegt, um sie vollständig aufzuladen. Durch Anheben des Federkontaktstiftes mit Hilfe eines Piezoelements wurde die Selbstentladung, wie bereits in Abb. 2.9 hinreichend diskutiert, ausgelöst. Nach der Hubzeit t_{lift} wurde die Messspitze wieder gesenkt und eine Entladung für 60 s folgte unmittelbar, sodass die verbleibende Ladung nach der Selbstentladung auf den Elektroden gemessen wurde. Durch Variieren der Hubzeiten zwischen 10 s und 2000 s konnte die Selbstentladung zeitaufgelöst untersucht werden.

3.3.3. Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie beschreibt die frequenzabhängige Messung der Impedanz bei Anlegen einer harmonischen Spannung. Bei diesem Verfahren wird eine geringe Amplitude gewählt, sodass auch der resultierende Strom in guter Näherung harmonisch ist. Somit wird das sogenannte Klein-Signal-Verhalten von Dielektrika auf Basis der Impedanz, welche sich aus Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung und deren Amplitudenverhältnis zusammensetzt, untersucht. Mit Hilfe der Phasenverschiebung ist sofort erkennbar, ob sich die Probe kapazitiv, induktiv oder resistiv verhält. Üblicherweise wird bei Dielektrika der Verlustwinkel δ anstatt der Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung verwendet. Die komplexe Impedanz Z^* , deren Betrag $|Z|$ und der Verlustfaktor $\tan \delta$ sind nachfolgend aufgelistet.

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad (3.3.11)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.3.12)$$

$$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.3.13)$$

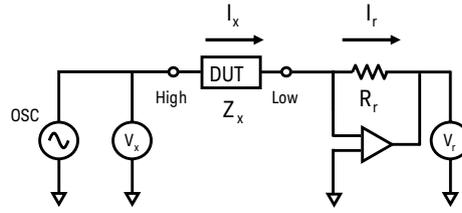


Abbildung 3.8.: Prinzipschaltung der Impedanzmessung mittels der „*auto-balancing bridge*“-Methode. DUT (*device under test*) bezeichnet die Probe und R_r den Referenzwiderstand. [76]

Ein Vorteil der Impedanzspektroskopie ist, dass die Untersuchungen über einen großen Frequenzbereich in überschaubarer Zeit abgeschlossen sind, um orientierende Informationen über die Probe zu erhalten. Nachteilig ist aber, dass zur detaillierten Analyse des Datensatzes ein realistisches Ersatzschaltbild, welches die dielektrischen Eigenschaften genau abbildet, erforderlich ist. Dies wird zusätzlich durch die Mehrdeutigkeit von Ersatzschaltbildern erschwert, da unterschiedliche Ersatzschaltbilder identische Resultate hervorbringen können [74].

In vorliegender Arbeit wurde ein Präzisions-LCR-Meter Agilent 4284A (Keysight Technologies, Inc.) im Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz verwendet. Dieses Gerät basiert auf der „*auto-balancing bridge*“-Methode [75], wobei der Strom durch einen Referenzwiderstand so geregelt wird, dass er dem Probenstrom betraglich gleicht (siehe Abb. 3.8). Der Einfluss der Zuleitungen ist aufgrund von auftretenden Streukapazitäten nicht zu vernachlässigen, weswegen die „*four-terminal pair*“-Konfiguration zur Kontaktierung der Probe verwendet wurde. Bei dieser Konfiguration werden die Außenleiter der Zuleitungen erst unmittelbar vor der Probe kurzgeschlossen, sodass die durch den Stromfluss erzeugten Magnetfelder der Innen- und Außenleiter sich gegenseitig auslöschen [76]. Im Rahmen der hilfswissenschaftlichen Tätigkeit von René Sauer wurde eine Automatisierung zur aufeinanderfolgenden Impedanzmessung aller Kontakte auf einer Probe mit Hilfe der steuerbaren Positionierung des Federkontaktstifts erarbeitet. Auf diese Weise war ein erster, schneller Überblick über Homogenität und Qualität der Probe möglich.

Die Messdaten können mittels vier komplexer Größen untersucht werden: Impedanz Z^* , Admittanz Y^* , Modulus M^* und Permittivität ε_r^* . Die Impedanz stellt stets die Grundlage für die Auswertung dar, da sie die eigentliche Messgröße ist. Die anderen drei komplexen Größen sind im Folgenden definiert.

$$Y^* = (Z^*)^{-1} \quad (3.3.14)$$

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (3.3.15)$$

$$\varepsilon_r^* = (M^*)^{-1} = (i\omega C_0 Z^*)^{-1} \quad \text{mit } C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{h} \quad (3.3.16)$$

Die Kapazität C_0 entspricht einem zur Probe äquivalenten Kondensator, jedoch mit Vakuum zwischen den Elektroden. Die Visualisierung einer einzelnen komplexen Größe kann als Frequenzabhängigkeit der jeweiligen Komponenten (Real-/Imaginärteil oder Betrag/Winkel) oder als Ortskurve erfolgen, wie bereits in Abb. 2.4 dargestellt. Üblicherweise werden die komplexen Größen paarweise betrachtet, um eine mögliche Überlagerung verschiedener Relaxationsmechanismen festzustellen. So zeigt ein Ersatzschaltbild bestehend aus zwei RC -Parallelgliedern in Reihe mit $R_1 \gg R_2$ und $C_1 = C_2$ lediglich einen Halbkreis mit dem

Durchmesser R_1 in der Ortskurve der Impedanz. Dahingegen sind in der Ortskurve des Modulus zwei gleich große Halbkreise, und somit zwei Relaxationen, erkennbar [77]. Im Rahmen dieser Arbeit war neben der Impedanz die Betrachtung der komplexen Permittivität nach Gl. (3.3.16) angemessen.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

„Everything is interesting if you go into it deeply enough.“

– Richard P. Feynman

4.1. Einfluss der Substrattemperatur auf die Struktur

In Kap. 2.1.3 wurden die unterschiedlichen kristallinen Phasen, welche in P(VDF-HFP) auftreten können, diskutiert. Die kristallinen und amorphen Phasen, sowie die Ausrichtung der zugehörigen Kettenachsen, beeinflussen im Allgemeinen die Energiespeichereigenschaften des Kondensators [37, 78]. Die Kristallstruktur selbst ist stark vom Herstellungsprozess, sowie der elektrischen, thermischen und mechanischen Vergangenheit der Schicht abhängig [35]. So kann beispielsweise das Lösungsmittel bei der Schichtherstellung aus einer Polymerdispersion die erhaltene Kristallstruktur maßgeblich beeinflussen und hohe elektrische Felder können neue Phasen induzieren. Zur Identifizierung kristalliner Phasen in PVDF eignet sich eine Kombination aus HRXRD, DSC und Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie [79]. Des Weiteren zeigen frühere Untersuchungen an den in dieser Arbeit verwendeten Proben einen erheblichen Einfluss der Substrattemperatur auf die Topografie der P(VDF-HFP)-Schicht [62]. Li *et al.* untersuchten den Herstellungsprozess von PVDF mit dem Lösungsmittel DMF und stellten dabei fest, dass eine hohe Luftfeuchtigkeit oder eine niedrige Substrattemperatur eine raue Oberfläche verursacht [80]. Gleichzeitig hat eine große Oberflächenrauheit einen negativen Einfluss auf die Durchschlagfeldstärke [81]. Im Folgenden werden aus eben genannten Gründen strukturelle Untersuchungen mittels HRXRD, DSC und AFM anhand einer Probenserie mit variierender Substrattemperatur T_S präsentiert, um Informationen über Kristallstruktur und Topografie zu erhalten.

4.1.1. Kristallstruktur und thermische Materialparameter

Abbildung 4.1 beinhaltet die aus der Literatur bekannten 2θ -Winkel der jeweiligen Beugungsmaxima für α -, β - und γ -PVDF [37, 53, 79]. Bei der Verwendung von Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung zeigen alle Phasen ein markantes Maximum nahe 20° , wobei α - und γ -PVDF noch weitere Maxima bei etwa 18° und 27° aufweisen. Dadurch lassen sich diese beiden Phasen von der β -Phase unterscheiden. Jedoch ist eine Unterscheidung zwischen α - und γ -Phase nicht ohne Weiteres möglich, sodass eine Probe mit solchem Beugungsmuster α -Phasen oder eine Mischung aus α - und γ -Phasen beinhaltet, weil reines γ -PVDF lediglich in Nanokompositen beobachtet wurde [82, 83].

In Abb. 4.2 ist der Einfluss der Substrattemperatur auf die Röntgenbeugungsmuster dargestellt. Der graue Graph zeigt das amorphe Signal des Probenhalters, welches ein breites Maximum bei rund 25° aufweist und in allen dargestellten Messungen enthalten ist. Zwischen den einzelnen Proben existieren keine gravierenden Unterschiede im Beugungsmuster, sodass der Einfluss der Substrattemperatur auf die parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen gering ist. Deutliche Maxima sind bei rund 18° und 20° erkennbar, was auf eine α -Phase

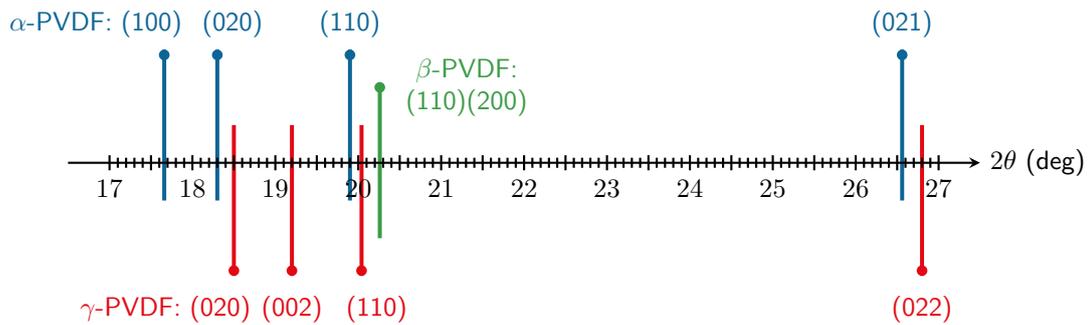


Abbildung 4.1.: 2θ -Winkel der Beugungsmaxima mit zugehörigen Reflexen für α - (blau), β - (grün) und γ -PVDF (rot) unter der Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung.

mit den Reflexen (100), (020) und (110) bzw. γ -Phase mit (020), (002) und (110) schließen lässt. Jedoch ist das Maximum des (021)-Reflexes für α -PVDF bzw. des (022)-Reflexes für γ -PVDF bei rund 27° nicht erkennbar, was an dem vom Probenhalter verursachten Hintergrund liegen könnte. Das eingefügte Diagramm in der oberen Ecke von Abb. 4.2 zeigt eine Vergrößerung der Beugungsmaxima für die Proben mit $T_S = 40^\circ\text{C}$ und 80°C . Die zugehörigen Messungen wurden unmittelbar nacheinander aufgenommen, sodass die gemessenen Intensitäten quantitativ verglichen werden können. Aufgrund der ausgeprägteren Maxima bei 80°C , vor allem beim ersten Maximum, ist auf eine erhöhte Kristallinität zu schließen. Des Weiteren verschieben sich die Maxima geringfügig zu kleineren Winkeln hin, was auf größere Gitterebenenabstände zurückzuführen ist und eine Beteiligung der α -Phase unterstreicht, weil diese Phase die größten Gitterebenenabstände aller Phasen aufweist.

Allein anhand der Diffraktogramme kann eine β -Phase nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da der zugehörige (110)(200)-Reflex ebenfalls bei etwa 20° liegt, so dass theoretisch alle Phasen in der Schicht enthalten sein können. Jedoch ist das Vorhandensein einer β -Phase aufgrund des hier verwendeten Herstellungsverfahrens äußerst unwahrscheinlich, da diese nur unter bestimmten Bedingungen^a entsteht [35, 79].

Die zugehörigen spezifischen Wärmekapazitäten der gleichen Probenserie wurden mittels DSC-Messungen im Bereich von -50°C bis 200°C analysiert. Die Resultate sind in Abb. 4.3 dargestellt. Dabei wurden die Schichten zuerst erhitzt, anschließend abgekühlt und wieder erhitzt. Diese drei Abschnitte werden im Folgenden jeweils mit 1. Aufheizen, Abkühlen und 2. Aufheizen benannt. Das 1. Aufheizen ist von primärem Interesse, weil hier die thermischen Materialparameter der abgeschiedenen Schicht, welche das Dielektrikum des Kondensators darstellt, charakterisiert werden. Jedoch können hier Artefakte aufgrund eines schlechten thermischen Kontakts von Probenmaterial und Tiegel auftreten, wie vereinzelt oberhalb der Schmelztemperatur T_M zu sehen ist. Die kleinen Peaks können von Teilen der Probe kommen, welche erst durch den eigentlichen Schmelzvorgang thermischen Kontakt zum Tiegel erhalten und so zeitverzögert schmelzen, was auf den ersten Blick höheren Temperaturen fälschlicherweise zugeordnet werden kann.

Bei umfänglicher Betrachtung aller Messabschnitte fällt auf, dass ausschließlich beim 1. Aufheizen eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Herstellung existiert. Hier ist lediglich der Schmelzpeak mit der zugehörigen Schmelztemperatur $T_M = 140^\circ\text{C}$ für alle Proben gleich. Die folgenden Abschnitte weisen nahezu identische Messwerte für alle Proben

^awie z.B. mechanisches Strecken, aus der Schmelze mit hohem Druck, Anlegen elektrischer Felder, Zugabe eines Kristallisationskeims oder aus einer Polymerdispersion mit Cyclohexanon

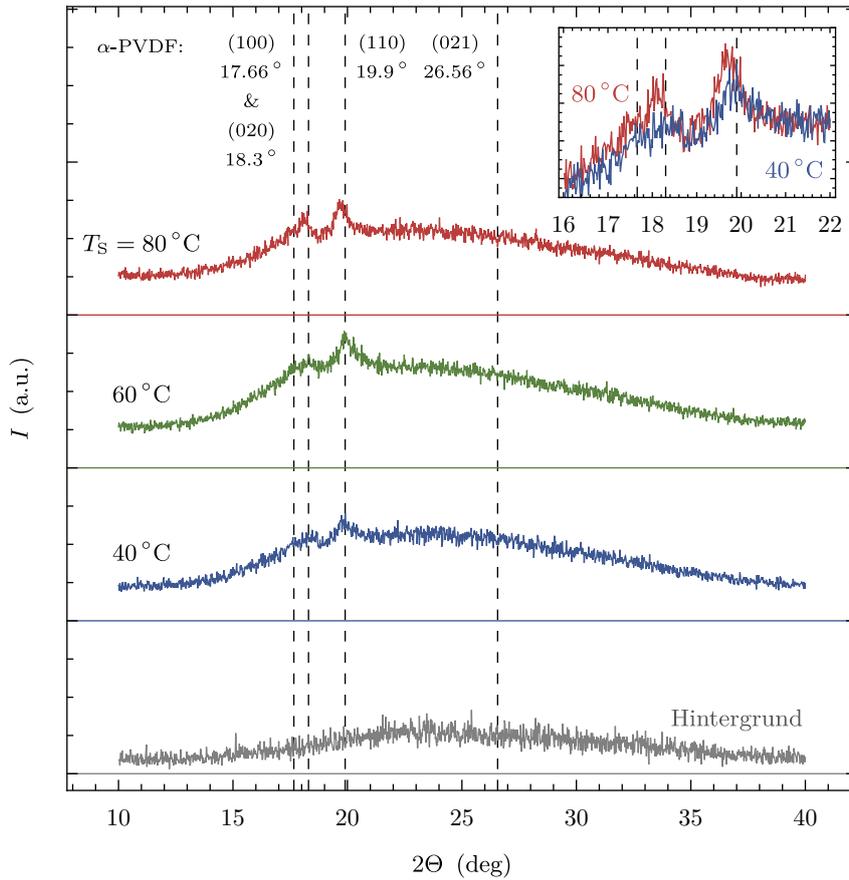


Abbildung 4.2.: Ergebnisse der HRXRD-Messung an P(VDF-HFP)-Schichten mit unterschiedlichen Substrattemperaturen von 40 °C (blau), 60 °C (grün) und 80 °C (rot) mit eingezeichnetem Hintergrundsignal vom Probenhalter (grau). Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Wert auf der Ordinate verschoben. Das innen liegende Diagramm zeigt einen vergrößerten Ausschnitt zwischen 16° und 22° für 40 °C und 80 °C. Die gestrichelten Hilfslinien markieren die zu erwartenden Reflexe von α -PVDF.

auf. Bevor die Messergebnisse beim 1. Aufheizen diskutiert werden, werden im Folgenden die Gemeinsamkeiten der beiden anderen Abschnitte beschrieben. Beim Abkühlen kristallisiert das Polymer bei der Kristallisationstemperatur $T_K = 110\text{ °C}$ erneut. Jedoch, im Gegensatz zum Herstellungsprozess, aus der Schmelze kommend mit einer konstanten Änderungsrate von 10 K min^{-1} .

Das 2. Aufheizen weist zwei klare Maxima auf. Keines der beiden Maxima wird durch einen möglichen Übergang zur paraelektrischen Phase hervorgerufen, da die Curie-Temperatur von reinem PVDF oberhalb der Schmelztemperatur bei 170 °C bis 200 °C liegt. Folglich ist sie nicht im Experiment zu beobachten^b [85]. Weiterhin würde eine α -Phase keinen solchen Übergang aufweisen, da diese Phase nicht ferroelektrisch ist. Das erste Maximum befindet sich bei der Kristallisationstemperatur T_K , bei welcher die beim Abkühlen entstandenen kristallinen Regionen sich umordnen. Das zweite Maximum entspricht dem Übergang vom festen zum

^bFür die Untersuchung des ferroelektrischen Phasenübergangs ist das Copolymer Polyvinylidenfluorid-*co*-Trifluoroethylen (P(VDF-TrFE)) geeignet, da es je nach VDF-Gehalt eine Curie-Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von 60 °C bis 140 °C aufweist. [84]

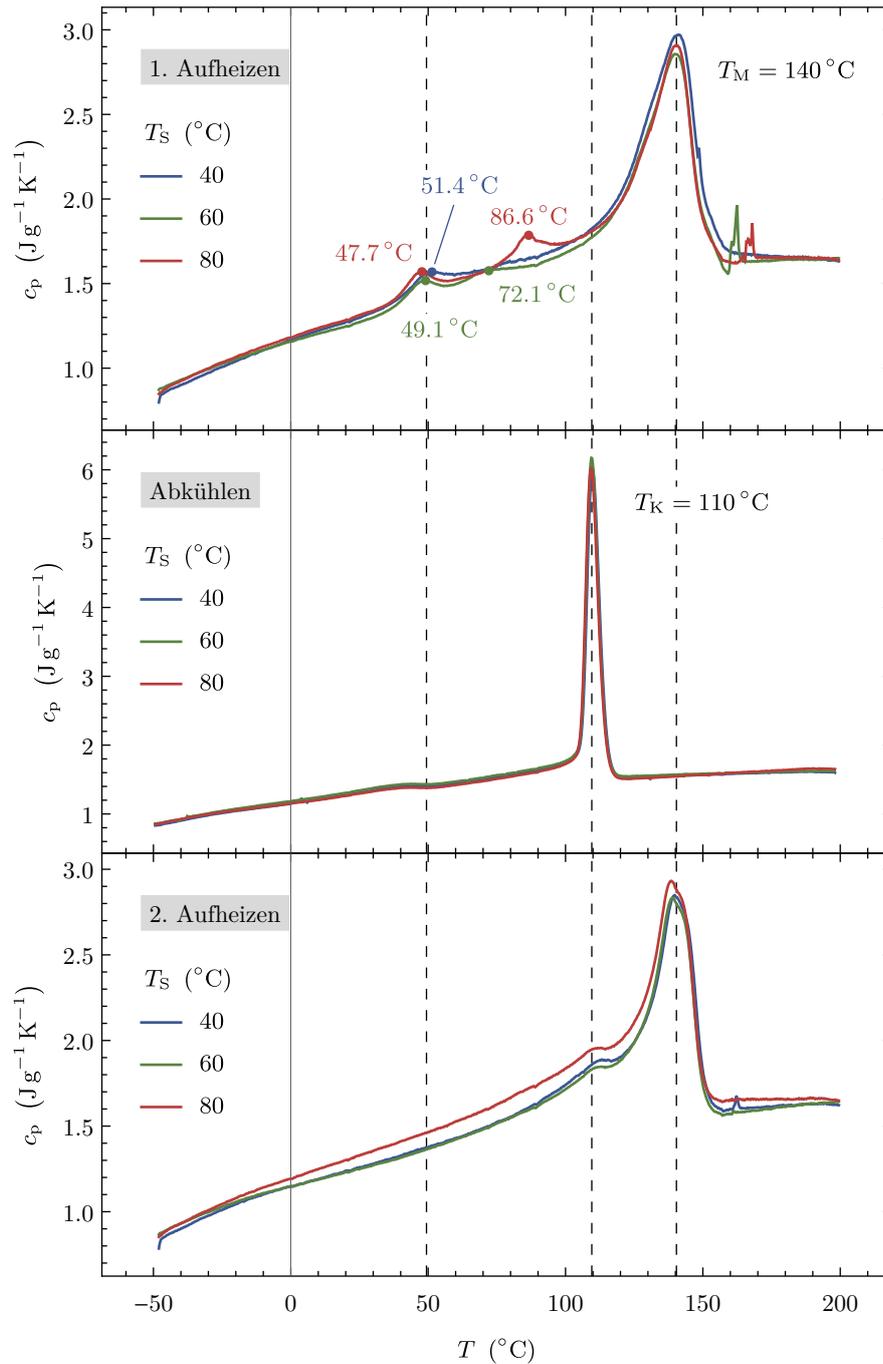


Abbildung 4.3.: Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen -50 $^{\circ}\text{C}$ und 200 $^{\circ}\text{C}$ beim Aufheizen, Abkühlen und erneuten Aufheizen mit einer Änderungsrate von 10 K min^{-1} .

flüssigen Aggregatzustand der Probe und befindet sich bei der gleichen Schmelztemperatur, welche bereits beim 1. Aufheizen ermittelt wurde. Reines PVDF zeigt eine Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Phase. So weist γ -PVDF eine um 10 $^{\circ}\text{C}$ höhere Schmelztemperatur als α -PVDF auf [82]. Da die in diesem Abschnitt gemessenen Schmelztemperaturen

gleich sind, werden gleiche kristalline Phasen in der untersuchten Probenserie vermutet. Der gemessene Wert ist jedoch kleiner als die aus der Literatur bekannten Werte für reines PVDF, aber stimmen mit anderen Arbeiten an P(VDF-HFP) überein [86]. Demzufolge ist ein Ausschließen der γ -Phase mittels DSC-Messungen anhand der absoluten Werte nicht möglich. Eine nähere Betrachtung des 1. Aufheizens zeigt ein erstes Maximum bei etwa 50 °C für alle Kurven, genauer gesagt bei 51,4 °C, 49,1 °C und 47,7 °C für eine Substrattemperatur von jeweils 80 °C, 60 °C und 40 °C. Daneben existiert noch ein weiterer separater Peak für die Proben mit einer Substrattemperatur von 60 °C bzw. 80 °C. Nämlich bei 72,1 °C und 86,6 °C, welche nahe bei den Substrattemperaturen selbst gelegen sind. Ähnlich wie die Kristallisationspeaks bei T_K während des Abkühlens und des 2. Aufheizens können auch die beiden hier genannten Maxima durch Umstrukturierung der während der Herstellung gebildeten Kristallite hervorgerufen werden. Dass die gefundenen Werte höher als die zugehörigen Substrattemperaturen sind, kann auf die zusätzlich verwendete IR-Strahlungstrocknung zurückgeführt werden, weil die Proben temperatur bei der Herstellung durch Absorption von IR-Strahlung oberhalb der Substrattemperatur liegen kann. Demzufolge ist es kein Widerspruch, dass die Probe mit $T_S = 40$ °C kein zusätzliches Maximum aufweist, weil es zu einer Überlagerung mit dem beobachteten 50 °C-Maximum kommen kann. Des Weiteren ist anzumerken, dass die Konvektionstrocknung stets auf 60 °C für die Probenserie eingestellt war, was den vorangegangenen Satz unterstützt. Der Ursprung des gemeinsamen Maximums bei 50 °C kann mit den hier getätigten Untersuchungen nicht aufgeklärt werden. Zwei potentielle Möglichkeiten sind eine Phasenumwandlung oder eine Verdickung von dünnen Lamellen, weil sich diese nicht im Gleichgewicht befinden und so stabiler werden [87]. Um die Lamellen an der Oberfläche zu untersuchen, werden im nächsten Abschnitt die Topografien der Proben mittels AFM untersucht. Abschließend ist basierend auf den thermischen Untersuchungen für die dielektrischen Eigenschaften festzustellen, dass diese irreversibel schon ab moderaten Temperaturen oberhalb 40 °C verändert werden können.

4.1.2. Topografie

Aufgrund der Tatsache, dass die P(VDF-HFP)-Schichten vom Substrat abgelöst werden, können zwei verschiedene Oberflächen untersucht werden. Diese sind zum einen die der Luft zugewandten Seite und zum anderen die Oberfläche, welche direkten Kontakt zum Substrat bei der Abscheidung hatte. Beide werden im Folgenden der Einfachheit halber schlicht Luftseite und Substratseite genannt. Der Einfluss der Substrattemperatur bei der Herstellung der Schichten auf deren Topografie ist für beide Seiten in Abb. 4.4(a) zu sehen. Dabei wird für die jeweilige Seite ein einheitlich skaliertes Farbbereich verwendet, sodass der Substrattemperatureinfluss auf die Oberflächenrauheit bereits qualitativ anhand der jeweiligen Farbgebung ersichtlich ist. So nimmt bei der Luftseite der Farbanteil von Schwarz und Weiß, welche dem Minimum und Maximum des Farbbereiches entsprechen, mit steigender Temperatur ab, was auf eine Verringerung der Rauheit schließen lässt. Dagegen sehen die Substratseiten sehr ähnlich aus, wobei der Einfluss des verwendeten Substrates selbst im späteren Verlauf des Abschnitts diskutiert wird. Der direkte Vergleich von Substrat- und Luftseite einer Probe zeigt starke Unterschiede. Zum einen ist die Substratseite mit einem maximalen Höhenunterschied von knapp 600 nm deutlich rauer als die Luftseite, welche lediglich maximale Unterschiede von rund 200 nm aufweist. Zum anderen werden auf der Luftseite radialsymmetrische kristalline Bereiche in Form von Sphärolithen sichtbar. Wobei die Lamellen innerhalb der Sphärolithe über amorphe Zwischenbereiche fest verbunden sind [88, S. 76-84]. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die durchschnittliche Größe der Sphärolithe ab, was auf ein

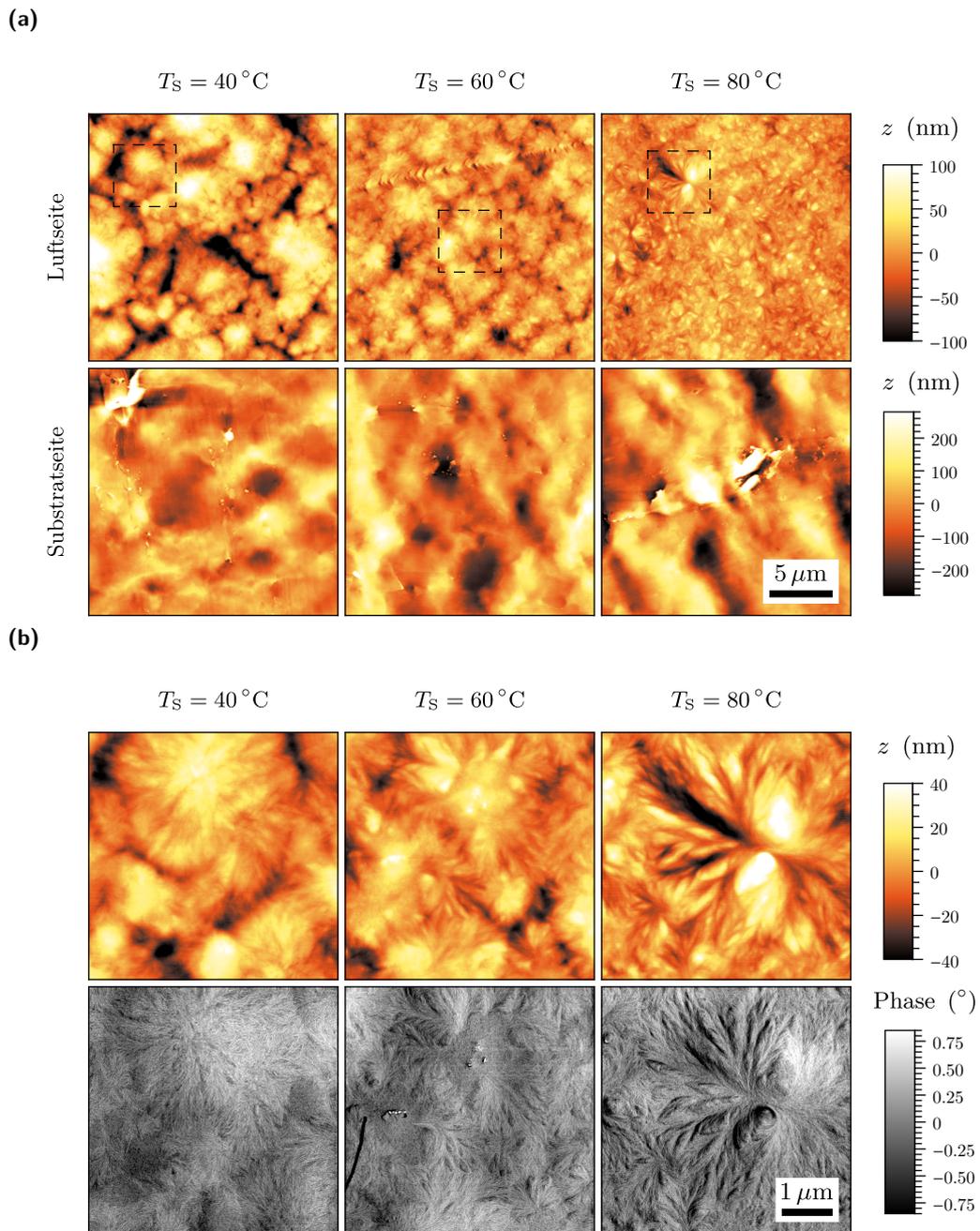


Abbildung 4.4.: Einfluss der Substrattemperatur auf die mittels AFM gemessene Topografie der Luft und Substrat zugewandten Seite der P(VDF-HFP)-Schicht nach Entfernen des Substrats (Al-Folie). (a) $(20 \times 20)\ \mu\text{m}^2$ -Höhenbilder, (b) Vergrößerung der in (a) mittels gestrichelter Quadrate markierten Bereiche mit zugehörigen Phasenbildern.

steigendes Biegemodul der Schicht schließen lässt [89]. Im Allgemeinen bedeutet dies, dass die Steifigkeit des Materials zunimmt und somit auch der Elastizitätsmodul. Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der durchschnittlichen Sphärolithgröße wäre auf eine erhöhte Anzahl von Kristallisationskeimen bei höheren Temperaturen zurückzuführen, sodass das Lamellenwachstum zeitiger beim Aufeinandertreffen unterschiedlicher Sphärolithe gestoppt

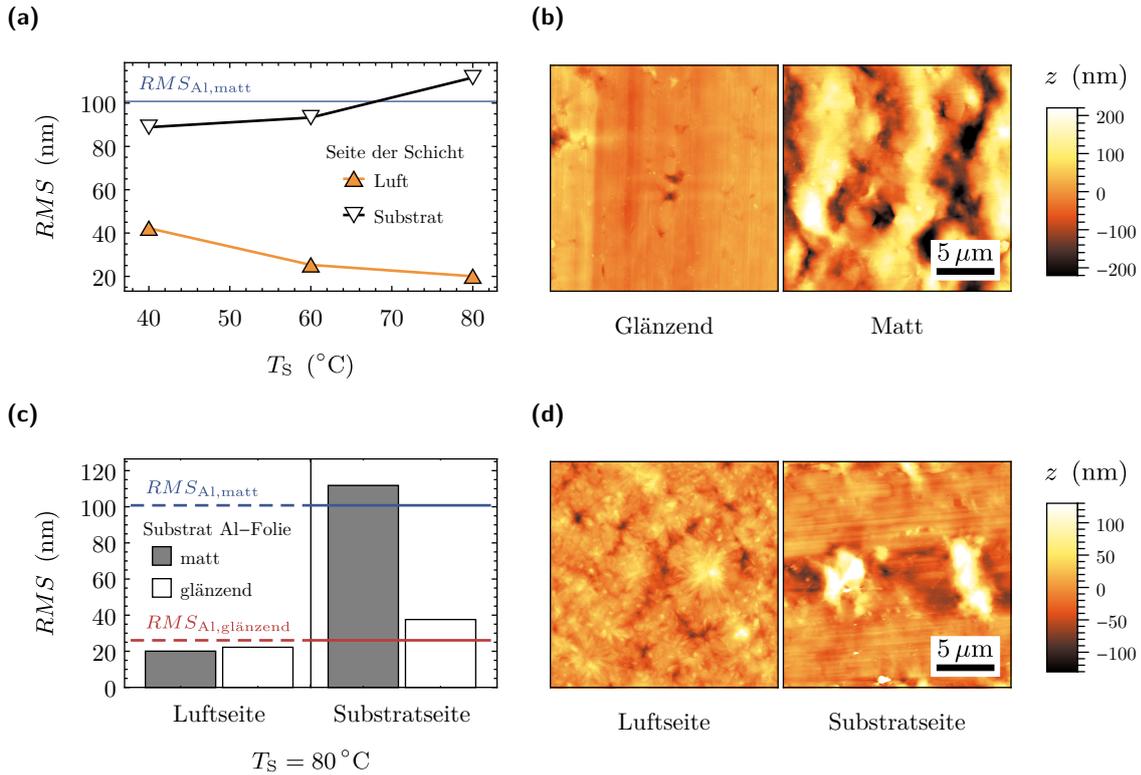


Abbildung 4.5.: (a) RMS -Wert in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für die der Luft und Substrat zugewandten Seite mit eingezeichnetem RMS -Wert des Substrates. (b) Topografie der matten und glänzenden Seite der Al-Folie, welche als Substrat dient. (c) Resultierende RMS -Werte der P(VDF-HFP)-Schichten bei der Verwendung jeweils beider Al-Seiten als Substrat bei $T_s = 80^\circ\text{C}$. (d) Topografien der P(VDF-HFP)-Schicht mit der glänzenden Al-Seite als Substrat bei 80°C .

wird [90, S. 168]. Die mittels gestrichelter Quadrate markierten Bereiche aus Abb. 4.4(a) sind in Abb. 4.4(b) mit höherer Auflösung und den zugehörigen Phasenbildern dargestellt, um weichere amorphe und härtere kristalline Regionen unterscheiden zu können [65]. So wird beobachtet, dass die Dicke der Lamellen mit steigender Substrattemperatur zunimmt, was im Einklang mit der Literatur ist [87]. Neben den beobachteten Sphärolithen existieren in den Zwischenbereichen ebenso Lamellen ohne erkennbare Überstruktur.

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Oberflächenrauheit wurde bereits qualitativ anhand der einheitlichen Farbgebung in Abb. 4.4(a) diskutiert. Dies und der Einfluss des Substrats selbst werden im Folgenden quantitativ anhand des RMS -wertes nach Gl. (3.2.1) detaillierter untersucht. Abbildung 4.5(a) beinhaltet die so berechneten RMS -Werte der jeweiligen Höhenbilder aus Abb. 4.4(a). Zusätzlich ist der RMS -Wert des Substrates $RMS_{Al,matt}$ (matte Seite der Al-Folie) bei etwa 100 nm als Linie eingezeichnet. Dieser Wert ist aus der zugehörigen Topografie in Abb. 4.5(b) berechnet worden, wobei zusätzlich die glänzende Al-Seite für die anschließende Betrachtung dargestellt ist. Der RMS -Wert der Luftseite fällt von ca. 40 nm auf 20 nm bei Erhöhung der Substrattemperatur von 40 auf 80°C . Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Untersuchungen an PVDF, welche ebenso mit Hilfe von DMF hergestellt worden [80]. So fanden Li *et al.* heraus, dass sich Wasser aus der Luft während der Herstellung mit DMF vermischt, wodurch eine Phasentrennung auftreten kann, weil das

Polymer nicht wasserlöslich ist. Eine hohe Herstellungstemperatur verkürzt den Trocknungsprozess, sodass demzufolge weniger Wasser aus der Umgebung aufgenommen werden kann. Für die Substratseite wird im untersuchten Temperaturbereich eine Zunahme des RMS -Wertes von etwa 90 nm auf 110 nm beobachtet, wobei all diese Werte nahe am Substratwert $RMS_{Al,matt}$ selbst liegen. Dies lässt schlussfolgern, dass die Topografie der Substratseite im Wesentlichen durch die Topografie des Substrates bestimmt wird. Um dies zu bestätigen, wurde eine zusätzliche Schicht auf der glänzenden Seite der Al-Folie bei $T_S = 80^\circ\text{C}$ hergestellt, weil die glänzende Seite der Al-Folie im Vergleich zur matten Seite deutlich glatter ist, wie qualitativ in Abb. 4.5(b) bzw. quantitativ in Abb. 4.5(c) anhand der blauen und roten Linie dargestellt ist. So ist der zugehörige RMS -Wert der glänzenden Seite $RMS_{Al,glänzend}$ gleich 26 nm, was etwa einem Viertel von $RMS_{Al,matt}$ entspricht. Die Topografien der Schicht, welche auf der glänzenden Al-Seite hergestellt worden, sind in Abb. 4.5(d) dargestellt und die zugehörigen RMS -Werte sind ebenso in Abb. 4.5(c) als weiße Balken mit schwarzem Rand erfasst. Letztere Abbildung zeigt deutlich den Einfluss des Substrats auf die Rauheit der Substratseite, welche sich für beide Fälle leicht oberhalb der Rauheit des Substrates selbst befindet. Die Rauheit der Luftseite ist, wie für solche Schichtdicken zu erwarten war, unabhängig von der Wahl des Substrates.

4.1.3. Zusammenfassung und Ausblick

Mithilfe unterschiedlicher struktureller Untersuchungen wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die P(VDF-HFP)-Schichten untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Röntgenbeugungsmuster für alle Proben nahezu identisch waren und eine Beteiligung der β -Phase äußerst unwahrscheinlich ist. Des Weiteren erlaubten die DSC-Ergebnisse keine Unterscheidung zwischen reiner α -Phase und einer Mischung aus α - und γ -Phasen, weil nicht auf die absoluten Schmelzpunkte für PVDF aus der Literatur zurückgegriffen werden konnte, da das Copolymer eine geringere Schmelztemperatur besitzt. Zukünftig könnte die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie mit optischen Methoden weiterhelfen. In dieser Arbeit wird im Folgenden auf eine elektrische Messmethode zurückgegriffen, um ferroelektrisches Verhalten nachweisen zu können und so Rückschlüsse auf die beteiligten Phasen zu ziehen. Die DSC-Kurven beim ersten Aufheizen deckten eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur auf, welche auch bei den topographischen Untersuchungen festgestellt wurde. Die Ursachen und Korrelationen zwischen beiden Methoden müssen in Zukunft mit Hinblick auf Überstruktur und Lamellengröße erforscht werden, um die Struktur der untersuchten Schichten weiter aufzuklären. Zum einen müssen die Auswirkungen von IR- und Konvektionstrocknung untersucht werden, zum anderen kann beispielsweise die Topografie mittels integriertem Heitzisch am AFM temperaturabhängig aufgenommen werden, um eine Korrelation zwischen DSC-Signal und Topografie herzustellen. Eine weitere Beobachtung bezieht sich auf die Größe der Sphärolithe, welche mit steigender Substrattemperatur geringer wird, was eine Erhöhung des E-Moduls im Allgemeinen verursacht. Der Durchschlag in polaren Fluorpolymeren ist elektromechanischer Natur, sodass dem Stark-Garton-Model entsprechend eine Erhöhung des E-Moduls eine Erhöhung der Durchschlagfeldstärke des Materials verursacht [60]. Eine ebenso positive Auswirkung auf die Durchschlagfeldstärke hat eine geringere Rauheit. Die vorliegende Arbeit zeigt deutlich wie die Rauheit am Polymer mittels geeigneter Wahl des Substrats und Substrattemperatur optimiert werden kann.

4.2. Elektrische Voruntersuchungen

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit werden, sofern nicht anders gekennzeichnet, ausschließlich elektrische Messungen an P(VDF-HFP)-Proben dargestellt, welche auf der matten Seite der Al-Folie bei 60 °C hergestellt wurden. Im Folgenden werden die Relaxationsmechanismen, wie ausführlich in Kap. 2.1.2 beschrieben, im Frequenz- und Zeitbereich untersucht. Nach Anlegen einer Gleichspannung an Polymerkondensatoren werden transiente Ströme in Form eines Curie-von Schweidler-Gesetzes (2.1.35) anstelle eines Debye-Exponentialgesetzes (2.1.29) beobachtet [29, 32]. Zusätzlich werden Leitfähigkeitsmechanismen in Form eines Leckstroms nach Gl. (2.3.1) im stationären Zustand sichtbar. Um die offene Frage aus dem letzten Kapitel der beteiligten Phasen teilweise zu klären, können bipolare $D(E)$ -Charakteristika bei entsprechend hohen Feldern verwendet werden. Wird keine ferroelektrische Hysterese sichtbar, handelt es sich für gewöhnlich um eine reine α -Phase. Jedoch können zwei unterschiedliche Effekte in PVDF die Interpretation erschweren. Der erste Effekt beschreibt feldinduzierte Phasenübergänge. So können α -Phasen in β - oder δ -Phasen übergehen [35], wobei das entsprechende Übergangsfeld zusätzlich von der Ausrichtung der Kettenachse zur Oberfläche abhängt [91]. Der Übergang von der α - zu der γ -Phase erfordert die Existenz beider Phasen in der Schicht, weil die γ -Phase als Keim fungiert [92]. Der zweite Effekt thematisiert den Imprint-Effekt, wobei polare Domänen durch schirmende Ladungen am Schalten gehindert werden können [93, 94], sodass die ferroelektrische Hysterese erst weit oberhalb des eigentlichen Koerzitivfeldes sichtbar wird. Kenntnisse zur statistischen Natur des Durchschlags, welcher in polaren Fluorpolymeren elektromechanischer Natur ist [60], sind zwingend erforderlich, um nicht zuletzt die Proben bei den Untersuchungen nicht zu zerstören. Dabei stellt die zweiparametrische Weibull-Verteilung ein bewährtes Analyseverfahren für polymer-basierte Materialien dar, wie in Kap. 2.3.3 erläutert. Nachbehandlungen wie uniaxiales Strecken (Recken), Vakuumtrocknen, Heißpressen oder Abschrecken (aus Schmelze in Eiswasser) führen zu optimierten Strukturen mit geringeren Unreinheiten, sodass die charakteristische Durchbruchfeldstärke ansteigt [5]. Auf diese Weise werden für PVDF und P(VDF-HFP) jeweils Werte von 565 MV m⁻¹ [95] und 700 MV m⁻¹ [60] gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit werden solche Rekordwerte nicht erwartet, weil entsprechend der Diskussion im vorigen Kapitel nicht die Proben mit der geringsten Oberflächenrauheit untersucht werden.

4.2.1. Relaxations- und Leitfähigkeitsmechanismen

4.2.1.1. Frequenzbereich

Der exemplarische Frequenzverlauf der komplexen Impedanz nach Gl. (3.3.11) eines P(VDF-HFP)-Kondensators ist in Abb. 4.6(a) dargestellt. Hierbei beträgt der Elektrodendurchmesser 1 mm. Der Effektivwert der Wechselspannung ist gleich 10 V, was grob einem Feld von 1 MV m⁻¹ entspricht. Der Imaginärteil Z'' weist in der doppelt-logarithmischen Darstellung ein lineares Verhalten auf, weswegen die Frequenzabhängigkeit mittels Potenzgesetz beschrieben werden kann. Es wird ein Exponent gleich $-0,97$ gefunden, was nahezu dem Blindwiderstand $X_C = (\omega C)^{-1}$ eines idealen Kondensators entspricht. Folglich lässt sich die Kapazität in der Größenordnung von 10 pF für den P(VDF-HFP)-Kondensator abschätzen. Der Realteil Z' besitzt einen komplexeren Frequenzverlauf, wobei er ebenso mit steigender Frequenz fällt. Der Verlustfaktor nach Gl. (3.3.13) ist in Abb. 4.6(b) dargestellt. Im untersuchten Spektrum werden absolute Werte im Bereich von rund 0,03 bis 0,2 gemessen. Dies entspricht Verlustwinkeln gleich 1,7° und 11°. Solche Werte sind im Einklang mit

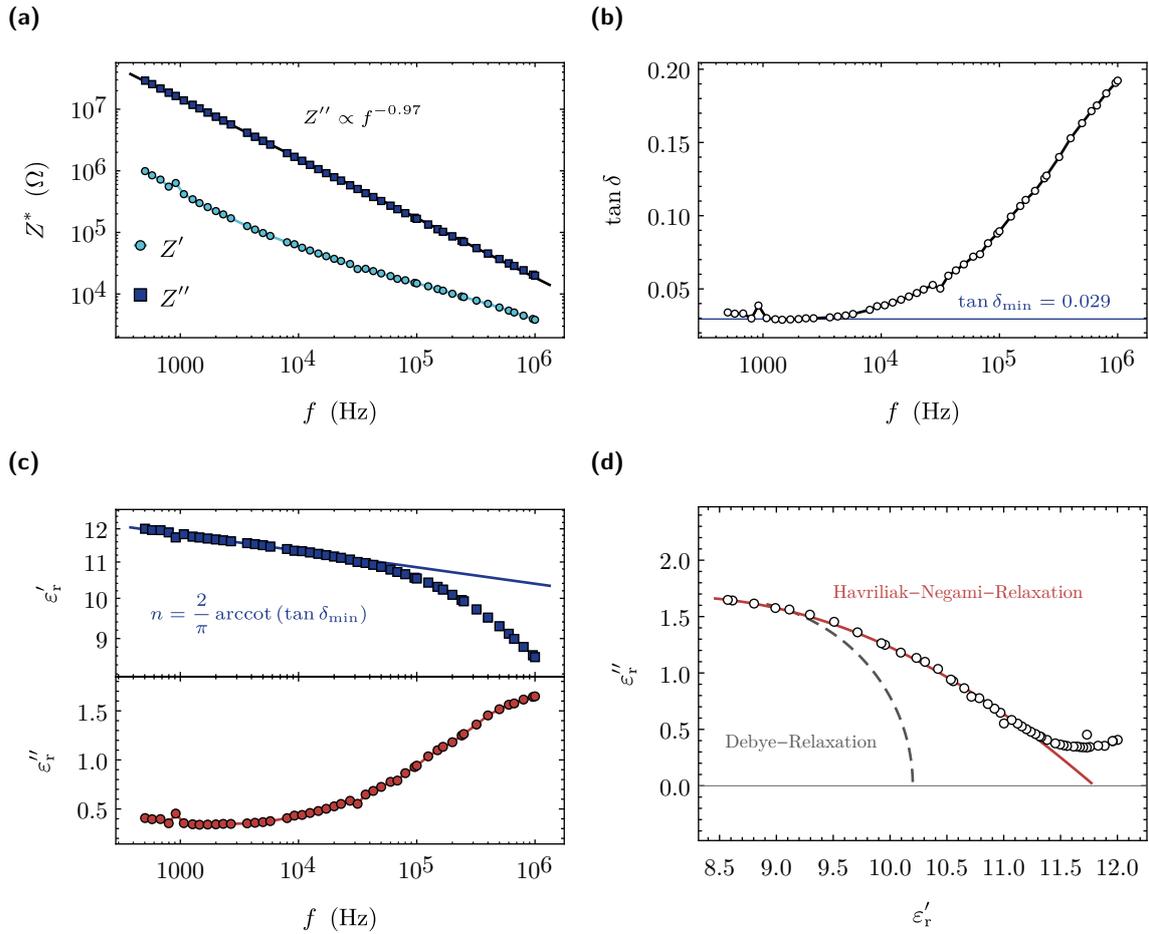


Abbildung 4.6.: Exemplarische Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an einem P(VDF-HFP)-Kondensator mit einem Elektrodendurchmesser von 1 mm bei einer Effektivspannung von 10 V. (a) Realteil Z' und Imaginärteil Z'' der komplexen Impedanz, (b) Verlustfaktor $\tan \delta$, (c) Realteil ε'_r und Imaginärteil ε''_r der komplexen Permittivität, sowie (d) zugehöriges Nyquist-Diagramm mit eingezeichnete Debye-Relaxation (grau gestrichelt) und Havriliak-Negami-Relaxation (rot).

anderen Arbeiten an P(VDF-HFP) [37, 53, 59]. Der Verlauf des Verlustfaktors besitzt ein Minimum $\tan \delta_{\min}$ im unteren kHz-Bereich, welches von Null verschieden ist. Zu niedrigeren und höheren Frequenzen ist ein Anstieg erkennbar, was in diesem Fall auf Relaxationen oder Leitfähigkeitsmechanismen (bei niedrigen Frequenzen) zurückgeführt werden kann.

Die dielektrischen Relaxationsmechanismen werden im Folgenden anhand der komplexen Permittivität nach Gl. (3.3.16) diskutiert. Abbildung 4.6(c) beinhaltet das Spektrum von Real- und Imaginärteil, wobei der Realteil doppelt-logarithmisch und der Imaginärteil einfach-logarithmisch dargestellt ist. In dieser Darstellung ist der Realteil ε'_r linear bis etwa 20 kHz, was der Laplace-Transformierten des Curie-von Schweidler-Gesetzes in Form von Gl. (2.1.36) entspricht. Im Diagramm ist zusätzlich eine Gerade mit dem Anstieg $(n - 1)$ dargestellt, wobei der Exponent n mittels $\tan \delta_{\min}$ nach Gl. (2.1.37) berechnet wird. Der so ermittelte Anstieg stimmt offensichtlich mit den Messdaten überein. Folglich entspricht der Minimalwert des Verlustfaktors dem konstanten Verlustfaktor vom universellen Gesetz der dielektrischen Relaxation. Zusätzlich zu dieser Relaxation treten, wie bereits beim Verlust-

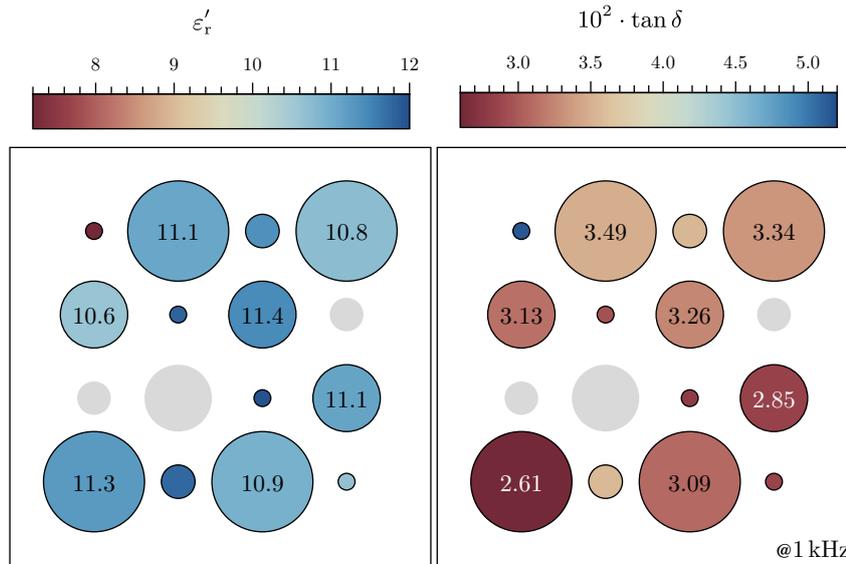


Abbildung 4.7.: Realteil der komplexen Permittivität ε'_r und Verlustfaktor $\tan \delta$ bei einer Frequenz von 1 kHz für alle verfügbaren Kondensatoren auf einer Probe mit dem Probenotyp A. (Graue Elektroden bedeuten, dass der zugehörige Kondensator nicht gemessen wurde.)

faktor erwähnt, zusätzliche Relaxationen oder Leitfähigkeitsmechanismen an den Rändern des beobachteten Spektrums auf. Bei kleinen Frequenzen beginnt $\varepsilon''_r(f)$ zu steigen, wobei $\varepsilon'_r(f)$ nicht signifikant vom eben diskutierten linearen Verhalten abweicht. Demzufolge könnte elektrischer Transport dieses Verhalten erklären. An dieser Stelle ist jedoch aufgrund der unzureichenden Messdaten keine Unterscheidung zwischen Relaxation und Transport möglich. Guan *et al.* finden nahezu identische Spektren und interpretieren dieses Verhalten als Relaxation der α -Phase bei niedrigen Frequenzen (~ 1 Hz), welche durch Molekularbewegungen, begleitet von einer Änderung des Dipolmoments entlang der Kettenachse, verursacht wird [37]. Im oberen kHz-Bereich fällt $\varepsilon'_r(f)$ ab und gleichzeitig steigt $\varepsilon''_r(f)$ an, was auf eine Relaxation mit einer charakteristischen Frequenz im unteren MHz-Bereich zurückgeführt werden kann. Das zugehörige Nyquist-Diagramm ist in Abb. 4.6(d) dargestellt und diese Relaxation befindet sich links als unvollständiger Halbkreis im Diagramm. Offensichtlich handelt es sich nicht um eine einfache Debye-Relaxation, weil ein verzerrter Halbkreis sichtbar ist. Dieser kann qualitativ mittels Havriliak-Negami-Relaxation nach Gl. (2.1.39) abgebildet werden. Eine quantitative Diskussion ist jedoch mit den vorliegenden Daten nicht möglich, weil die Relaxation mindestens vollständig gemessen sein muss, was aufgrund des begrenzten Frequenzintervalls des Messgeräts nicht gegeben ist. Diese Relaxation kann, Guan *et al.* entsprechend, interpretiert werden als die brownsche Bewegung der amorphen Kettensegmente oder als Molekularbewegungen an den verschiedenen Grenzflächen, wie amorph/kristallin oder kristallin/kristallin [37]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben existiert maximal die Grenzfläche zwischen α - und γ -Phase als kristallin/kristalline Grenzfläche.

Um einen ersten Überblick über Homogenität und Qualität der P(VDF-HFP)-Schicht bei geringen Feldern zu erhalten, werden im Folgenden anstelle der Spektren lediglich die absoluten Werte von ε'_r und $\tan \delta$ bei einer Frequenz von 1 kHz für alle verfügbaren Elektroden auf der Probe betrachtet. Hierfür ist in Abb. 4.7 eine schematische Darstellung der Oberfläche vom Probenotyp A mit zugehörigem Elektrodenmuster zu sehen. Die Farbe der Elektrode wird

anhand der darüber liegenden Farbskala festgelegt. So betragen ϵ'_x und $\tan \delta$ durchschnittlich jeweils etwa 11 bzw. $3,4 \cdot 10^{-2}$ für die untersuchte Schicht. Der Kondensator mit einem Elektrodendurchmesser von 1 mm in der ersten Reihe und ersten Spalte weicht deutlich ab. Ursächlich hierfür ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Sputterdeposition, weil die Farbe der Al-Deckelektrode im Vergleich zu allen anderen Elektroden nicht metallisch glänzt, sondern matt schwarz ist (vgl. Abb. 3.2(a)). Dessen ungeachtet kann die Schicht als homogen angesehen werden und eine Abhängigkeit der Kenngrößen von der Elektrodenfläche existiert nicht. Bei den Spektren wurde bereits festgestellt, dass die absoluten Werte mit der Literatur übereinstimmen, sodass die Schichtqualität in Hinblick auf dielektrische Eigenschaften nicht mangelhaft sein kann.

4.2.1.2. Zeitbereich

Im Folgenden wird das transiente Verhalten des Stromes beim Auf- und Entladevorgang eines P(VDF-HFP)-Kondensators in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Messzeit beschrieben. Die zu erwartende Zeitkonstante des RC-Seriengliedes bestehend aus Probenkapazität (~ 200 pF, abgeschätzt aus Impedanzspektroskopie in Kap. 4.2.1.1) und Widerstand der Schutzschaltung (~ 1 M Ω , siehe Kap. 3.3.2) beträgt etwa 0,2 ms. Dieser Wert ist viel kleiner als die zeitliche Auflösung des Messverfahrens, sodass der gemessene Strom ausschließlich durch elektrischen Transport und Relaxationsmechanismen bestimmt wird. Nichtsdestotrotz werden im Folgenden der Einfachheit halber die Begriffe Aufladung und Entladung verwendet, obwohl die eigentliche Energiespeicherung in diesem Experiment nicht beobachtet werden kann.

In einer ersten Versuchsreihe beträgt die Messzeit je Spannungswert 120 s. Weiterhin wird die Spannung schrittweise von 200 V auf 1 kV erhöht und anschließend gleichermaßen verringert, um mögliche Hystereseeffekte aufgrund langsamer Relaxationsmechanismen zu berücksichtigen. Der zugehörige zeitliche Verlauf des äußeren elektrischen Feldes ist in Abb. 4.8(a) dargestellt. Demzufolge wird das transiente Verhalten in Bereich von 25 MV m⁻¹ bis 120 MV m⁻¹ bei jeweiliger Messzeit von Auf- und Entladung gleich 60 s ohne Polarisationsumkehr untersucht. Abbildung 4.8(b) beinhaltet die zugehörigen transienten Ströme j_c beim Aufladen für verschiedene Felder in einer einfach-logarithmischen Darstellung. Diese Ströme und deren Anstiege $\Delta j_c / \Delta t$ fallen deutlich mit steigender Messzeit. Demzufolge werden zum einen Polarisationsmechanismen mit Relaxationszeiten oberhalb einiger Sekunden deutlich, was auf die Existenz von Grenzflächenpolarisation zurückzuführen ist. Zum anderen deutet sich ein stationärer Zustand an, wobei der zugehörige Stromwert für alle Felder von Null verschieden ist. Dieser Stromwert wird im Wesentlichen bestimmt durch den Leckstrom. Offensichtlich kann eine einfache Debye-Relaxation ausgeschlossen werden, weil keine Gerade im Diagramm erkennbar ist. Die Überlagerung von Verschiebungsstrom und Driftkomponente des elektronischen Stromtransports verhindern eine weitere Diskussion der zugrundeliegenden Relaxation. Bevor dies anhand der Entladekurven durchgeführt wird, wird zunächst die Leitfähigkeit durch den stationären Zustand berechnet. Die Stromwerte j_c für $t \geq 55$ s, welche sich im grauen Bereich befinden, werden verwendet, um den Leckstrom durch eine Mittelwertbildung abzuschätzen. Auf diese Weise kann eine Leitfähigkeit nach dem ohmschen Gesetz (2.2.8) berechnet werden. Die so berechneten Werte sind in Abb. 4.8(c) in Abhängigkeit vom Feld dargestellt. Eine Hysterese ist sichtbar, wobei die ermittelten Leitfähigkeiten beim Hinweg (also beim Erhöhen der Spannung) größer sind als beim Rückweg. Dementsprechend wird die Kurve im Uhrzeigersinn umlaufen. Hin- und Rückweg unterscheiden sich ebenso vom prinzipiellen Verlauf. So weist der Hinweg ein Maximum bei etwa 60 MV m⁻¹ auf und

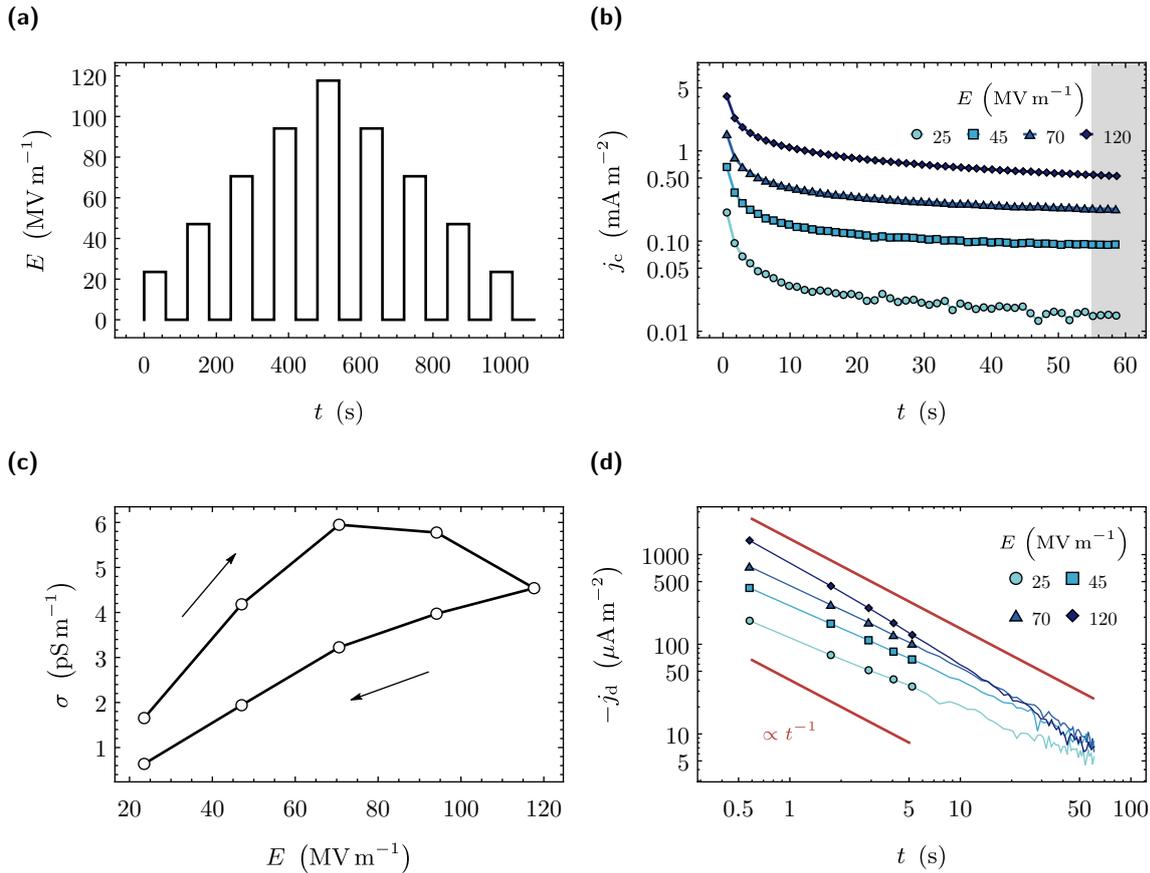


Abbildung 4.8.: Untersuchung der transienten Ströme beim Auf- und Entladen bei jeweils 60 s eines P(VDF-HFP)-Kondensators mit einem Elektrodendurchmesser von 4 mm. (a) Zeitlicher Verlauf des äußeren elektrischen Feldes E , (b) Aufladestromdichte j_c bei verschiedenen Feldern mit abgeschätztem stationären Zustand nach 55 s (grau), sowie (c) abgeleiteter Leitfähigkeit σ und (d) zugehörige Entladestromdichte j_d (die ersten fünf Messwerte sind zusätzlich mittels Symbole gekennzeichnet) mit rot eingezeichneten Potenzfunktionen mit einem Exponenten gleich eins.

der Rückweg kann mittels einer streng monoton wachsenden Funktion beschrieben werden. Dies sind klare Hinweise, dass die 60 s Aufladezeit im Allgemeinen nicht ausreichend sind, um den Leckstrom von der Relaxation zu separieren. Demzufolge sind die absoluten Werte beim Rückweg als obere Grenze für die wahre Leitfähigkeit der Probe zu verstehen. Anhand dieser wird qualitativ deutlich, dass der zugrundeliegende Leitungsmechanismus nicht ohmsch ist, weil die hier ermittelte Leitfähigkeit, sprich der Quotient aus Stromdichte und Feld, nicht konstant ist.

Die transienten Entladeströme in Abb. 4.8(d) haben den Vorteil, dass die bereits beobachtete Relaxation ohne den Einfluss eines Leckstroms diskutiert werden kann. In dem doppelt-logarithmischen Diagramm weisen die Entladestromdichten j_d für Felder kleiner gleich 45 MV m^{-1} einen linearen Verlauf auf. Folglich kann die zugrundeliegende Relaxation mittels Curie-von Schweidler-Gesetz beschrieben werden. Der Exponent entspricht dem Anstieg der Kurve im Diagramm, sodass dieser mittels linearer Regression ermittelt werden kann. Die so berechneten Exponenten sind erwartungsgemäß kleiner eins und betragen 0,75 und 0,9 für jeweils 25 MV m^{-1} bzw. 45 MV m^{-1} . Die Entladekurven für Felder oberhalb 45 MV m^{-1}

lassen sich nicht durch ein einfaches Potenzgesetz beschreiben. Ebenso fallen die Kurven mit steigender Messzeit schneller als t^{-1} ab, was anhand der rot eingezeichneten Linien ersichtlich ist. Dies führt sogar dazu, dass die Entladekurven noch vor Erreichen der Auflösung des Messgerätes, also dem Rauschniveau, übereinander liegen.

Um diese Beobachtungen näher zu beleuchten, wird im Folgenden das Langzeitverhalten untersucht, wobei dieses Experiment bis auf die viel größere Messzeit identisch zur ersten Versuchsreihe ist. Die jeweilige Auf- und Entladezeit ist hier 60-mal größer, was 60 min entspricht. Erneut wird im Folgenden zuerst der Leckstrom diskutiert, bevor im Anschluss der zugrundeliegende Polarisationsmechanismus anhand der Entladekurven beschrieben wird. In Abb. 4.9(a) sind die transienten Aufladeströme in einem doppelt-logarithmischem Diagramm dargestellt. Hier wird unmittelbar ersichtlich, dass eine Aufladezeit von 60 s viel zu gering ist, um den stationären Zustand zu erreichen. So ist der Strom bei einem konstanten Feld von 25 MV m^{-1} nach etwa 1000 s konstant, wobei bei 45 MV m^{-1} bzw. 70 MV m^{-1} noch kein deutliches Plateau in dieser Darstellung zu sehen ist. Darüber hinaus steigt der Strom bei 95 MV m^{-1} und 120 MV m^{-1} ab einer Messzeit von 2000 s wieder an und wird entgegen den Erwartungen nicht konstant. Dies deutet bereits auf eine irreversible Schädigung der Probe in Form von einer Erhöhung der Leitfähigkeit hin. Dass eine temporäre Temperaturerhöhung der Probe aufgrund des Leckstroms dieses Verhalten verursacht, kann ausgeschlossen werden, wie der folgende Vergleich zeigen wird. Abbildung 4.9(b) beinhaltet die beiden Aufladeströme bei 70 MV m^{-1} , wobei die blaue Kurve beim Hinweg und die rote Kurve beim Rückweg gemessen wurde. Offensichtlich ist der Strom beim Rückweg, also nach den Messungen bei 95 MV m^{-1} und 120 MV m^{-1} , gestiegen. Anders als in der doppelt-logarithmischen Darstellung wird hier der stationäre Zustand nach etwa 40 min deutlich, sodass ein Leckstrom angegeben werden kann. Beim Hinweg wird ein Leckstrom von $0,1 \text{ mA m}^{-2}$ gemessen. Dagegen ist der Wert beim Rückweg etwa doppelt so groß. Dieser signifikante Unterschied muss aus einer irreversiblen Schädigung der Probe resultieren, weil unmittelbar vor beiden Messungen die Probe jeweils für 60 min ohne Spannung war, sodass die Ausgangstemperatur der Probe in beiden Fällen gleich der Raumtemperatur war. Anhand der Stromwerte im grauen Bereich, das heißt Werte oberhalb 55 min, wird analog zur ersten Versuchsreihe eine Leitfähigkeit für jede Aufladekurve berechnet. Diese ist in Abb. 4.9(c) in Abhängigkeit vom Feld dargestellt, wobei der Feldbereich mit Schädigung rot gekennzeichnet ist. Erneut wird eine Hysterese sichtbar. Jedoch ist der Umlaufsinn bei der Langzeitmessung entgegen dem Uhrzeigersinn, was auf die bereits diskutierte irreversible Schädigung zurückzuführen ist. Die ermittelten Leitfähigkeiten der jungfräulichen Probe liegen zwischen $0,52 \text{ pS m}^{-1}$ und $1,4 \text{ pS m}^{-1}$ im Bereich von 25 MV m^{-1} bis 70 MV m^{-1} . Diese Werte sind im Schnitt um einen Faktor zwei geringer als die berechneten Grenzwerte aus Abb. 4.8(c) im vorigen Versuch. Wang, Huang und Jiang ermittelten auf ähnliche Weise für P(VDF-HFP) mit 15 % HFP eine gut 60-fach größere Leitfähigkeit in der Größenordnung von 100 pS m^{-1} bei vergleichbarem Feld [54]. Dies unterstreicht erneut, dass die Schichtqualität aus dielektrischer und elektrischer Perspektive mindestens dem Literaturstand entspricht. Aufgrund dessen wird im Folgenden mittels der bisherigen Resultate die Selbstentladezeitkonstante nach Gl. (2.3.7) bestimmt. Dieser naive Ansatz dient als erste Schätzung und Ausgangspunkt für die Beschreibung der Selbstentladung von P(VDF-HFP) in vorliegender Arbeit. Der Ansatz ist deshalb naiv, weil die Voraussetzungen, dass es sich um ein lineares Dielektrikum mit ohmscher Leitung handelt, offensichtlich nicht gegeben sind. Mit der durchschnittlichen Permittivität von 11 bei 1 kHz und der in diesem Abschnitt berechneten Leitfähigkeit bei 70 MV m^{-1} folgt für die Selbstentladezeitkonstante knapp 70 s. Diese Zahl ist als untere Grenze zu betrachten, weil die statische Permittivität größer ist als der Messwert bei 1 kHz. Nichtsdestotrotz wären

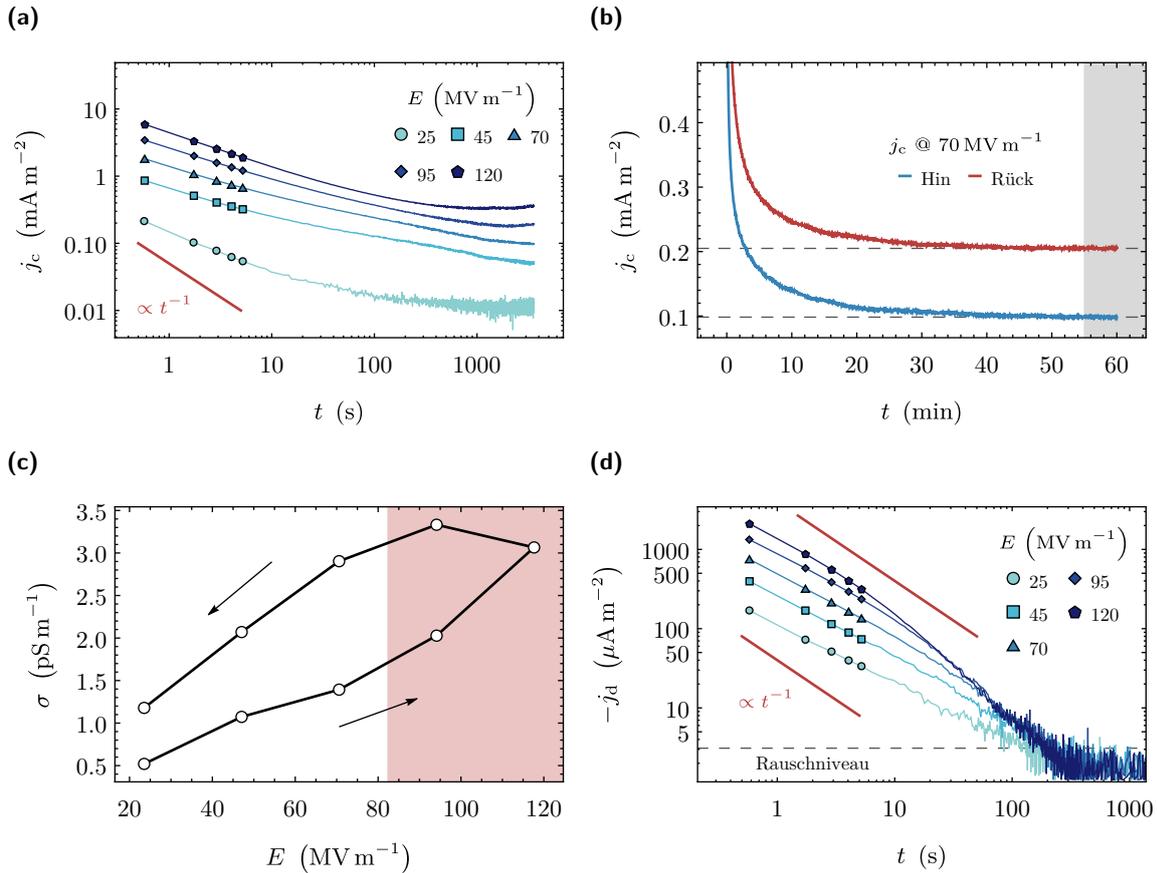


Abbildung 4.9.: Untersuchung der transienten Ströme beim Auf- und Entladen bei jeweils 1 h eines P(VDF-HFP)-Kondensators mit einem Elektrodendurchmesser von 4 mm. Aufladestromdichte j_c bei (a) verschiedenen Feldern und (b) 70 MV m^{-1} vor und nach der Messung bei 120 MV m^{-1} mit abgeschätztem stationären Zustand nach 55 min (grau), sowie (c) abgeleiteter Leitfähigkeit σ und (d) zugehörige Entladestromdichte j_d (ersten fünf Messwerte sind zusätzlich mittels Marker gekennzeichnet) mit rot eingezeichneten Potenzfunktionen mit einem Exponenten gleich eins.

nach dieser Schätzung nach etwa 1 min bereits 86,5% der gespeicherten Energie in Form von Wärme verloren gegangen. Das ist eine entscheidende Erkenntnis für den zukünftigen Einsatz von P(VDF-HFP) als kapazitiver Energiespeicher, wobei die Verwendung als Langzeitspeicher in dieser Form ausgeschlossen ist. Der getätigte naive Ansatz samt dem Verständnis über die ablaufenden Prozesse während der Selbstentladung werden im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit vertieft.

Die zugehörigen transienten Entladeströme in Abb. 4.9(d) können bis etwa 200 s aufgelöst werden. Danach befinden sich die Messwerte im Rauschniveau unterhalb von etwa 40 pA. Das hier beobachtete Verhalten ist im Einklang mit den bereits beschriebenen Erkenntnissen aus dem Vorversuch mit kürzeren Lade- und Entladezeiten. Erneut steigen die Anfangsströme mit steigender Feldstärke und abhängig vom Feld klingen die Kurven ab einer bestimmten Zeit schneller als t^{-1} ab. Hier gilt, je höher die Feldstärke, desto schneller beginnt das stärkere Abklingen. Folglich überlappt die Entladekurve bei 120 MV m^{-1} mit den restlichen Kurven bei 95 MV m^{-1} , 70 MV m^{-1} und 45 MV m^{-1} jeweils nach rund 25 s, 55 s und 115 s. Unterhalb von 45 MV m^{-1} können die Kurven mittels Curie-von Schweidler-Gesetz be-

schrieben werden. Offensichtlich existiert ein zusätzlicher Relaxationsmechanismus, welcher erst bei hohen Feldern sukzessive zum Strom beiträgt. Mai, Martin und Kliem untersuchten unter anderem die transienten Ströme bei der Depolarisation, also Entladekurven, von 139 nm-dicken ferroelektrischen Schichten aus P(VDF-TrFE) mit 30 % TrFE [96]. Sie fanden unterhalb des Koerzitivfeldes (bei 2 V) einen ähnlich abklingenden Kurvenverlauf, jedoch oberhalb (bei 20 V) ein reines Potenzgesetz. Sie führten dieses Verhalten im Wesentlichen auf eine Interaktion zwischen den relaxierenden Dipolen mit verteilten Relaxationszeiten und dem ferroelektrischen System zurück. Zusätzlich beobachteten sie eine thermisch aktivierte Relaxation von Raumladungen, wobei die zugehörige Relaxationszeit leicht vom Feld abhängt. Die Temperaturabhängigkeit und der Einfluss eines möglichen ferroelektrischen Schaltzustandes auf das transiente Verhalten sind nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit, sodass abschließend lediglich festgehalten werden kann, dass aufgrund der beobachteten Gemeinsamkeiten im Verhalten beider Copolymere ebenso Raumladungen bei hohen Feldern in P(VDF-HFP) injiziert werden können.

4.2.2. Bipolare $D(E)$ -Charakteristika bei hohen Feldern

4.2.2.1. Feldabhängigkeit bei 1 Hz

In diesem Kapitel werden die bipolaren $D(E)$ -Charakteristika, inklusive der zugehörigen $j(E)$ -Kurven, einer jungfräulichen P(VDF-HFP)-Schicht in Abhängigkeit von der Amplitude des elektrischen Feldes E_{\max} , welche nachfolgend lediglich Amplitude genannt wird, von 10 MV m^{-1} bis 355 MV m^{-1} bei einer Frequenz von 1 Hz untersucht. Die Amplitude wird im Experiment schrittweise erhöht und jede Messung beinhaltet zehn aufeinanderfolgende Perioden. Abbildung 4.10 stellt exemplarische Messungen bei 140 MV m^{-1} , 210 MV m^{-1} und 330 MV m^{-1} dar, wobei die jeweiligen Perioden aufsteigend mittels einem Farbverlauf von Rot nach Blau gekennzeichnet sind. Dementsprechend ist die Neukurve immer rot gefärbt und weil stets zuerst ein negatives Feld an die Probe angelegt wird, befindet sie sich immer im dritten Quadranten der $j(E)$ -Kurve bzw. startet im Ursprung oder zweiten Quadranten der $D(E)$ -Charakteristik. Im Allgemeinen wird keine gravierende Abhängigkeit von der Periode beobachtet. Lediglich die Neukurve unterscheidet sich merklich. Um das ferroelektrische Verhalten zu untersuchen, werden unter anderem zwei Hilfsgrößen, Maximalstrom j_P und zugehöriges Feld E_P , in den $j(E)$ -Kurven gekennzeichnet. Ebenso wird die Aufspaltung ΔD der $D(E)$ -Hysterese bei einem Feld gleich Null untersucht, welche nur im idealen ferroelektrischen Fall der doppelten Remanenz entspricht (vgl. Kap. 2.3.2.2).

Die Messung bei einer Amplitude von 140 MV m^{-1} in Abb. 4.10(a) kann näherungsweise dem Verhalten eines LD mit nichtlinearer Leitfähigkeit zugeordnet werden (vgl. Abb. 2.11 in Kap. 2.3.2.2). Dementsprechend ist die Probe entweder nicht ferroelektrisch oder das Koerzitivfeld liegt oberhalb von 140 MV m^{-1} , wobei letzteres nicht zu erwarten ist [86, 97, 98]. Der maximale Strom wird bei der Amplitude gemessen, sodass die Hilfsgröße E_P in diesem Fall gleich E_{\max} ist. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass die bloße Existenz einer $D(E)$ -Hysterese kein Beweis für Ferroelektrizität ist. Dies wird in Kap. 2.3.2.2 oder überspitzter anhand der $D(E)$ -Charakteristik von einer Banane von Scott diskutiert [18]. Wird die Amplitude weiter sukzessive erhöht, so wird bei etwa 200 MV m^{-1} ein ferroelektrisches Verhalten der Probe sichtbar (siehe Abb. 4.10(b)). In der $j(E)$ -Kurve existieren nun zwei deutliche Schaltpeaks, welche in der $D(E)$ -Darstellung noch schwer erkennbar sind. Der Schaltstrom, also j_P , steigt leicht mit zunehmender Periode, sodass eine geringe Periodenabhängigkeit vorliegt. Demzufolge wächst die spontane Polarisierung bis zu einem gewissen Punkt mit jedem

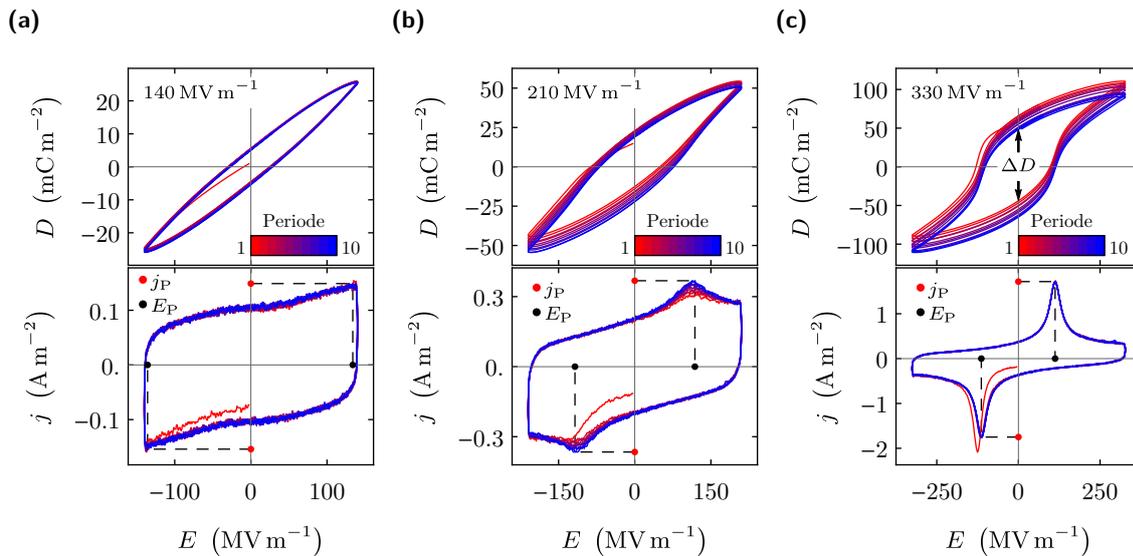


Abbildung 4.10.: Bipolare $D(E)$ - und $j(E)$ -Charakteristik einer jungfräulichen P(VDF-HFP)-Schicht mit einem Elektrodendurchmesser von 2 mm für eine Dreiecksspannung mit Amplituden von (a) 140 MV m^{-1} , (b) 210 MV m^{-1} und (c) 330 MV m^{-1} bei $f = 1 \text{ Hz}$ für je zehn Perioden mit negativer Startrichtung.

Umlauf an. Die Hilfsgröße E_P beträgt nun rund 110 MV m^{-1} und entspricht dem Schaltfeld des Ferroelektrikums. Dieses ist geringer als die Amplitude der bereits diskutierten $D(E)$ -Messung, welche ohne erkennbaren ferroelektrischen Einfluss ist. Eine weitere Erhöhung der Amplitude auf 330 MV m^{-1} lässt nun auch in der $D(E)$ -Charakteristik eine deutliche ferroelektrische Hysterese erscheinen, wie in Abb. 4.10(c) dargestellt. Die $D(E)$ -Kurve driftet in die negative Richtung, weil der Strom leicht anisotrop ist. Ebenso sticht die Neukurve heraus, welche ein größeres Schaltfeld als die restlichen Perioden besitzt.

Eine systematische Auswertung des eben diskutierten Verhaltens wird nachfolgend anhand der Amplituden- und Periodenabhängigkeit von E_P und ΔD durchgeführt, um einen feldinduzierten ferroelektrischen Übergang von jungfräulichen Proben zu diskutieren. In 4.11(a) ist E_P in Abhängigkeit von der Periode i (Abszisse) und Amplitude E_{\max} (Ordinate) in einer sogenannten Heatmap dargestellt, wobei der abgebildete Wert entsprechend der darüber liegenden Legende farblich kodiert ist. Die Abszisse ist zusätzlich in der Mitte zweigeteilt, um zwischen negativer (links) und positiver Halbperiode (rechts) zu unterscheiden. Bis etwa 175 MV m^{-1} steigt E_P kontinuierlich mit steigender Amplitude an und weiterhin existiert keine Periodenabhängigkeit. Im Anschluss schwanken die Werte zwischen dem gelben und dem roten Bereich, was im Mittel einem abrupten Abfall gleichkommt. Ursächlich hierfür ist die Verschiebung des maximalen Stromes zu kleineren Feldern. Ab 210 MV m^{-1} ist eine einheitliche Farbe festzustellen, was einem konstanten Feld gleichkommt. Lediglich die Neukurve, welche schwarz gerahmt ist, weist noch einen schwach größeren Wert auf. Abbildung 4.11(d) stellt die über die Perioden gemittelten Werte exklusive der Neukurve, welche separat eingezeichnet ist, in Abhängigkeit von der Amplitude in einem Diagramm dar. Der Verlauf aller Kurven kann in drei Bereiche eingeteilt werden, welche anhand der Hintergrundfarbe gekennzeichnet sind. Im ersten Bereich bis 175 MV m^{-1} ist das Verhältnis zwischen E_P und E_{\max} linear mit einem Anstieg gleich eins, sodass die Messpunkte der blauen Geraden folgen. In diesem Bereich wird auch keine ferroelektrische Hysterese beobachtet. Im zweiten

Bereich fallen die Kurven bis zu einer Amplitude von etwa 225 MV m^{-1} , wo sie anschließend konstant dem Koerzitivfeld E_C bleiben, was auch dem dritten Bereich entspricht. Das positive Koerzitivfeld E_C^+ und das negative Koerzitivfeld E_C^- sind mit Ausnahme der Neukurve betragsgleich mit einem Wert von 113 MV m^{-1} . In den beiden letzten Bereichen wird eine ferroelektrische Hysterese beobachtet. Auffällig ist, dass im ersten Bereich kein ferroelektrisches Verhalten für Amplituden größer E_C beobachtet wird. Wäre die Probe von Beginn an ferroelektrisch, würde die Kurve bereits ab E_C konstant sein und somit keinen abrupten Abfall bei höheren Feldern aufweisen. Demzufolge kommt es bei dem Übergangsfeld E_T von etwa 200 MV m^{-1} zu einem feldinduzierten ferroelektrischen Übergang. Der Beweis, dass die Probe nach dem Übergang bereits bei geringeren Feldern eine ferroelektrische Hysterese zeigt, wird noch im weiteren Verlauf des Kapitels erbracht. Des Weiteren beträgt das Koerzitivfeld der Neukurve rund 125 MV m^{-1} , was deutlich über E_C liegt. Ursächlich hierfür ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der sogenannte Imprint-Effekt in Ferroelektrika. Dieser Effekt beschreibt einen zeitabhängigen Widerstand des Materials gegen eine ferroelektrische Polarisationsumkehr. So nimmt das Koerzitivfeld im Laufe der Zeit zu, sofern sich die Probe in einem festen remanenten Zustand befindet. Dieses Verhalten wurde bereits in dem Copolymer P(VDF-TrFE) untersucht [93, 94]. Als Ursache führen die Autoren die entgegengesetzte Ausrichtung der elektrischen Dipole im amorphen Bereich entlang der Streufelder der ferroelektrischen Domänen an. Diese ausgerichteten Dipole stabilisieren den ferroelektrischen Polarisationszustand der einzelnen Domänen, sodass ein höheres Feld zum Schalten benötigt wird.

Die zugehörige Aufspaltung der $D(E)$ -Kurven, kurz ΔD , ist in Abb. 4.11(b) vollständig in einer Heatmap dargestellt. Im Allgemeinen beinhaltet ΔD dielektrische und elektrische Verluste, sowie ferroelektrische Einflüsse in Form der remanenten Polarisation oberhalb des Koerzitivfeldes bzw. in diesem Fall oberhalb des Übergangsfeldes. Bei konstanter Amplitude sind die beiden Aufspaltungen ΔD^+ und ΔD^- nach entsprechender Halbperiode in guter Näherung gleich, was auch für geschlossene $D(E)$ -Charakteristika erwartet wird. Ebenso wird keine signifikante Periodenabhängigkeit in dieser Darstellung sichtbar. Lediglich die Neukurve sticht erneut heraus, weil stets niedrigere Ladungsunterschiede innerhalb der ersten Halbperiode gemessen werden. Bis zum Übergangsfeld E_T , welches rot gestrichelt eingezeichnet ist, werden Werte ohne ferroelektrischen Ursprung kleiner 40 mC m^{-2} erreicht. Im Anschluss steigt ΔD merklich, aber auch kontinuierlich, an, sodass keine Sättigung im untersuchten Intervall beobachtet wird. Ursächlich für dieses Verhalten ist das feldabhängige Ansteigen der beteiligten Verluste^c, sodass die Remanenz mit dieser Messung allein nicht bestimmt werden kann. Die gemittelten Feldabhängigkeiten von ΔD sind in Analogie zur Diskussion von E_P in Abb. 4.11(e) zu finden, wobei auch die farbliche Kennzeichnung aus Abb. 4.11(d) übernommen wurde. Die gemessenen Werte scheinen nicht sensitiv für den ferroelektrischen Übergang zu sein, weil bei den entsprechenden Feldern kein anomales Verhalten sichtbar ist. Im Gegenteil, es wird lediglich ein Knick in der Kurve bei etwa 260 MV m^{-1} deutlich. Im Anschluss daran steigt ΔD nahezu linear mit der Amplitude. Die Neukurve folgt im Wesentlichen diesem Trend, aber weist geringere Werte auf.

Um die Periodenabhängigkeit und somit auch den Unterschied zur Neukurve besser sichtbar zu machen, wird im Folgenden ein sogenanntes Differenzenbild (DB) einer Größe x nach

$$\text{DB} : x_i \mapsto x_i - x_1 \quad (4.2.1)$$

^cDiese Verluste können erst im späteren Verlauf vorliegender Arbeit in Kap. 4.3 anhand unipolarer Messungen separiert und charakterisiert werden.

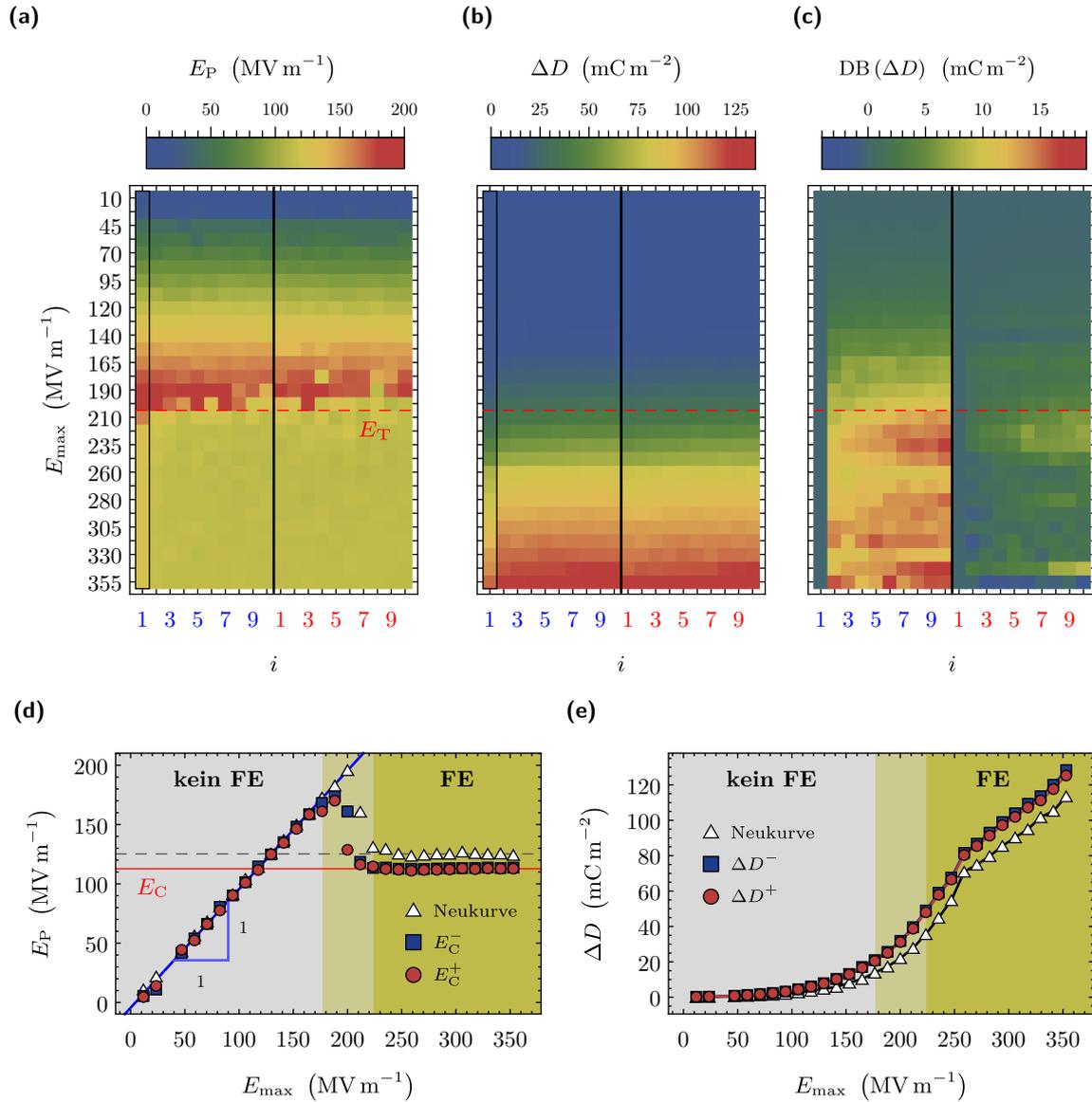


Abbildung 4.11.: Analyse der zyklischen bipolaren $D(E)$ -Kurven einer jungfräulichen Probe aus Abb. 4.10. Abhängigkeit von Amplitude E_{\max} und Periode i in Heatmap mit rot eingezeichnetem Übergangsfeld E_T für (a) Hilfsgröße E_P , (b) Aufspaltung ΔD und (c) zugehörigem Differenzenbild $DB(\Delta D)$, sowie (d) die entsprechenden gemittelten Amplitudenabhängigkeiten für positive und negative Polarität samt Neukurve von E_P und (e) ΔD mit farblicher Kennzeichnung, ob eine ferroelektrische Hysterese in diesem Bereich in der $D(E)$ -Messung sichtbar ist.

eingeführt, wobei auch hier der Index i die Periode beschreibt und dementsprechend Werte zwischen 1 und 10 annimmt. Das DB von ΔD ist in 4.11(c) dargestellt. Hierbei wird im Wesentlichen die Feldabhängigkeit unterdrückt, sodass kleinere Änderungen in der Heatmap sichtbar werden. Die jeweiligen ersten Spalten für positive und negative Felder ($i = 1$) sind nach Gl. (4.2.1) gleich Null, sodass sie lediglich farblich den Wert Null repräsentieren und demzufolge keine Informationen mehr enthalten. Weiterhin fällt auf, dass im negativen Be-

reich größere Werte sichtbar werden. Diese Beobachtung ist abhängig von der Startrichtung der Neukurve, weil die Neukurve stets niedrigere Ladungsunterschiede aufweist. Oberhalb des Übergangsfelds E_T bis etwa 260 MV m^{-1} wird für beide Polaritäten eine Periodenabhängigkeit in Form von kontinuierlichen Anstiegen sichtbar. Diese Beobachtung ist direkt verbunden mit den signifikanter werdenden Schaltpeaks aus den zugehörigen $j(E)$ -Kurven in Abb. 4.10(b). Im weiteren Verlauf sind die Änderungen im positiven Bereich im Vergleich zu den absoluten Werten von ΔD vernachlässigbar. Dahingegen weist der negative Bereich oberhalb von 280 MV m^{-1} ein leicht verrauschtes Signal mit einem Mittelwert und einer Standardabweichung von jeweils rund $13,8 \text{ mC m}^{-2}$ und $1,6 \text{ mC m}^{-2}$ auf. In diesem Feldbereich ist die Probe ferroelektrisch, sodass der Wert von der abklingenden Polarisation zwischen den einzelnen zyklischen Messungen, das heißt von dem Unterschied zwischen Remanenz und spontaner Polarisation, herrühren kann.

Im Folgenden wird die unmittelbare Wiederholung des exakten Experiments an der nun ferroelektrischen Probe, welche sich in einem positiv remanenten Zustand befindetet, diskutiert. Proben, welche bereits hohen Feldern ausgesetzt wurden, werden im weiteren Verlauf als vorgepolt bezeichnet. In Abb. 4.12(a)-4.12(c) sind die Messdaten der $D(E)$ -Messung bei drei unterschiedlichen Amplituden dargestellt. Leicht oberhalb von E_C bei 120 MV m^{-1} weist die vorgepolte Probe bereits ein ferroelektrisches Verhalten auf. Des Weiteren wird eine Periodenabhängigkeit in $j(E)$ - und $D(E)$ -Charakteristik deutlich. Die $D(E)$ -Kurve driftet entlang negativer Richtung und nähert sich einem stationären Zustand an, weil sich der Schaltpeak bei positiven Feldern erst sukzessive mit steigender Periode ausbildet. Offensichtlich wird nur ein Anteil der spontanen Polarisation geschaltet, wobei dieser Anteil mit steigender Periode größer wird. Das zugehörige Schaltfeld befindet sich bei etwa 100 MV m^{-1} und somit unterhalb des bereits ermittelten Koerzitivfeldes aus Abb. 4.11(d). Dies sind Hinweise auf eine Verteilung von Energiebarrieren im Material. In Abbildung 4.12(b) ist die Messung oberhalb von E_C , aber noch unterhalb von E_T , bei einer Amplitude von 175 MV m^{-1} dargestellt. Zusätzlich sind die Messkurven der jungfräulichen Probe ohne ferroelektrisches Verhalten dargestellt. Offensichtlich unterscheiden sich die $j(E)$ -Kurven lediglich durch den ferroelektrischen Anteil im ersten und dritten Quadranten. Abbildung 4.12(c) beinhaltet die Messung beim maximal angelegten Messfeld, wobei keine Unterschiede zu den vorherigen Ergebnissen kenntlich werden. Der Imprint-Effekt ist noch immer anhand des Schaltfeldes der Neukurve deutlich sichtbar.

Die jeweiligen Amplituden- und Periodenabhängigkeiten von E_P , ΔD und zugehörigem DB sind in Abb. 4.12(d) - Abb. 4.12(f) enthalten. Zusätzlich sind E_C in rot und E_T gestrichelt in grau gekennzeichnet. Unterhalb von E_C steigt E_P linear mit der Amplitude und ΔD weist Werte kleiner 25 mC m^{-2} auf. Sobald die Amplitude in die Nähe des Koerzitivfeldes gelangt, wird ΔD unabhängig von der Polarität mit jeder Periode sukzessive größer, was anhand DB (ΔD) deutlich wird. Gleichzeitig weicht E_P im positiven Bereich vom linearen Verhalten ab und nimmt Werte kleiner E_C an. Dass die Periodenabhängigkeit und das geringere Schaltfeld auch hier deutlich werden ist nicht verwunderlich, da dieses Verhalten bereits qualitativ anhand der $j(E)$ -Kurven diskutiert wurde. Oberhalb von E_C ändert sich das Schaltfeld E_P nicht mehr und ist konstant dem Koerzitivfeld. Dieser Kurvenverlauf wird für ein FE erwartet. ΔD steigt im Gegensatz zur jungfräulichen Probe deutlich nach E_C an, was aus dem ferroelektrischen Schalten in Form der Remanenz resultiert. Auch die vorgepolte Probe zeigt keine Sättigung, sodass die Remanenz nicht ohne Weiteres aus dem Kurvenverlauf extrahiert werden kann. Generell sind die Beobachtungen ab etwa 320 MV m^{-1} nahezu identisch zur jungfräulichen Probe, sodass beim zweiten Messvorgang die Probeneigenschaften nicht nochmals verändert werden.

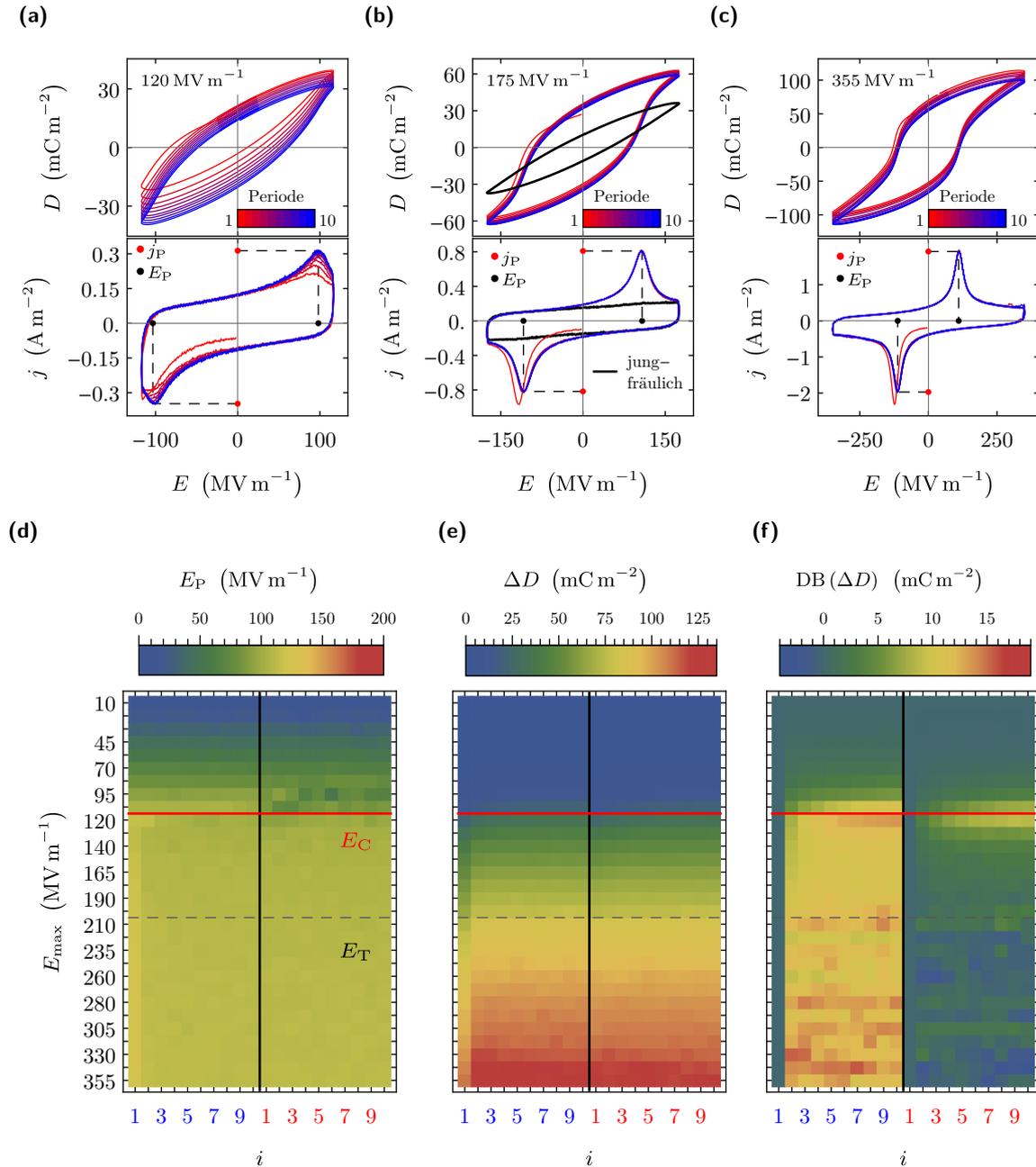


Abbildung 4.12.: Zyklische bipolare $D(E)$ -Kurven samt Analyse einer vorgepolten Probe. $D(E)$ - und $j(E)$ -Charakteristik bei $f = 1 \text{ Hz}$ mit Amplituden von (a) 120 MV m^{-1} , (b) 175 MV m^{-1} und (c) 355 MV m^{-1} . Abhängigkeit von Amplitude E_{max} und Periode i in Heatmap mit eingezeichnetem Koerzitivfeld E_C (rot) und Übergangsfeld E_T (grau gestrichelten) für (d) Hilfsgröße E_P , (e) Aufspaltung ΔD und (f) zugehörigem Differenzbild $\text{DB}(\Delta D)$.

Zusammenfassend zeigen jungfräuliche Proben erst ab einem Übergangsfeld von 200 MV m^{-1} eine ferroelektrische Hysterese mit einem Schaltfeld von 113 MV m^{-1} in der bipolaren $D(E)$ -Charakteristik, wobei dieser Zustand im direkten Anschluss stabil bleibt, sodass eine ferro-

elektrische Hysterese bereits ab dem Schaltfeld sichtbar ist. Demzufolge verändert sich die Probe durch Anlegen eines hohen Feldes. Die potenziellen Ursachen hierfür sind eine Phasenumwandlung von nichtferroelektrischen zu ferroelektrischen Phasen, der Imprint-Effekt oder eine Rotation der Kettenachse des Polymers in ferroelektrischen Phasen. Demzufolge können amorphe oder α -Phasen in eine der anderen kristallinen Phasen übergehen. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein einheitlicher Polarisationszustand in jungfräulichen γ -Phasen existiert, welcher dem Imprint-Effekt entsprechend durch ausgerichtete Dipole in benachbarten amorphen Bereichen stabilisiert wird, sodass das initiale Schaltfeld ansteigt. Abschließend besteht die theoretische Möglichkeit, dass Dipolmomente und Kettenachsen von bestehenden ferroelektrischen Phasen, welche demzufolge auch nicht in der HRXRD-Messung mit θ - 2θ -Geometrie detektiert werden können, so ausgerichtet werden, dass das Dipolmoment durch das äußere Feld schaltbar wird.

4.2.2.2. Feldinduzierter ferroelektrischer Übergang und Remanenz

Im Folgenden wird der feldinduzierte Übergang detaillierter analysiert. Um die fehlenden ferroelektrischen Eigenschaften aus den bipolaren Messungen zu extrahieren, wird der in diesem Fall positive Umstand genutzt, dass erst beim Anlegen hinreichend großer elektrischer Felder die Probe in einen stabilen ferroelektrischen Zustand übergeht. Dies erlaubt zum einen eine Remanenzbestimmung und zum anderen eine Extrahierung des Übergangssignals, sodass der feldinduzierte ferroelektrische Übergang näher charakterisiert werden kann.

Abbildung 4.13(a) beinhaltet unter anderem die Aufspaltungen ΔD der jungfräulichen und vorgepolten Probe, wobei die Neukurve und somit der Imprint-Effekt nicht berücksichtigt wird. Beide Verläufe wurden im vorigen Kapitel hinreichend diskutiert. Es sei lediglich wiederholt erwähnt, dass aufgrund von feldabhängigen Verlusten eine einfache Extraktion des ferroelektrischen Anteils nicht möglich ist. Aus diesem Grund ist in Abb. 4.13(a) zusätzlich die Differenz beider Messungen mittels blauer Dreiecke eingezeichnet. Die Differenz wird im Folgenden diskutiert. Aus den bereits begründeten Annahmen, dass erstens lediglich ferroelektrische Eigenschaften beim Übergang verändert werden und zweitens der induzierte ferroelektrische Zustand der vorgepolten Probe stabil ist, und der Vernachlässigung der schwachen Periodenabhängigkeit folgt unmittelbar, dass die Differenz ausschließlich ferroelektrische Informationen beinhaltet. Die so ermittelte Kurve steigt monoton bis zum Übergangsfeld E_T und fällt dann wieder allmählich auf null ab. Dazwischen deutet sich ein Plateau an. Der monoton steigende Bereich bildet die ferroelektrische Polarisation des Materials ab, weil sich jungfräulicher und vorgepolter Zustand hier lediglich durch den ferroelektrischen Anteil unterscheiden. Demnach werden die anderen möglichen Verluste durch die Differenzbildung entfernt. Die ferroelektrische Polarisation kann zweckmäßig mit Hilfe der studentischen t -Verteilungsfunktion auf den gesamten Messbereich extrapoliert werden. Offensichtlich ist das Material polykristallin und ab etwa 175 MV m^{-1} sind alle Domänen ausgerichtet. Das Plateau entspricht der remanenten Polarisationsumkehr ΔP_R des Materials und beträgt $46,8 \text{ mC m}^{-2}$, wobei der Wert aus der Regression ermittelt wurde. Der anschließende Abfall der Kurve auf den Wert Null erstreckt sich zwischen E_T bei 200 MV m^{-1} und dem Ende des untersuchten Bereiches bei 355 MV m^{-1} . Demzufolge finden selbst oberhalb von E_T bis mindestens 355 MV m^{-1} noch Umordnungsprozesse statt, welche direkten Einfluss auf die Remanenz der Probe haben, sodass diese abhängig vom vorher angelegten Feld ist. Der Zuwachs an Remanenz ist mittels hellblauer Fläche im Diagramm gekennzeichnet, was dem Unterschied zwischen der extrapolierten Regression und den Messpunkten entspricht.

Ergänzend zur eben gezeigten Analyseverfahren wird die Remanenz der vorgepolten Probe

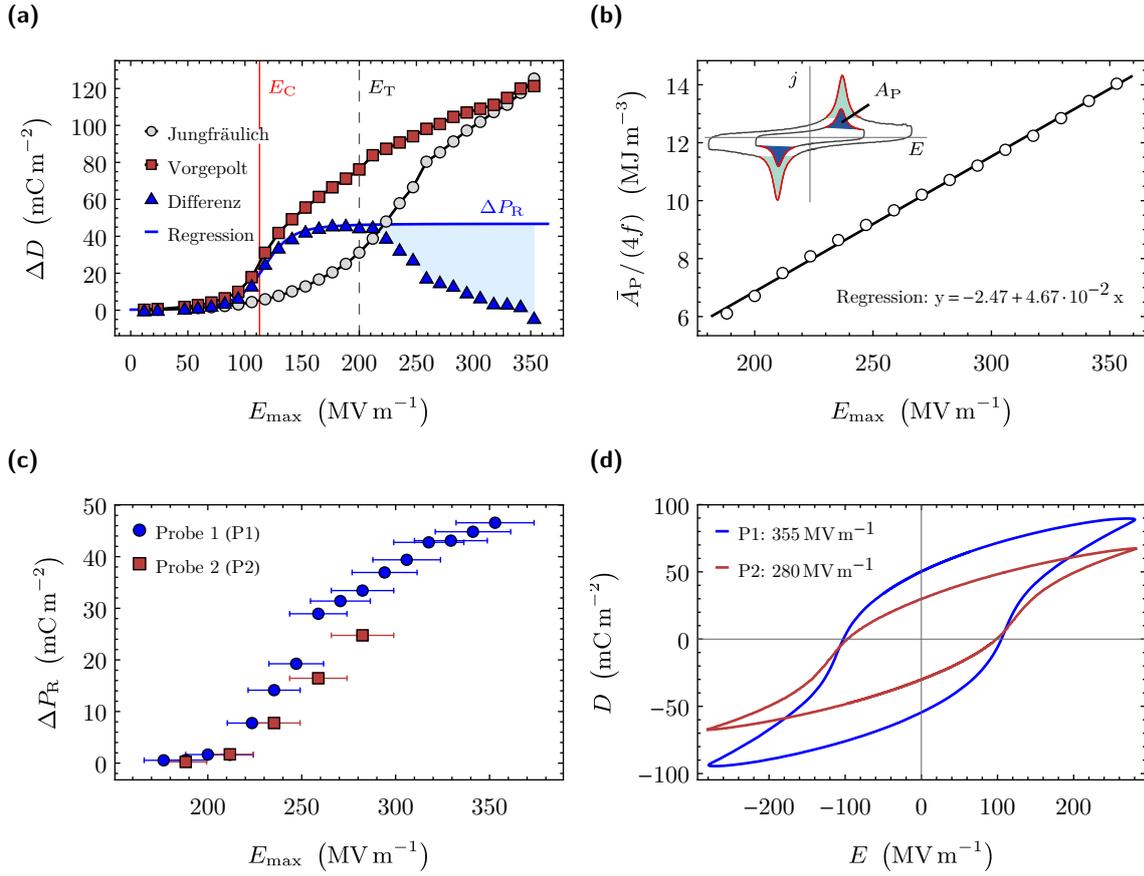


Abbildung 4.13.: Analyseverfahren zur Bestimmung der Remanenz einer P(VDF-HFP)-Schicht anhand bipolarer $D(E)$ -Messungen. (a) Aufspaltung $\Delta D(E_{\max})$ für jungfräuliche und vorgepolte Probe samt deren Differenz mit nichtlinearer Regression, sowie eingezeichnetem Koerzitivfeld E_C (rot) und Übergangsfeld E_T (grau gestrichelt), (b) Fläche A_P innerhalb der ferroelektrischen Schaltpeaks in Abhängigkeit von der Amplitude E_{\max} mit linearer Regressionsanalyse für die vorgepolte Probe, (c) feldabhängige Ausbildung der Remanenz zweier Proben inklusive (d) zugehöriger bipolarer $D(E)$ -Charakteristika bei einer Amplitude von 280 MV m^{-1} .

auf eine weitere Art abgeschätzt, um die getroffenen Annahmen zu bekräftigen. Hierfür sind in Abb. 4.13(b) oben links exemplarisch zwei $j(E)$ -Charakteristika bei unterschiedlichen Amplituden dargestellt. Zusätzlich sind die Flächen A_P der Polygone, welche sich in den Intervallen symmetrisch um $\pm E_C$ mit dem Abstand 60 MV m^{-1} befinden, farblich markiert. Dementsprechend werden nur Messungen betrachtet, wo E_{\max} mindestens 175 MV m^{-1} beträgt. Dies garantiert gleichzeitig die Ausrichtung aller Domänen bei angelegtem Feld, sodass die spontane Polarisierung maximal und konstant ist. Die so bestimmten Flächen werden näherungsweise lediglich durch das ferroelektrische Schalten beeinflusst, weil der Hintergrund der $j(E)$ -Kurve extrahiert wird. Die über alle Perioden gemittelten Flächen werden mit der Frequenz normiert und in Abhängigkeit von der Amplitude ebenso in Abb. 4.13(b) dargestellt. Die Messpunkte verlaufen linear, was im Einklang mit der theoretischen Betrachtung nach Gl. (2.3.22) ist. Dementsprechend ist der Anstieg gleich der Polarisationsumkehr, welche in diesem Fall $46,7 \text{ mC m}^{-2}$ beträgt. Dieser Wert ist erstaunlich nah an dem im vorigen Abschnitt ermittelten Wert, was das bisherige Vorgehen unterstützt. Nichtsdestotrotz ist

die nahezu exakte Übereinstimmung beider Analyseverfahren trügerisch und kritisch zu hinterfragen, weil aus Abb. 4.13(a) die remanente Polarisation folgt und die Auswertung in Abb. 4.13(b) ist abhängig vom verwendeten Intervall für A_p . Zum einen besteht die Schwierigkeit das ferroelektrische Schalten aus der $j(E)$ -Kurve zu separieren. Zum anderen würde beispielsweise eine Erweiterung des Intervalls in den zweiten bzw. vierten Quadranten hinein zwangsläufig die spontane Polarisation in der Auswertung zur Folge haben, welche größer als die remanente Polarisation ist.

Die gewonnene Erkenntnis, dass die Remanenz der P(VDF-HFP)-Schicht abhängig vom vorher angelegten Feld ist, wird im Folgenden exemplarisch anhand der identischen Analyse an einer zweiten Probe (P2) gestützt. Im Gegensatz zur bisher diskutierten Probe (P1) wurde an P2 lediglich eine maximale Amplitude von 280 MV m^{-1} angelegt, was deutlich unterhalb von 355 MV m^{-1} für P1 ist. Demzufolge sollte P2 eine geringere Remanenz aufweisen. Abbildung 4.13(c) beinhaltet die feldabhängige Ausbildung der Remanenz beider Proben, wobei die Daten von P1 der hellblauen Fläche in Abb. 4.13(a) entsprechen und die Werte von P2 völlig analog ermittelt wurden. An den jeweiligen Maximalwerten wird bereits deutlich, dass P2 eine geringere remanente Polarisationsumkehr von $24,8 \text{ mC m}^{-2}$ aufweist. Weiterhin wird eine vergleichbare Feldabhängigkeit deutlich, wobei die Messpunkte auch im Rahmen der Messungenauigkeit, welche im Wesentlichen aus der Ungenauigkeit der Bestimmung der Schichtdicke herrührt, übereinstimmen. Die zugehörigen $D(E)$ -Charakteristika bei 280 MV m^{-1} sind in Abb. 4.13(d) dargestellt. Offensichtlich ist die Aufspaltung ΔD von P1 größer, was aufgrund der bisherigen Erkenntnisse auf eine größere remanente Polarisation zurückgeführt werden kann, weil diese Probe einem höheren Feld vor der $D(E)$ -Messung ausgesetzt war. Ebenso stellt sich der signifikante Unterschied in ΔD zwischen den Proben erst oberhalb des Koerzitivfeldes ein, sodass der Unterschied aus verschiedenen Remanenzen resultieren muss.

Zusammenfassend wird ein komplexer feldinduzierter ferroelektrischer Übergang ab etwa 200 MV m^{-1} beobachtet. Das Koerzitivfeld bleibt ab 225 MV m^{-1} konstant, wohingegen die Remanenz kontinuierlich mit steigendem Feld bis mindestens 355 MV m^{-1} größer wird. Letzteres deutet auf anhaltende feldinduzierte Umordnungsprozesse hin, sodass der Imprint-Effekt als mögliche Ursache hierfür ausscheidet, weil der zusätzliche Widerstand des Materials gegen eine ferroelektrische Polarisationsumkehr nach dem ersten erfolgreichen Schalten wieder verschwindet und somit kein anhaltender Prozess sichtbar wäre. Der Remanenzanstieg bedingt entweder eine Erhöhung des Anteils ferroelektrischer Domänen in der Schicht oder eine Vergrößerung der Komponente des Dipolmoments, welche parallel zum äußeren Feld bzw. zum Normalenvektor der Oberfläche ist, durch Ausrichtung der Kettenachse in ferroelektrischen Domänen. Solch eine Ausrichtung würde gleichermaßen das Schaltfeld verringern, was jedoch nicht im Experiment beobachtet wird. Demzufolge kann eine Ausrichtung der Kettenachsen ab 225 MV m^{-1} ausgeschlossen werden. Abschließend muss ein sukzessiver Übergang von nicht ferroelektrischen α -Phasen zu anderen kristallinen Phasen, welche allesamt ferroelektrisch sind, aufgetreten sein. Inwieweit γ -Phasen in der jungfräulichen Schicht existieren, kann aufgrund des beobachteten Imprint-Effektes nicht hinreichend geklärt werden, weil das erhöhte Schaltfeld theoretisch größer als das gefundene Übergangsfeld sein kann, sodass der Phasenübergang mit dem Imprint-Effekt überlagert ist. Ebenso kann die neu entstandene Phase nicht ohne zusätzliche strukturelle Untersuchungen identifiziert werden, weil je nach vorliegenden Schichteigenschaften jeder ferroelektrische Übergang möglich ist [35, 91, 92]. So beobachten beispielsweise Li *et al.* einen Phasenübergang von α -PVDF zu γ -PVDF bei elektrischen Feldern von 200 MV m^{-1} bis 350 MV m^{-1} . Dahingegen finden Guan *et al.* einen Übergang von α - zu β -Phasen in P(VDF-HFP) mit 4% HFP-Stoffmengenanteil,

wobei ein Viertel der ursprünglichen α -Phasen bei einem Feld von 286 MV m^{-1} umgewandelt wurden [37]. Für die Zielsetzung vorliegender Arbeit ist es jedoch ausreichend zu wissen, dass hohe Felder die Probe irreversibel verändern und folglich ein ferroelektrisches Signal in der Messung enthalten ist.

4.2.3. Einfluss der Elektrodenfläche auf den Durchschlag

Abbildung 4.14(a) zeigt die beschädigte Oberfläche einer Probe vom Probenotyp B nach einem Durchschlag, welcher begleitet wird von einem Funken und anschließende Messungen weisen einen Kurzschluss auf. In der Abbildung sind eine größere untere Elektrode und eine kleinere obere Elektrode mit einem Durchmesser von etwa $2,5 \text{ mm}$ zu sehen. Die Stelle des Durchschlags ist im oberen Bereich der kleineren Elektrode lokalisiert. Die geschädigte Fläche entspricht knapp 1% der oberen Elektrodenfläche. Charakteristisch hierfür ist das Fehlen von Elektrodenmaterial aufgrund des entstehenden Plasmakanals beim Durchschlag. Um die Durchschlagfeldstärke zu ermitteln, wird eine lineare Spannungsrampe mit einer Rate, welche der Änderung des elektrischen Feldes um etwa 10 MV m^{-1} pro Sekunde entspricht, angelegt (siehe Abb. 4.14(b)). Zum Zeitpunkt des Durchschlags steigt der Strom rapide an. Dies führt zur sofortigen Abschaltung der externen Spannung aufgrund der implementierten Schutzschaltung im Messaufbau. Mit diesem Wissen lässt sich die Durchschlagfestigkeit E_{DS} an der Stelle des maximalen Stroms beziehungsweise am Maximalwert des Feldes aus der Zeitabhängigkeit ablesen.

Aufgrund der statistischen Natur des Durchschlags wurden die Durchschlagfeldstärken von mindestens sechs Proben in Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser ermittelt. Die Ergebnisse sind in einem Box-Plot^d in Abb. 4.14(c) dargestellt. Offensichtlich fällt der Median (Mittelwert) monoton mit steigendem Durchmesser von 412 MV m^{-1} (417 MV m^{-1}) auf 273 MV m^{-1} (300 MV m^{-1}). Folglich ist bei geringen Feldern der Durchschlag von Proben mit großen Elektrodenflächen wahrscheinlicher. Dieser Trend ist zu erwarten, wenn lokale Defekte homogen in der Polymerschicht verteilt sind. Große Elektrodenflächen beinhalten demnach mehr Defekte, welche den Durchschlag auslösen können. Der Datensatz der Kondensatoren mit einem Elektrodendurchmesser von 2 mm ermöglicht aufgrund des großen Stichprobenumfangs von 31 eine detaillierte Interpretation der Verteilung. Der Kasten samt Antennen ist nahezu symmetrisch bezüglich des Medians. Es existieren drei Ausreißer (im statistischen Sinne) im Bereich unterhalb 270 MV m^{-1} , weswegen der Mittelwert kleiner als der Median ist. Demzufolge repräsentiert der Mittelwert nicht den Zentralwert der Verteilung. Kleinste und größte Durchschlagfeldstärke (117 MV m^{-1} und 472 MV m^{-1}) entsprechen gleichzeitig den Extremwerten aller Daten. Diese Tatsache und die Streuung zwischen unterschiedlichen Durchmessern können mittels Box-Plot jedoch nicht untereinander verglichen werden, weil der Stichprobenumfang für die anderen Durchmesser zu gering ist.

Im Folgenden wird eine dem Problem angepasste Darstellung verwendet, welche ebenso in der Literatur zumeist Anwendung findet. Zu diesem Zweck sind die Messdaten in einem Weibullnetz nach Gl. (2.3.24) in Abb. 4.14(d) dargestellt, um die Streuung abzuschätzen. Um die Auswertung zu optimieren, werden die statistischen Ausreißer des 2 mm -Kontakts

^dDer Box-Plot ist Teil der deskriptiven Statistik und eine detaillierte Erklärung kann in der Literatur gefunden werden [99]. Er beinhaltet Informationen über Lage, Streuung, Schiefe sowie potenzielle Ausreißer des Datensatzes in visueller Art. Der Kasten („box“) schließt 50% der Daten ein und die Höhe entspricht dem Interquartilsabstand (*interquartile range*, IQR). Zusätzlich ist der Median im inneren des Kastens gekennzeichnet. Die Antennen („whisker“) markieren die Extremwerte. Einzelne Datenpunkte, welche oberhalb (bzw. unterhalb) des 1,5-fachen IQRs vom Kasten entfernt liegen, werden Ausreißer genannt.

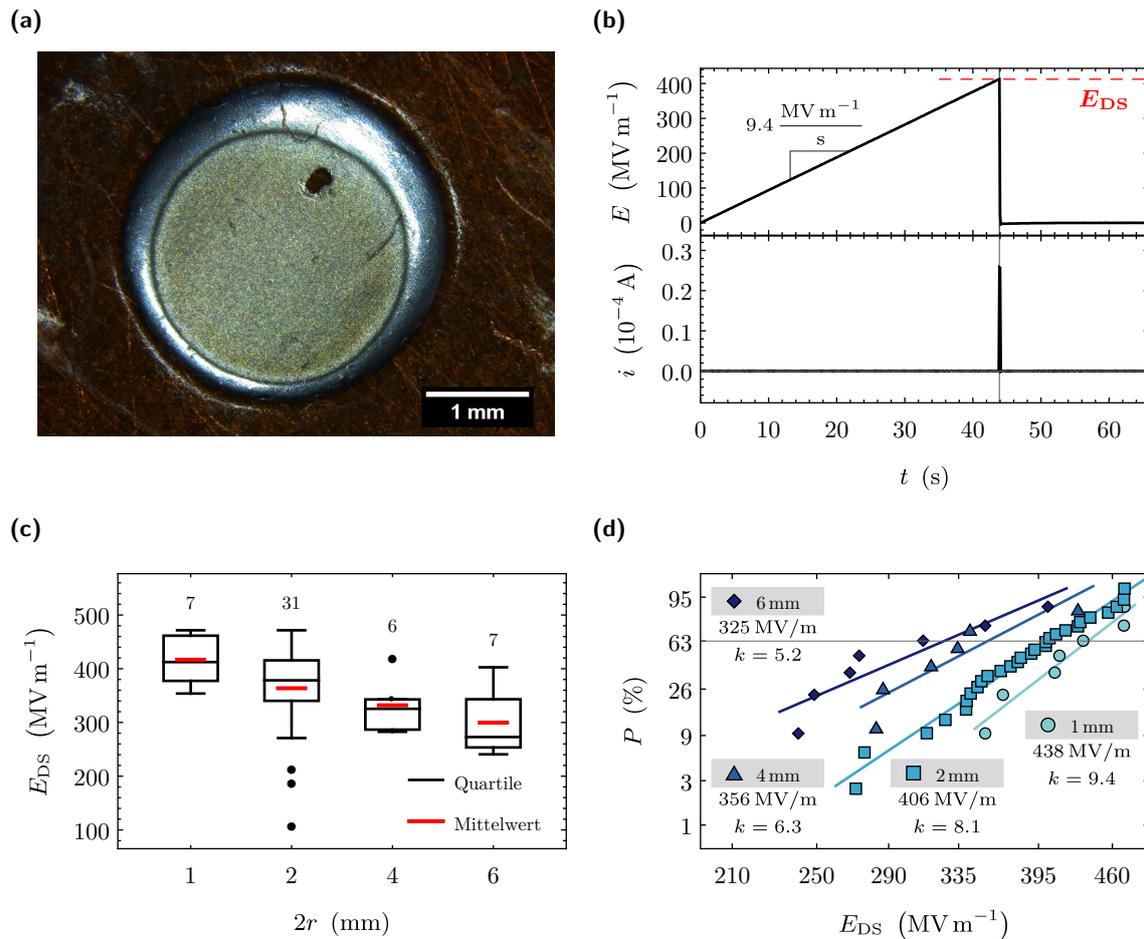


Abbildung 4.14.: Abhängigkeit der Durchschlagfeldstärke von der Elektrodenfläche. (a) Oberfläche eines 2 mm-Kontaktes nach einem Durchschlag, (b) Zeitabhängigkeit von Strom i und angelegtem Feld E beim Experiment zur Ermittlung der Durchschlagfeldstärke, (c) Box-Plot von Durchschlagfeldstärke in Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser mit gekennzeichneten Stichprobengröße über den jeweiligen Boxen samt Ausreißern (dargestellt als \bullet), (d) Weibullnetz mit Resultaten aus linearer Regression für Skalen- und Formparameter.

nicht berücksichtigt (eine detaillierte Diskussion dazu ist im Anhang in Kap. A.3 zu finden). Mittels linearer Regression werden charakteristische Durchschlagfeldstärke und Formparameter der einzelnen Datensätze ermittelt. Wie aufgrund voriger Diskussion zu erwarten war, fällt die charakteristische Durchschlagfeldstärke mit steigendem Elektrodendurchmesser von 438 MV m^{-1} auf 325 MV m^{-1} . Der Formparameter sinkt ebenso von 9,4 auf 5,2, sodass eine größere Streuung bei großen Elektroden zu erwarten ist. Dies ist im Einklang mit der Annahme, dass der intrinsische Durchschlag in einem schmalen Bereich liegt und durch Verringerung der Elektrodenfläche verringert sich ebenso die durchschnittliche Anzahl von Defekten, sodass ein intrinsischer Durchschlag wahrscheinlicher wird.

Die ermittelte charakteristische Durchschlagfeldstärke der 2 mm-Kontakte von 406 MV m^{-1} wird im Folgenden aufgrund des ausreichend großen Stichprobenumfangs mit der Literatur verglichen. Sie befindet sich im Mittelfeld der gefundenen Literaturwerte zwischen 260 MV m^{-1} und 700 MV m^{-1} für P(VDF-HFP), wobei die Herstellungsmethoden sowie HFP-Anteile teils variieren [53, 54, 59, 60, 100–102]. Im Allgemeinen ist eine Vergleichbar-

keit mit Literaturwerten nur gegeben, wenn die experimentellen Details, wie z.B. Geometrie der Probe oder Rate der Spannungsrampe, und der HFP-Anteil ähnlich sind. Bei letzterem ist häufig lediglich eine unvollständige Prozentangabe ohne zusätzliche Spezifikation mit Stoffmenge oder Gewicht zu finden [53, 54, 100, 102], was den Vergleich erschwert, weil das Verhältnis zwischen Massen- und Stoffmengenanteil für dieses Copolymer ungefähr 2 ist. Wang *et al.* stellen ihre P(VDF-HFP)-Schichten, wobei der genaue HFP-Anteil nicht angegeben ist, mit einem zur vorliegenden Arbeit ähnlichen Herstellungsverfahren her, das heißt aus einer DMF-Lösung mittels Trocknungsprozess bei 70 °C für 12 h [101]. Die resultierenden Kondensatoren weisen eine leicht geringere charakteristische Durchschlagfeldstärke von 391,3 MV m⁻¹ bei gleichem Elektrodendurchmesser auf. Durch eine geeignete Nachbehandlung der Schichten finden beispielsweise Zhou *et al.* einen Wert von 700 MV m⁻¹ für extrudierte P(VDF-HFP)-Schichten mit 4,5 % HFP-Stoffmengenanteil, wobei die Schichten uniaxial auf das fünffache ihrer Ausgangsgröße gestreckt wurden [60]. Dagegen geben Zhang *et al.* eine ähnlich hohe Durchschlagfeldstärke von rund 684 MV m⁻¹ für eine alternative Nachbehandlung an [59]. So wird die finale Schicht mit einem nahezu identischen HFP-Stoffmengenanteil von 4,9 % aus der Schmelze bei 200 °C in Eiswasser abgeschreckt und anschließend für 10 h bei 70 °C getrocknet. Dabei ist anzumerken, dass Nachbehandlungen wie das Abschrecken in Eiswasser keine Garantie für hohe Durchschlagfeldstärken sind, weil auch lediglich Werte von 370 MV m⁻¹ beobachtet werden können [102]. Dies unterstreicht die Notwendigkeit struktureller Untersuchungen (wie beispielsweise die Messung der Topografie mittels AFM in Kap. 4.1.2) samt der Korrelation mit der Durchschlag-Analyse, weil die Angabe der Herstellungsparameter für eine Vergleichbarkeit nicht ausreicht. Die Formparameter aus den gleichen Literatureinträgen sind, sofern sie angegeben sind, im Bereich von 11,97 bis 19,6 und demzufolge allesamt größer als der in dieser Arbeit gefundene Wert von 8,1. Das bedeutet, dass die Durchschlagfeldstärken der hier verwendeten P(VDF-HFP)-Schichten stärker streuen, was auf die Existenz extrinsischer Defekte wie Verunreinigungen schließen lässt. Aufgrund der vergleichsweise vernachlässigbaren Dauer^e und moderaten Temperatur von 60 °C des verwendeten Trocknungsprozesses an Luft können Rückstände vom Lösungsmittel oder Staub in der Schicht enthalten sein. Jedoch konnte nach der DSC-Messung im Probeniegel kein messbarer Massenverlust festgestellt werden, sodass mögliche Rückstände vom Lösungsmittel sehr gering sein müssten.

4.2.4. Zusammenfassung und Ausblick

Relaxations- und Leitfähigkeitsmechanismen von P(VDF-HFP) wurden bei Raumtemperatur einerseits mittels Impedanzspektroskopie bei geringen Feldern von rund 1 MV m⁻¹ und andererseits anhand transientser Ströme beim Auf- und Entladen bei viel höheren Feldern bis maximal 120 MV m⁻¹ untersucht. Demzufolge konnten verschiedene Mechanismen beobachtet werden, weil die Impedanzspektroskopie das Klein-Signal-Verhalten mit schnelleren Relaxationen abbildet. Nichtsdestotrotz trat eine Relaxation in Form des Curie-von-Schweidler-Gesetzes in beiden Messmethoden auf. Zusätzlich deuteten sich zwei weitere Relaxationen an den Rändern des untersuchten Frequenzintervalls an, welche künftig durch eine Vergrößerung des Messbereiches und/oder einer temperaturabhängigen Messung charakterisiert werden sollten. Bei hohen Feldern wichen die Entladeströme vom idealen Curie-von-Schweidler-Gesetz ab. Um dieses Verhalten und den Einfluss von injizierten Raumladungen

^eSo ist beispielsweise die Herstellungsdauer vom Lösungsmittel zur finalen Schicht rund 60-mal geringer als bei Zhang *et al.* [59]. Weiterhin könnte diese immense Zeitersparnis auf Kosten von reduzierter Schichtqualität für eine industrielle Anwendung interessant sein.

abschließend zu diskutieren, müssen zukünftig der ferroelektrische Polarisationszustand berücksichtigt und die Abtastrate erhöht werden, sodass schneller abklingende Relaxationen sichtbar werden. Anhand des Aufladeverhaltens konnte qualitativ gezeigt werden, dass der zugrundeliegende Transportmechanismus nicht ohmsch ist, obgleich eine Separation von Polarisation und Transport schwierig war.

Weiterhin wurden irreversible Alterungsprozesse bei hohen Feldern deutlich. So stieg die Leitfähigkeit unter langer Gleichfeldbeanspruchung ab etwa 100 MV m^{-1} an. Des Weiteren offenbarte die Untersuchung der Ferroelektrizität mittels bipolarer $D(E)$ -Messung einen feldinduzierten ferroelektrischen Phasenübergang von α -Phasen ab 200 MV m^{-1} . Darüber hinaus wurden bis mindestens 355 MV m^{-1} Umordnungsprozesse beobachtet, welche direkten Einfluss auf die Remanenz der Probe hatten. Um die exakten Mechanismen für diese Beobachtungen zu verstehen, sind in Zukunft zusätzliche strukturelle Experimente an jungfräulichen und vorgepolten Proben in Abhängigkeit vom vorher angelegten Feld unerlässlich. Hierfür sind die beteiligten Phasen in der Schicht eindeutig zu identifizieren und gegebenenfalls auch die Ausrichtung der Kettenachsen hinsichtlich der Oberfläche mit Hilfe von 2D-XRD zu bestimmen. Ebenso sollte die Remanenz mittels üblicher Messverfahren, wie z.B. der PUND-Messung^f, verifiziert werden, wobei auch hier Abweichungen aufgrund der langanhaltenden Relaxationen zu erwarten sind, sodass die Datenanalyse beispielsweise den Einfluss der Pulsdauer oder sogar eine erhöhte Anzahl von „*non-switching*“-Pulsen beinhalten sollte.

Aufbauend auf den vorliegenden Erkenntnissen wurden bereits fortführende Arbeiten an den gleichen Proben von Mälzer *et al.* veröffentlicht [104]. So konnte unter anderem mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass sowohl α - als auch γ -Phasen in der jungfräulichen Schicht vorhanden waren. Anhand des Raman-Spektrums wurde eine Umwandlung von vorhandenen α -Phasen in neue γ -Phasen nach der Beanspruchung der Probe mit hohen Feldern sichtbar, wobei die induzierten γ -Phasen auch nach vier Monaten vorhanden waren. Nach derselben Zeit wurde aufgrund des Imprint-Effektes erst ab einem Feld von etwa 150 MV m^{-1} eine ferroelektrische Hysterese gemessen. Demzufolge weist auch die jungfräuliche Schicht, welche ferroelektrische γ -Phasen enthält, keine ferroelektrische Hysterese unterhalb eines kritischen Feldes auf, welches weit oberhalb des Koerzitivfeldes liegen kann.

Die Untersuchungen zum Durchschlag in der vorliegenden Arbeit zeigten eine Abhängigkeit der charakteristischen Durchschlagfeldstärke vom Durchmesser der Elektrode auf, obgleich der Stichprobenumfang für eine statistische Interpretation teilweise zu gering war. Zusätzlich war die beobachtete Streuung im Vergleich zur Literatur größer, was auf extrinsische Defekte in der Schicht hinweist. Demzufolge sollten die Einflüsse von Struktur, Oberflächenrauheit und Elektrodeneigenschaften, wie Größe oder Material, auf die statistische Verteilung des Durchschlags Teil künftiger Untersuchungen sein, um die Defekte zu charakterisieren und so die dielektrischen Energiespeichereigenschaften der Schicht zu optimieren. Erste konkrete Hinweise zur Optimierung der Oberflächenrauheit sind in Kap. 4.1.3 genannt und der positive Einfluss von Nachbehandlungen wurde bereits diskutiert. Abschließend ist mit dem vorhandenen Messaufbau der Ort des Durchschlages sehr präzise lokalisierbar, sodass die möglichen Einflüsse von der Messspitze oder der Herstellung der Elektroden anhand auftretender Muster untersucht werden können.

^fPUND steht für *Positive switching, Up non-switching, Negative switching, Down non-switching pulses*. Details zur Messmethode sind beispielsweise in [103] zu finden.

4.3. Dielektrische Energiespeichereigenschaften und Selbstentladungsverhalten

In diesem Kapitel werden die dielektrischen Energiespeichereigenschaften einschließlich des Selbstentladungsverhaltens von ferroelektrischen P(VDF-HFP)-Kondensatoren bei hohen Feldern bis 300 MV m^{-1} untersucht. Der Elektrodendurchmesser der Proben ist 1 mm, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

Zu diesem Zweck werden, wie in der Literatur üblich, unipolare $D(E)$ -Messungen verwendet [5, 6]. Auf diese Weise geben Guan *et al.* Energiedichten von 5 J cm^{-3} und $3,5 \text{ J cm}^{-3}$ bei 300 MV m^{-1} für gestreckte und nicht gestreckte P(VDF-HFP)-Schichten mit einem HFP-Stoffmengenanteil von 4% an [37]. Als Ursache nennen die Autoren die Orientierung der Kettenachse, die bei gestreckten Schichten senkrecht zum angelegten elektrischen Feld steht, so dass die $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ Dipole zur Gesamtpolarisation beitragen. Neben den Herstellungsmethoden [105] hängen die Ergebnisse generell auch vom Copolymer-Anteil ab [106]. Unipolare Spannungsformen besitzen immer einen Gleichspannungsanteil (siehe Tab. 3.1), so dass Relaxationsmechanismen auftreten können. Aus diesem Grund werden in vorliegender Arbeit ausschließlich zyklische Messungen durchgeführt, das heißt es werden mehrere aufeinanderfolgende $D(E)$ -Charakteristika gemessen. Diese Vorgehensweise ist unüblich, da in der Literatur nur vereinzelt die Periode angegeben wird, möglicherweise weil die Autoren keine Abhängigkeit erwarten. So untersuchte Tomer ausschließlich die erste Periode [57]. Dagegen untersuchten Zhang *et al.* unter Anderem die Effizienz der ersten und vierten Periode von Polypropylen/BaTiO₃-Nanokompositen [55]. Sie stellten qualitativ fest, dass die Effizienz aufgrund abklingender Raumladungsmechanismen an den Grenzflächen abnimmt. Zur Interpretation der $D(E)$ -Kurven werden die in Kap. 2.3.2 hergeleiteten Formeln verwendet, um unter anderem die Bedeutung der Effizienz und der entladenen Energiedichte zu diskutieren. Um Verlustmechanismen zu untersuchen, kann aus den unipolaren Kurven zusätzlich eine effektive Leitfähigkeit berechnet werden [52, 101], die jedoch noch nicht im Rahmen von zyklischen Messungen untersucht wurde. Darüber hinaus stellt die elektrische Leitfähigkeit einen selten untersuchten, aber wichtigen Bereich für polymerbasierte Dielektrika dar [7].

Jüngste Veröffentlichungen zur dielektrischen Energiespeicherung haben sich fast ausschließlich auf Nanodielektrika konzentriert, um die Energiedichte durch eine Erhöhung der Durchschlagfestigkeit oder Permittivität zu erhöhen [53, 59, 107, 108]. Auch der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf das Selbstentladungsverhalten ist nicht Bestandteil aktueller Veröffentlichungen auf diesem Gebiet. Da die Selbstentladung auch durch Depolarisationsprozesse beeinflusst wird, kann sie mit thermisch stimulierter Depolarisation (*thermally stimulated depolarization current*, TSDC) untersucht werden, da diese Methode ein Verständnis über Ladungsspeicherung und Transportphänomene in Polymerdielektrika ermöglichen kann. So können Dipol-Umordnungsprozesse, Fallen- und Rekombinationsniveaus identifizieren werden [57, 109, 110]. So berichten Fedosov, Butenko und Sergeeva von Debye-Relaxationszeiten in PVDF von 2800 s und 31 000 s für die Polarisation von Dipolen bzw. von in Fallen gefangenen Oberflächenladungen [111]. Eine direkte Beobachtung der Selbstentladung in Form einer Spannungsmessung zwischen den Elektroden ist aufgrund des hohen Probenwiderstands (hier im Bereich von $10^{12} \Omega$ bis $10^{13} \Omega$) nicht möglich, da sich der Kondensator ebenso über den Innenwiderstand des Messgeräts entladen würde, welcher bei modernen Digitalmultimetern $1 \cdot 10^6 \Omega$ [112] beträgt. Selbst spezielle Voltmeter mit hochohmigen Eingang erreichen nur $70 \cdot 10^9 \Omega$ [113], was viel kleiner ist als der Probenwiderstand.

Im Folgenden werden zwei sich ergänzende neue Methoden zur Untersuchung des Selbstentladungsverhaltens vorgestellt: einerseits indirekt über die Identifizierung verschiedener

Verlustmechanismen während der Polarisierung und andererseits direkt über CLD-Verfahren.

4.3.1. Analyse unipolarer zyklischer $D(E)$ -Messungen bei 2 Hz

4.3.1.1. Periodenabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit

Um den Einfluss einer ferroelektrischen Polarisationsumkehr zu berücksichtigen und somit einen besseren Einblick in die feldabhängigen Transportmechanismen zu erhalten, werden zyklische unipolare $D(E)$ -Messungen systematisch in Abhängigkeit von der Amplitude E_{\max} und dem ferroelektrischen Polarisationszustand bei einer Frequenz von zunächst 2 Hz durchgeführt. Hierfür werden E_{\max} zwischen -295 MV m^{-1} und 295 MV m^{-1} schrittweise variiert und jeweils 30 aufeinanderfolgende Perioden gemessen. Dabei wird für jede Polarität der Betrag der Amplitude kontinuierlich erhöht, wobei der ferroelektrische Einfluss durch eine wiederholende identische Messreihe berücksichtigt wird. Aufgrund des vorhandenen Gleichspannungsanteils in unipolaren Spannungsverläufen, wie in Tab. 3.1 angegeben, wird ein ähnlicher Einfluss von Relaxations- und Transportmechanismen wie bei den transienten Aufladeströmen in Kap. 4.2.1.2 auf die Zeitabhängigkeit der $D(E)$ -Kurven erwartet. Abbildung 4.15 stellt exemplarisch diese Zeitabhängigkeit bei 120 MV m^{-1} und 295 MV m^{-1} dar, wobei die zugehörigen externen Felder mit dreieckförmigem Verlauf im unteren Diagramm mit gleicher Farbe dargestellt sind. Im Gegensatz zu den bipolaren $D(E)$ -Messungen wird eine signifikante Zeit- bzw. Periodenabhängigkeit deutlich. Die Kurve $D(t)$ besteht im Wesentlichen aus zwei Anteilen, was auch in Anlehnung an Gl. (2.3.10) zu erwarten ist. Der erste Anteil folgt dem äußeren Wechselfeld und beschreibt die dielektrische Polarisierung. So beträgt der Spitze-Spitze-Wert bei einer Amplitude von 295 MV m^{-1} etwa 45 mC m^{-2} . Der zweite Anteil verursacht aufgrund von Relaxations- und/oder Transportmechanismen ein monoton ansteigendes Verhalten der Kurve. Die Endwerte nach 15 s bzw. 30 Perioden belaufen sich demnach auf rund 9 mC m^{-2} und 42 mC m^{-2} bei jeweils 120 MV m^{-1} bzw. 295 MV m^{-1} . Anstelle dieses Endwertes wird im Folgenden der Unterschied nach jeder Periode betrachtet, um zeitabhängige Prozesse diskutieren zu können. Hierfür wird jeweils der Wert der Verschiebung bei E_{\max} innerhalb der i -ten Periode verwendet und mit D_i gekennzeichnet, wie auch in der Abbildung dargestellt. Die Differenz zwischen diesen benachbarten Werten nimmt mit zunehmender Periode ab und nähert sich einem konstanten Wert an, wie durch die roten Geraden angedeutet wird. In vollkommener Analogie zur Interpretation der transienten Aufladeströme nach Anlegen einer Gleichspannung sind das Abklingen und der stationäre Zustand auf jeweils Relaxations- und Leitfähigkeitsmechanismen zurückzuführen. Dementsprechend ist der Anstieg der roten Kurve abhängig von E_{\max} . Eine geeignete Größe, um den Einfluss von Leitfähigkeitsmechanismen zu diskutieren, stellt die effektive Leitfähigkeit in Anlehnung an Gl. (2.3.15) nach

$$\sigma_{\text{eff}}(i) = \frac{2f(D_{i+1} - D_i)}{E_{\max}} \quad (4.3.1)$$

dar. Die Resultate für σ_{eff} sind in Abhängigkeit von Amplitude E_{\max} , Periode i und ferroelektrischen Polarisationszustand \mathbf{P} in Abb. 4.16(a) dargestellt. Das Diagramm ist in der Mitte der Ordinate in zwei Bereiche aufgeteilt, wobei oben der Einfluss des ferroelektrischen Schaltens, sprich zu Beginn ist $\mathbf{E} \parallel \mathbf{P}$, dargestellt ist. Dagegen sind im unteren Bereich die ferroelektrischen Domänen bereits ausgerichtet, sodass eine Polarisationsumkehr während der Messung ausbleibt. Offensichtlich wird die effektive Leitfähigkeit sehr stark durch den ferroelektrischen Polarisationswechsel beeinflusst. Dementsprechend werden in einem

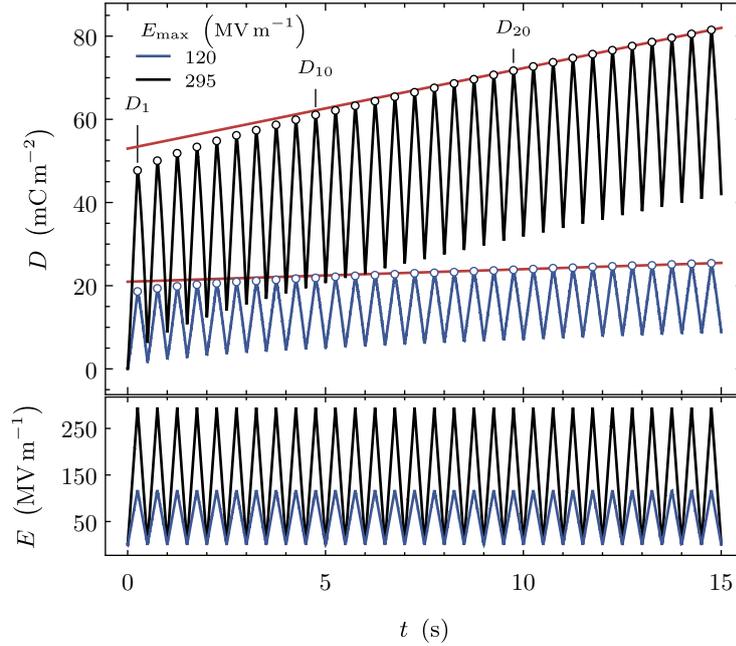
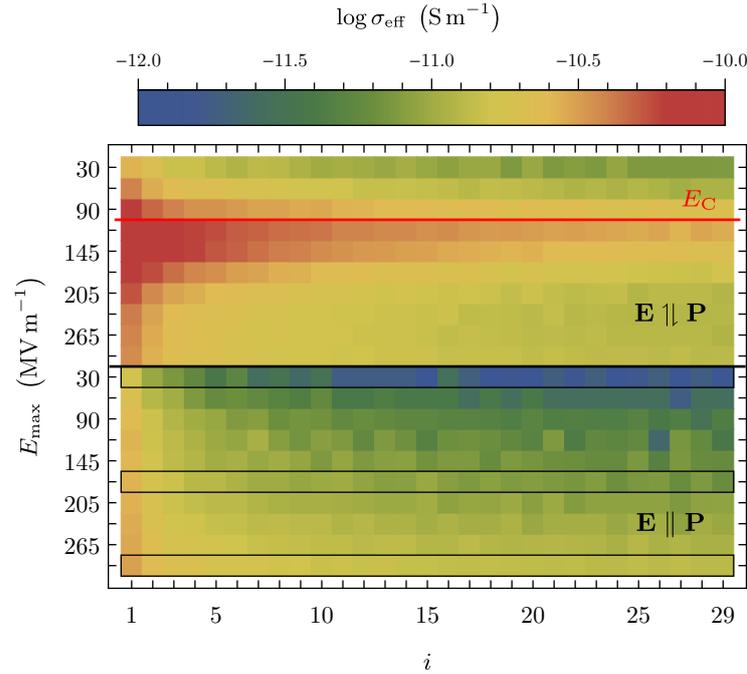


Abbildung 4.15.: Zeitabhängigkeit der zyklischen unipolaren $D(E)$ -Messungen für Verschiebung D und äußerem elektrischen Feld E bei verschiedenen Amplituden E_{\max} und einer Frequenz von 2 Hz mit angedeutetem stationärem Zustand (rote Gerade).

großen Bereich um das Koerzitivfeld E_C , welches mittels roter Linie gekennzeichnet ist, im Vergleich zum Fall mit bereits ausgerichteten Domänen, das heißt $\mathbf{E} \parallel \mathbf{P}$, deutlich größere Werte ermittelt. Weiterhin existiert direkt oberhalb von E_C ein Maximum, sodass die Polarisationsumkehr als primäre Ursache für diese Erhöhung identifiziert werden kann, obgleich die Neukurve der unipolaren $D(E)$ -Kurve nach Definition nicht in dieser Größe enthalten ist. Gleichermäßen erstreckt sich dieser Einfluss sogar teilweise bis zur 30. Periode, was auf ein sukzessives Umklappen der Domänen hindeutet. Dies wurde bereits in der Analyse der zyklischen bipolaren $D(E)$ -Charakteristika in Abb. 4.12 beobachtet. Des Weiteren treten Abweichungen bereits unterhalb und weit oberhalb von E_C bis etwa 205 MV m^{-1} auf. Ursächlich hierfür ist der polykristalline Charakter des Materials, wobei der Imprint-Effekt theoretisch die Beobachtungen ebenso beeinflussen kann. Zusammenfassend ist die vorherige Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen für die weitere Analyse der Leitfähigkeitsmechanismen geboten, um einen ferroelektrischen Anteil in σ_{eff} zu unterdrücken. Nichtsdestotrotz sind selbst bei ausgerichteten Domänen überlagerte Relaxationsmechanismen sichtbar. Allerdings deutet die auch nach 30 Perioden anhaltende Feldabhängigkeit auf die Abwesenheit einer reinen ohmschen Leitung hin, weil in diesem Fall σ_{eff} konstant wäre. Abschließend wird deutlich, dass die effektive Leitfähigkeit neben der eigentlichen Probenleitfähigkeit zusätzlich von Relaxationsmechanismen beeinflusst wird, sodass eine detailliertere Analyse der Periodenabhängigkeit für die Separation beider Anteile erforderlich ist.

Zu diesem Zweck sind die expliziten Verläufe der in der Heatmap schwarz umrahmten Messwerte jeweils in Abhängigkeit von der Periode in Abb. 4.16(b) dargestellt. Offensichtlich fallen die Kurven von 17 pS m^{-1} , 27 pS m^{-1} und 31 pS m^{-1} auf 0 pS m^{-1} (Rauschniveau), 6 pS m^{-1} und 13 pS m^{-1} bei jeweils 30 MV m^{-1} , 175 MV m^{-1} und 295 MV m^{-1} . Dies ent-

(a)



(b)

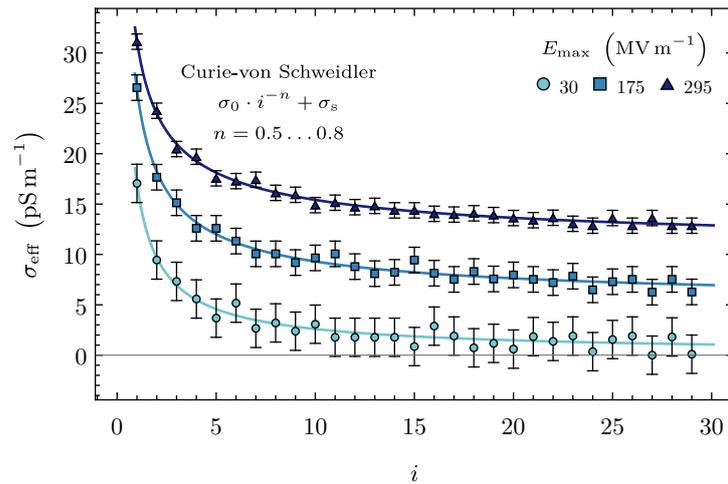


Abbildung 4.16.: Effektive Leitfähigkeit σ_{eff} in Abhängigkeit von der Periode i und der Amplitude E_{max} bei $f = 2 \text{ Hz}$. (a) Darstellung als Heatmap mit zusätzlichem Einfluss des ferroelektrischen Polarisationszustands und eingezeichnetem Koerzitivfeld (rot). (b) Explizite Periodenabhängigkeit der schwarz umrandeten Daten aus (a) mit angepasstem Curie-von Schweidler-Gesetz und Fehlerbalken, welche aus der Unsicherheit der Ladungsmessung resultieren.

spricht mindestens einem Abfall auf etwa 40% des Ausgangswertes, sodass die Notwendigkeit einer zeitabhängigen Diskussion verdeutlicht wird. Dementsprechend kann σ_{eff} bei 30 MV m^{-1} größere Werte als bei 295 MV m^{-1} annehmen, sodass für die Interpretation dieser Größe die zusätzliche Angabe der Periode unerlässlich ist. Im Allgemeinen steigt die effektive

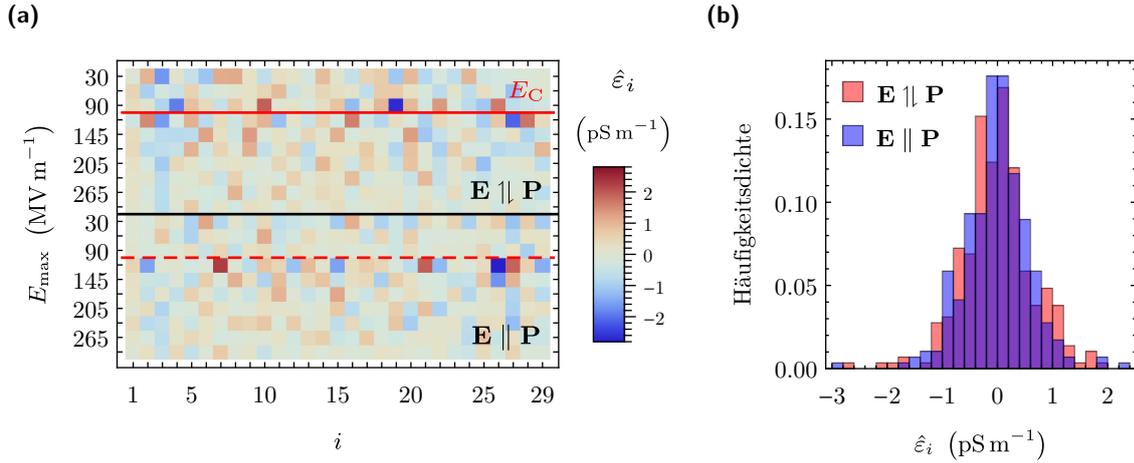


Abbildung 4.17.: Residuen $\hat{\varepsilon}_i$ aus nichtlinearer Regressionsanalyse mittels angepasstem Curie-von-Schweidler Gesetz (4.3.2) für die Periodenabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit σ_{eff} in Abhängigkeit von der Amplitude E_{max} und dem ferroelektrischen Polarisationszustand. Dargestellt als (a) Heatmap mit eingezeichnetem Koerzitivfeld E_C und (b) Histogramm mit überlapenden Balken.

Leitfähigkeit jedoch mit größer werdender Amplitude bei gleicher Periode. Der funktionale Zusammenhang der Messdaten kann mit Hilfe der Regressionsfunktion

$$\hat{\sigma}_{\text{eff}}(i) = \sigma_0 \cdot i^{-n} + \sigma_s \quad (4.3.2)$$

angenähert werden. Dabei beschreibt der erste Term mit den Konstanten σ_0 und n die abklingenden Polarisationsprozesse und gleicht der Form nach dem Curie-von-Schweidler-Gesetz (2.1.35). Der zweite Term entspricht einer additiven Konstanten, wobei die stationäre Leitfähigkeit σ_s der Leitfähigkeit des Dielektrikums entspricht. Der selbige funktionale Zusammenhang kann ebenso für transiente Ströme nach Anlegen einer Gleichspannung gefunden werden. Im Folgenden werden die Gemeinsamkeiten solcher Ströme mit der Zeitabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit $\sigma_{\text{eff}}(i)$ erläutert. σ_{eff} ist nach Gl. (4.3.1) proportional zum Anstieg von $D_i(t)$, was physikalisch einer effektiven Stromdichte entspricht. Darüber hinaus existiert bekanntlich ein Gleichspannungsanteil in der externen Spannung. Aus diesen Gründen kann der funktionale Zusammenhang zwischen $\sigma_{\text{eff}}(i)$ und den transienten Strömen identisch sein.

Die zur Regressionsanalyse zugehörigen Residuen $\hat{\varepsilon}_i$ sind in Abb. 4.17(a) dargestellt, wobei die Darstellung analog zu Abb. 4.16(a) ist. Die Residuen entsprechen jeweils der Differenz aus dem Messwert und dem geschätzten Wert mit Hilfe der Regressionsfunktion (4.3.2). Die Darstellung als Heatmap ermöglicht systematische Abweichungen zwischen Modell und Experiment visuell sichtbar zu machen. Wie auch theoretisch zu erwarten war, bildet das Modell die ferroelektrische Polarisationsumkehr schlechter ab, weil die Residuen stellenweise im Bereich des Koerzitivfeldes erhöht sind. Diese Beobachtung gilt auch für den Fall vorher ausgerichteter Domänen, was auf schnell relaxierende Domänen hinweist und die Notwendigkeit zur Unterscheidung zwischen Remanenz und spontaner Polarisation hervorhebt. Nichtsdestotrotz liegen die Residuen betragsmäßig stets unter 3 pS m^{-1} . Abbildung 4.17(b) beinhaltet den identischen Datensatz, jedoch als Histogramm dargestellt. Unabhängig vom Ausgangs-

polarisationszustand liegen jeweils rund 90 % der Residuen im Intervall zwischen -1 pS m^{-1} und 1 pS m^{-1} , was in der Größenordnung der Messungenauigkeit liegt (siehe Kap. 3.3.1.3). Würde man die Verteilungen mittels Normalverteilung annähern, erhielte man jeweils einen Mittelwert nahe 0 und eine Standardabweichung von etwa $0,65 \text{ pS m}^{-1}$. Zusammenfassend ist das Modell zur Beschreibung der Messdaten geeignet. Gleichzeitig ist das verwendete Curie-von-Schweidler-Gesetz, zumindest für den Fall ohne ferroelektrische Polarisationsumkehr, physikalisch interpretierbar. Im Folgenden werden die Regressionsparameter dazu verwendet, um zeitabhängige Relaxationsmechanismen und zeitunabhängige Leitfähigkeitsmechanismen innerhalb der Messdaten zu trennen. Hierfür ist es auch nicht erforderlich, dass der stationäre Zustand innerhalb der Messzeit erreicht werden muss. Auf diese Weise kann eine stationäre Leitfähigkeit bestimmt werden, welche einen Einblick in die feldabhängigen Transportmechanismen gibt.

Abbildung 4.18 beinhaltet die Amplitudenabhängigkeit zwischen $\pm 295 \text{ MV m}^{-1}$ samt ferroelektrischem Einfluss der Regressionsparameter σ_s , σ_0 und n aus Gl. (4.3.2), wobei jedes Tripel (σ_s, σ_0, n) im Diagramm aus einer einzelnen unipolaren zyklischen $D(E)$ -Messung resultiert. Offensichtlich weisen alle Parameter eine ferroelektrische Hysterese auf. Die stationäre Leitfähigkeit σ_s folgt ausgehend von 295 MV m^{-1} , das heißt die Probe befindet sich in einem positiven remanenten Zustand, mit abnehmender Amplitude einem linearen Verlauf, welcher mit Hilfe der roten Geraden verdeutlicht ist. Hierbei fällt σ_s von 10 pS m^{-1} auf unter das Rauschniveau. Durch schrittweises Anlegen negativer Amplituden von -30 MV m^{-1} bis -295 MV m^{-1} wird ein Maximum bei ungefähr -115 MV m^{-1} ersichtlich, welches mit dem Koerzitivfeld E_C übereinstimmt. Nach Durchlaufen des Maximums ab etwa -200 MV m^{-1} steigt σ_s erneut linear an. Die Remanenz ist jetzt negativ. Wird der Betrag der Amplitude verringert, findet sich die identische lineare Beziehung wieder. Abschließend durchläuft die Kurve bei der Rückkehr zum Ausgangspunkt bei 295 MV m^{-1} infolge der ferroelektrischen Polarisationsumkehr ein Maximum an der Stelle des Koerzitivfelds, wobei ebenso ein nahezu verschwindender Wert bei knapp 120 MV m^{-1} aus der Regression resultiert. Im Anschluss wird erneut das lineare Verhalten deutlich. Diese lineare Beziehung zwischen stationärer Leitfähigkeit σ_s und Amplitude E_{max} ist bei entsprechend ausgerichteter Remanenz stabil und reproduzierbar. Dies deutet auf eine intrinsische Leitfähigkeit der vorliegenden P(VDF-HFP)-Schicht hin. Weiterhin sind die absoluten Werte im Einklang mit der approximierten Gleichstromleitfähigkeit aus Kap. 4.2.1.2, was auf den vorhandenen Gleichspannungsanteil in der unipolaren Anregung zurückzuführen ist. Demzufolge ermöglichen die zyklischen $D(E)$ -Messungen ebenso eine Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit, jedoch mit dem Vorteil, dass die Probe aufgrund der kürzeren Messzeit und alternierenden Felder bei hohen Feldern nicht irreversibel geschädigt wird.

Aufgrund des gefundenen linearen Zusammenhangs zwischen σ_s und E_{max} ist nach Gl. (3.3.6) der zugrundeliegende Transportmechanismus mit hoher Wahrscheinlichkeit der SCLC-Mechanismus, sodass freie Ladungsträger von der Elektrode in das Material injiziert werden. Letzteres ist aufgrund der hohen Feldern ohnehin nach Chen *et al.* unausweichlich [51]. Bodhane und Shirodkar untersuchten die Gleichstromleitfähigkeit von α -PVDF mit einer Dicke von 220 nm und fanden den gleichen Transportmechanismus [114]. So erfolgte bei knapp 3 V , was einem Feld von etwa 15 MV m^{-1} entspricht, der Übergang von ohmscher Leitung zum raumladungsbegrenzten Strom. Demzufolge wird in vorliegender Arbeit lediglich der quadratische Bereich, das heißt $j \propto E^2$ in Anlehnung an Gl. (2.2.9), und kein Übergang vom ohmschen Bereich beobachtet. Dieser Übergang bei geringen Feldern und auch der charakteristische Einfluss der Probendicke auf die gefundene Abhängigkeit sind zukünftig zu untersuchen, um den SCLC-Mechanismus als zugrundeliegenden Transportmechanismus zu

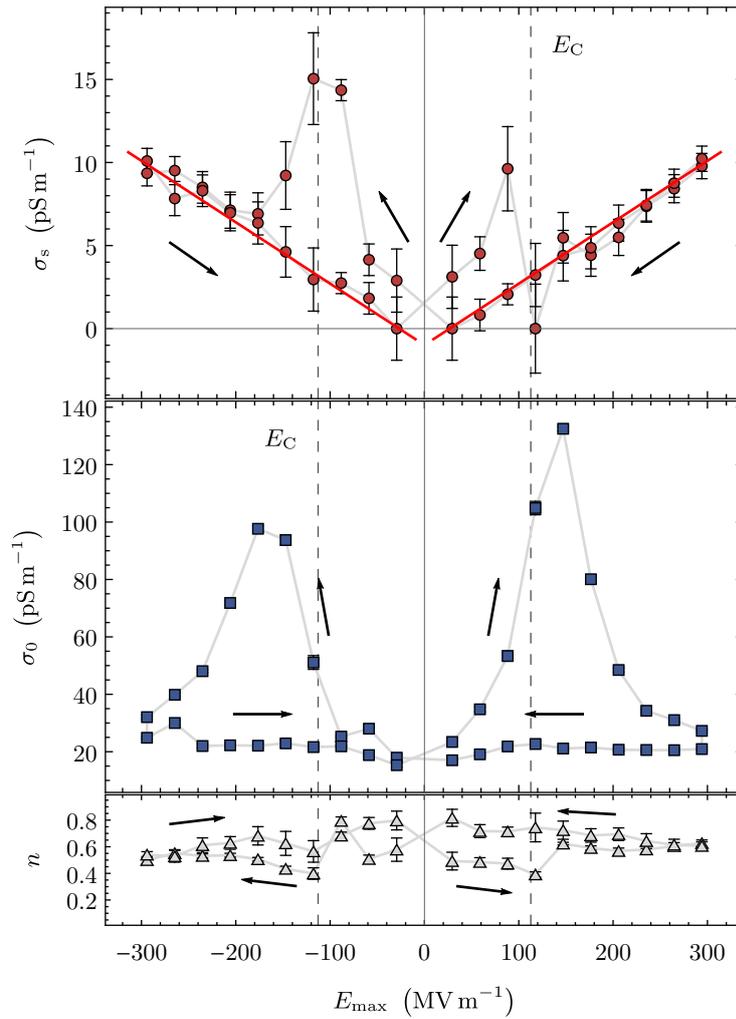


Abbildung 4.18.: Regressionsparameter aus nichtlinearer Regressionsanalyse mittels angepasstem Curie-von-Schweidler Gesetz (4.3.2) für die Periodenabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit σ_{eff} in Abhängigkeit von der Amplitude E_{\max} und dem ferroelektrischen Polarisationszustand mit eingezeichnetem Umlaufsinn und Koerzitivfeldern $\pm E_C$.

verifizieren.

Der zeitabhängige Relaxationsprozess wird durch die Regressionsparameter σ_0 und n beschrieben. Dabei wird nach Gl. (4.3.2) durch σ_0 im Wesentlichen σ_{eff} für $i = 1$ beschrieben, weil für σ_0 deutlich größere Werte als für σ_s gefunden werden. Der Diskussion von $\sigma_{\text{eff}}(i, E_{\max})$ entsprechend ist demzufolge eine ferroelektrische Hysterese von σ_0 zu erwarten. Die Zweige mit ferroelektrischer Polarisationsumkehr besitzen Maxima, welche jedoch im Vergleich mit $\sigma_s(E_{\max})$ zu leicht höheren Amplituden verschoben sind. Gründe hierfür, wie beispielsweise der Einfluss der spontanen Polarisation, wurden bereits bei der Interpretation der effektiven Leitfähigkeit genannt. Ohne ferroelektrischen Einfluss wird ein näherungsweise konstanter Wert von etwa 21 pS m^{-1} ermittelt, was einem linearen Zusammenhang zwischen ΔD und E_{\max} gleichkommt. Der beobachtete feldabhängige Zuwachs von ΔD in bipolaren $D(E)$ -Charakteristika oberhalb von E_C , wie in Abb. 4.13(a) dargestellt, ist ebenso nahezu

linear. Demzufolge ist dieser Zuwachs hauptsächlich auf Verluste durch Relaxationsmechanismen zurückzuführen. Der Parameter n ist ebenso abhängig vom ferroelektrischen Polarisationszustand. Er beschreibt die Dauer des Abklingens, wobei kleinere Werte ein längeres Abklingen bewirken. Demzufolge erhöht sich durch die ferroelektrische Polarisationsumkehr die Relaxationszeit. Dem Schaltprozess ungeachtet fällt n im untersuchten Bereich von etwa 0,8 auf 0,6.

Abschließend gilt festzuhalten, dass die ermittelten Resultate, speziell die Kurven mit ferroelektrischen Einfluss, im Allgemeinen abhängig von dem Inkrement der Amplitude zwischen zwei zyklischen Messungen, der Periodenzahl und der nichtlinearen Regression selbst sind. So können beispielsweise die Extremstellen zu höheren Feldern verschoben werden, wenn das Inkrement von E_{\max} sehr groß ist, was einer niedrigen Auflösung bezüglich E_{\max} gleichkommt. Zusätzlich können so die absoluten Werte von σ_0 beim ferroelektrischen Schalten durch kumulative Effekte sehr viel größer werden. Des Weiteren können die Startparameter der nichtlinearen Regression das Ergebnis beeinflussen, weswegen hier stets die Startwerte $\min(\sigma_{\text{eff}})$, $\max(\sigma_{\text{eff}}) - \min(\sigma_{\text{eff}})$ und 0,5 für jeweils σ_s , σ_0 und n gewählt wurden. Nichtsdestotrotz konnten auf diese Weise zeitabhängige Relaxationsmechanismen und stationäre Transportmechanismen mittels unipolarer zyklischer $D(E)$ -Messungen anhand der Aufspaltung ΔD erfolgreich separiert werden.

4.3.1.2. Separation der stationären Verlustmechanismen

Im Gegensatz zur eben diskutierten zeitabhängigen Darstellung samt Analyseverfahren zur Separation der Verluste wird in der Literatur nahezu ausschließlich eine feldabhängige Darstellung zur Charakterisierung der Verluste anhand der Verlustenergiedichte w_1 und der Effizienz η verwendet. Diese beiden Parameter werden im Folgenden ebenso anhand des gleichen Datensatzes berechnet und diskutiert, um die verschiedenen Ansätze zu vergleichen. In Kap. 2.3.2.1 wurde bereits der Einfluss einer Leitfähigkeit auf diese Größen aus grundlegender physikalischer Sicht diskutiert. Abbildung 4.19 beinhaltet die feldabhängige Darstellung $D(E)$ für die zwei Grenzfälle im Datensatz, sprich erste und letzte Periode, bei verschiedenen Amplituden von 120 MV m^{-1} , 205 MV m^{-1} und 295 MV m^{-1} . Im Gegensatz zur zeitabhängigen Darstellung (siehe Abb. 4.15) werden hier die verschiedenen Energiedichten w_1 und w_d sofort anhand der Flächen sichtbar. Die konkreten Werte für $E_{\max} = 295 \text{ MV m}^{-1}$ sind in den Diagrammen enthalten. Die entladene Energiedichte w_d entspricht der grünen Fläche und ist bei geringem elektrischem Verlust ein Maß für die gespeicherte Energiedichte. Eine detaillierte Diskussion der Energiespeichereigenschaften erfolgt im nächsten Kapitel. Hier sei nur angemerkt, dass w_d für die Berechnung der Effizienz nach Gl. (2.3.20) benötigt wird und nahezu keine Periodenabhängigkeit aufweist. Demgegenüber entsprechen die roten Flächen den Verlustenergiedichten w_1 , welche für alle Hysteresekurven mit steigender Sättigung eingezeichnet sind. Erwartungsgemäß steigt w_1 mit größer werdender Amplitude E_{\max} . Der Vergleich zwischen $i = 1$ und $i = 30$, also erster und letzter Periode, zeigt, dass die Kurven schmaler werden und somit auch w_1 kleiner. So fällt die Verlustenergiedichte von $2,1 \text{ J cm}^{-3}$ auf $0,94 \text{ J cm}^{-3}$ bei einer Amplitude 295 MV m^{-1} . Folglich erhöht sich die Effizienz η von 0,72 auf 0,85. Ursächlich hierfür sind die eben diskutierten abklingenden Relaxationsprozesse. Diese werden zusätzlich an der stark verringerten Aufspaltung bei $E = 0$ deutlich. In Abb. 4.19(b) sind näherungsweise geschlossene Kurven sichtbar, obgleich eine geringe Aufspaltung durch den elektrischen Transport noch vorhanden ist. Dementsprechend setzt sich die rote Fläche aus elektrischen Verlusten, welche bereits charakterisiert wurden, und dielektrischen Verlusten, welche aber nicht abklingen, zusammen. Letztere sind allein mit

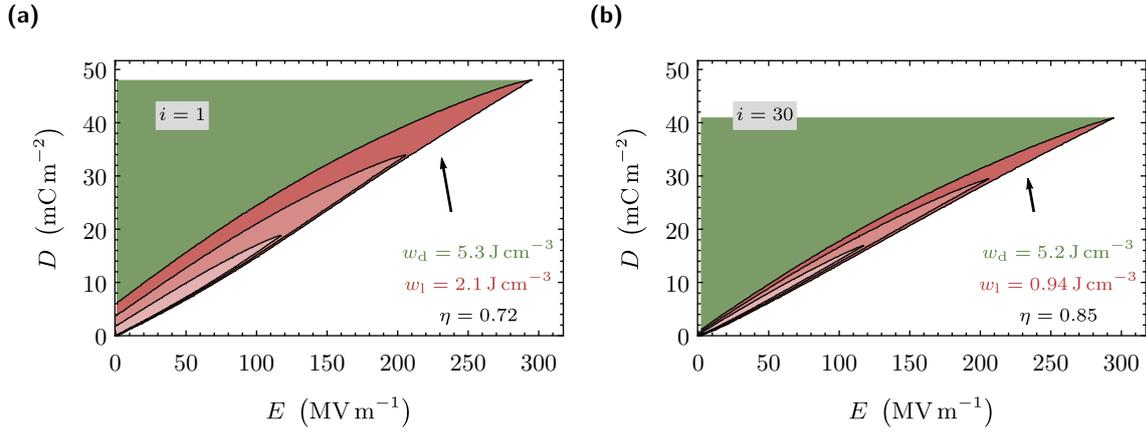


Abbildung 4.19.: Unipolare $D(E)$ -Charakteristika der (a) ersten und (b) letzten gemessenen Periode bei verschiedenen Amplituden E_{\max} mit farblich gekennzeichneten Energiedichten w_d (grün) und w_l (rot). Für $E_{\max} = 295 \text{ MV m}^{-1}$ sind diese Energiedichten samt Effizienz η nach Gl. (2.3.12) notiert.

der diskutierten Regressionsanalyse der effektiven Leitfähigkeit nicht auswertbar, weil diese dielektrischen Verluste keine Aufspaltung in der Kurve verursachen. Gleichwohl müssen auch diese Verluste bei einer vollständigen Analyse der Verlustmechanismen in P(VDF-HFP) berücksichtigt werden. Zusammenfassend setzt sich die Verlustenergiedichte w_l aus mindestens vier Anteilen zusammen: ferroelektrische Verluste, abklingende Relaxationsmechanismen, elektrische Verluste und nicht abklingende dielektrische Verluste.

Eine systematische Darstellung der Verlustenergiedichte w_l in Abhängigkeiten von der Periode i , der Amplitude E_{\max} und vom ferroelektrischen Zustand \mathbf{P} ist in der bereits bekannten Darstellung als Heatmap in Abb. 4.20(a) gezeigt. Zusätzlich sind die schwarz gerahmten Daten, also die konkreten Feldverläufe bei der ersten und letzten Periode, in Abb. 4.20(c) dargestellt. In vollkommener Analogie zu den Regressionsparametern σ_0 und σ_s wird eine ferroelektrische Hysterese mit gleichem Umlaufsinn sichtbar, wobei der ferroelektrische Einfluss erst mit steigender Periode langsam geringer wird. Dass das Schalten ferroelektrischer Domänen die Hystereseverluste w_l vergrößert, war zu erwarten, dass selbst nach dreißig Perioden eine Hysterese vorhanden ist, nicht, wobei dies im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen ist, dass die ferroelektrischen Domänen teils sukzessiv schalten. Der ferroelektrische Verlust entspricht der Differenz zwischen den jeweiligen Zweigen gleicher Polarität. An den Stellen der Koerzitivfelder wird lediglich eine Schulter sichtbar, weil sich, wie bereits hinreichend diskutiert, w_l aus diversen Verlusten zusammensetzt, sodass kein ausgeprägtes Maximum sichtbar wird. Folglich eignet sich dieser Verlauf nicht für das Bestimmen der Koerzitivfelder.

Im Gegensatz dazu ist der Wert der Effizienz sensitiver für die Lage des Koerzitivfeldes, wie in vollkommener Analogie zu den eben diskutierten Abbildungen in der Heatmap in Abb. 4.20(b) bzw. in den expliziten Feldverläufen in Abb. 4.20(d) sichtbar wird. Der Umlaufsinn der ferroelektrischen Hysteresen ist in Bezug auf den Umlaufsinn von w_l gespiegelt, weil die Effizienz bei fallender Verlustenergiedichte ansteigt. Der ferroelektrische Einfluss ist deutlich anhand der Minima zu sehen. So liegen die Minima der ersten Periode nahe den Maxima des Regressionsparameters σ_0 aus Abb. 4.18. Mit zunehmender Periode verschieben sich die Minima in Richtung kleinerer elektrischer Felder in Richtung des Koerzitivfeldes E_C ,

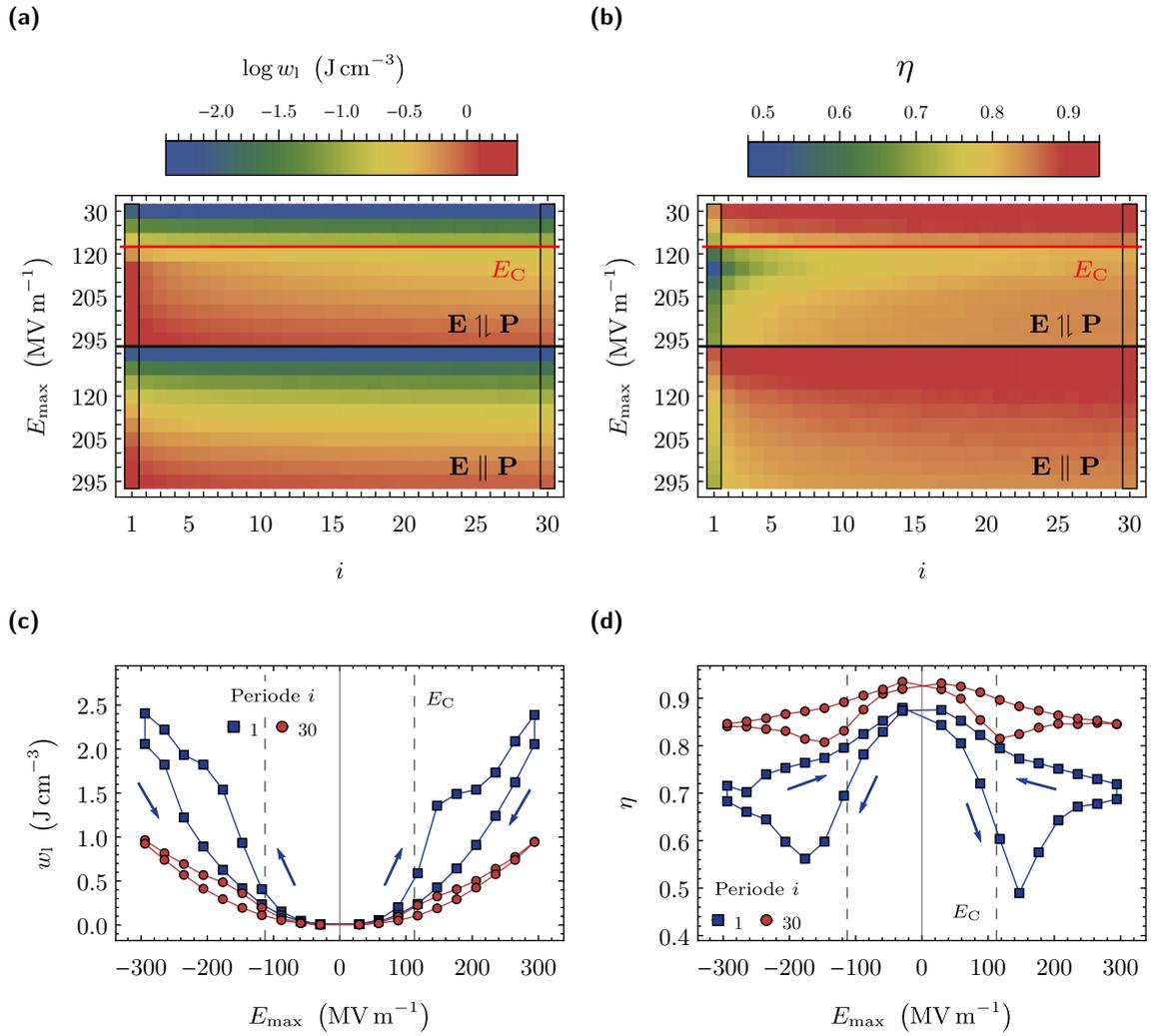


Abbildung 4.20.: Verlustenergiedichte w_1 und Effizienz η in Abhängigkeit von der Periode i und der Amplitude E_{\max} bei $f = 2$ Hz. (a) w_1 und (b) η als Heatmap mit zusätzlichem Einfluss des ferroelektrischen Polarisationszustands und eingezeichnetem Koerzitivfeld (rot). (c) w_1 und (d) η als explizite Feldabhängigkeit der schwarz umrandeten Spalten, das heißt erste und letzte Periode, aus jeweils (a) und (b).

weil die überlagerten Relaxationsmechanismen abklingen. Für größere i wird zum einen erwartet, dass die Extremstellen genau mit $\pm E_C$ übereinstimmen und zum anderen die Minima sogar verschwinden. Die Effizienz kann abhängig von den Messparametern Werte zwischen 0,5 (erste Periode mit ferroelektrischem Schalten) und 0,92 (dreißigste Periode ohne ferroelektrischen Anteil) annehmen.

Zusammengefasst ist je nach ferroelektrischem Polarisationszustand, betrachteter Periode und Amplitude die Zusammensetzung des Gesamtverlusts verschieden, sodass deren Angabe inklusive der Frequenz für die Diskussion von w_1 samt Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten unabdingbar ist. Ferner wird für eine detaillierte Interpretation und Vergleichbarkeit der einzelnen Verlustmechanismen zwischen verschiedenen Materialien eine zyklische $D(E)$ -Messungen mitsamt präsentierter Datenanalyse notwendig. Der Hysterseverlust w_1 und die Effizienz η allein sind aufgrund der vielen Einflussfaktoren beschränkt in ihrer physikalischen

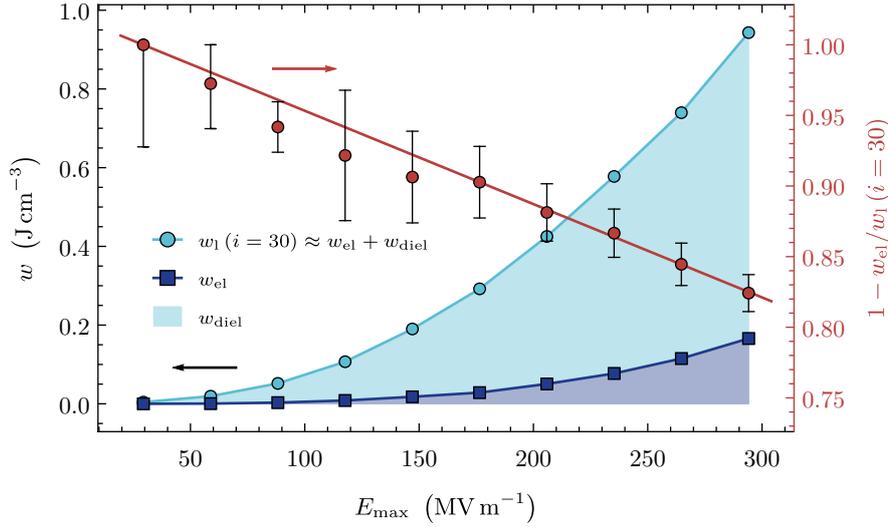


Abbildung 4.21.: Amplitudenabhängigkeit der zeitunabhängigen elektrischen und dielektrischen Verluste. Die linke Ordinatenachse beinhaltet die Verlustenergiedichte der dreißigsten Periode $w_1(i = 30)$ ohne ferroelektrischen Einfluss, den berechneten elektrischen Verlust w_{el} und deren Differenz, welche näherungsweise dem dielektrischen Verlust w_{diel} entspricht. Die rechte Achse stellt den Anteil des dielektrischen Verlustes am Gesamtverlust dar (rot).

Aussagekraft, weil sich beispielsweise w_1 der ersten Periode aus einem ferroelektrischen, einem elektrischen, einem abklingenden dielektrischen und einem stationären dielektrischen Verlust zusammensetzen kann. Nichtsdestotrotz ist in Abb. A.8(a) ein Vergleich der Effizienz mit anderen Literaturwerten dargestellt. Um trotz Nichtangabe der Periode eine minimale Vergleichbarkeit zu schaffen, sind die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate sowohl in Abhängigkeit von der Periode und von dem ferroelektrischen Polarisationszustand als auch die erste Periode einer jungfräulichen Probe dargestellt. Die Literaturwerte sollten aufgrund einer größeren Messfrequenz von 10 Hz tendenziell höhere Werte im Vergleich zur ersten Periode aufweisen, was bei der Arbeit von Zhang *et al.* der Fall ist [59]. Der Verlauf der Effizienz bei $i = 30$ liegt bei hohen Feldern deutlich über den Literaturwerten. Tomer, Manias und Randall beobachteten deutlich geringere Effizienzen während der ersten Periode bei hohen Feldern für uniaxial gestrecktes P(VDF-HFP), wobei der Verlauf ein Minimum bei etwa 150 MV m^{-1} aufweist [53]. Die Autoren begründen diesen unter anderem mit einem feldinduzierten ferroelektrischen Übergang, was auch aufgrund des breiten Minimums dem Verlauf einer jungfräulichen Schicht aus vorliegender Arbeit am ähnlichsten ist. Ausschließliches ferroelektrisches Schalten weist ein schärferes Minimum auf.

Abschließend werden im Folgenden die nicht abklingenden dielektrischen Verluste quantifiziert. Hierfür wird die Näherung getroffen, dass die dreißigste Periode bereits den stationären Zustand repräsentiert. Auf diese Weise können die dielektrischen Verluste überschätzt werden, sodass die berechneten Werte als obere Grenze zu verstehen sind. Dementsprechend kann die Verlustenergiedichte bei ausbleibender ferroelektrischer Polarisationsumkehr mittels

$$w_1(i = 30) \approx w_{el} + w_{diel} \quad (4.3.3)$$

approximiert werden, weil noch nicht abgeklungene Relaxationsmechanismen in guter Näherung vernachlässigt werden können. In Gl. (4.3.3) bezeichnen w_{el} und w_{diel} jeweils die elektrischen und dielektrischen Verluste, welche keine Zeitabhängigkeit aufweisen. w_{el} beschreibt die elektrischen Verluste, welche aus dem Gleichspannungsanteil der äußeren Spannung resultieren. Aufgrund des gefundenen linearen Verlaufs von $\sigma_s(E_{\text{max}})$ in Abb. 4.18 können diese Verluste nach Gl. (3.3.8) berechnet werden. Dagegen resultiert w_{diel} sehr wahrscheinlich aus den harmonischen Wechselfeldsignalen. Die zugehörigen Harmonischen besitzen in diesem Fall eine Frequenz in Höhe eines ungeraden Vielfachen von 2 Hz, wobei deren Amplitude mit steigender Frequenz abnimmt (siehe Tab. 3.1). Diese dielektrischen Verluste lassen sich näherungsweise nach Gl. (4.3.3) berechnen, weil $w_1(i = 30)$ einem Messwert entspricht und w_{el} aufgrund der zyklischen Messung mitsamt Regressionsanalyse berechnet werden kann. Alle drei Energiedichten sind in Abhängigkeit von E_{max} in Abb. 4.21 dargestellt^g. In dem Bereich von 90 MV m^{-1} bis 295 MV m^{-1} steigt der elektrische Verlust von $(3 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ J cm}^{-3}$ auf $(0,17 \pm 0,02) \text{ J cm}^{-3}$. Der dielektrische Verlust entspricht der hellblauen Fläche zwischen $w_1(i = 30)$ und w_{el} und wächst ebenso mit steigender Amplitude an. Er ist viel größer als der elektrische Verlust und deshalb maßgeblich für den zeitunabhängigen Gesamtverlust verantwortlich. Sein Anteil fällt jedoch im beobachteten Messbereich nahezu linear von knapp 100 % auf $(82,4 \pm 1,3) \%$. Dies entspricht einem Abfall von rund 6 % auf 100 MV m^{-1} . Obwohl die ferroelektrischen Domänen der Probe vor der Messung ausgerichtet wurden, ist dennoch im Bereich um das Koerzitivfeld ein leichter ferroelektrischer Einfluss zu sehen. Demzufolge kann ein ferroelektrischer Verlust aufgrund relaxierender Domänen nicht komplett unterdrückt werden.

Khanchaitit *et al.* nutzten ebenso eine identisch definierte effektive Leitfähigkeit, um die verschiedenen Verluste in Polyvinylidenfluorid-*co*-Chlortrifluorethen (P(VDF-CTFE)) mit einem CTFE-Massenanteil von 15 % bei 10 Hz und hohen Feldern zu charakterisieren [52]. Mutmaßlich betrachteten die Autoren hierfür lediglich eine Periode der $D(E)$ -Messung und trafen die Annahme, dass die effektive Leitfähigkeit im Wesentlichen vom Leckstrom bestimmt wird. Demzufolge berechneten sie den elektrischen Verlust, wobei die Rechenvorschrift nicht in der Veröffentlichung enthalten ist, und subtrahierten diesen vom Gesamtverlust, um einen ferroelektrischen Verlust zu erhalten. Auf diese Weise fanden sie heraus, dass der elektrische Anteil von gut 10 % bei 50 MV m^{-1} auf etwa 30 % bei 300 MV m^{-1} ansteigt. Diese Anteile beziehen sich nicht auf den Gesamtverlust, sondern auf die geladene Energiedichte w_c , sodass in dieser Betrachtung kleinere Werte berechnet werden (eine analoge Betrachtung für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist bspw. in Abb. A.6(a) zu finden). Weiterhin werden bei höheren Frequenzen geringere absolute elektrische Verluste bei ähnlicher Leitfähigkeit erwartet, sodass es verwunderlich ist, dass die Autoren größere elektrische Anteile als in Abb. 4.21 berechnen. Jedoch ist auch hier ein direkter Vergleich problematisch, weil sich die elektrischen Verluste aufgrund der getroffenen Annahmen wesentlich unterscheiden. So offenbarten die zyklischen unipolaren $D(E)$ -Messungen für die effektive Leitfähigkeit eine deutliche Abhängigkeit von sowohl ferroelektrischen Schaltströmen als auch Relaxationsströmen, welche vor allem in den ersten Perioden deutlich größer als der effektive Leckstrom bei 2 Hz waren. Aus diesem Grund ist die getätigte Annahme von Khanchaitit *et al.* nur valide, wenn P(VDF-CTFE) keine solchen Relaxationsmechanismen aufweist oder sie eine $D(E)$ -Charakteristik nach entsprechend langem Zyklieren betrachten. Weiterhin enthält σ_{eff} ebenso den ferroelektrischen Verlust, sodass dieser im Allgemeinen

^gEine zeit- und feldabhängige Entwicklung aller Energieanteile ist in Abb. A.6 und Abb. A.7 umfassend dargestellt.

nicht durch eine Subtraktion des elektrischen Verlusts vom Gesamtverlust erhalten wird. Vielmehr sollte der ferroelektrische Verlust durch gezieltes Schalten, wie in Abb. 4.20(c) dargestellt, bestimmt werden. Das was die Autoren als ferroelektrischen Verlust bezeichnen, entspricht womöglich den zeitunabhängigen dielektrischen Verlusten w_{diel} in dieser Arbeit. Jedoch ist aufgrund der fehlenden Angaben über Periode, ferroelektrischen Polarisationszustand oder gar über eine mögliche Periodenabhängigkeit der unipolaren $D(E)$ -Kurven keine weitere Diskussion sinnvoll. Auch andere Autoren nutzten die Annahmen von Khanchaitit *et al.* um einen elektrischen Verlust zu berechnen [12, 101]. Dabei misinterpretierten Wang *et al.* die effektive Leitfähigkeit als dimensionslosen elektrischen Anteil. Weiterhin entwickelten Shen *et al.* ein theoretisches Modell, basierend auf maschinellem Lernen, zur Vorhersage von Energiedichten für polymerbasierte Nanokomposite [115]. Hierfür analysierten die Autoren die verschiedenen Energiedichten aus unipolaren $D(E)$ -Charakteristika unter dem Einfluss eines Leckstroms. Dabei approximierten sie die zugehörige $D(E)$ -Beziehung linear und interpretierten die entladene Energiedichte w_d als gespeicherte Energiedichte, wobei letztere ebenso vom elektrischen Verlust nach Gl. (2.3.18) abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird ausführlich im anschließenden Kapitel diskutiert. Zusammenfassend unterstreichen diese Beispiele die Notwendigkeit einer physikalisch begründeten Analysemethode samt Interpretation verschiedener Polarisations- und Transportmechanismen in $D(E)$ -Charakteristika bei hohen Feldern. Die vorliegende Arbeit stellt solch eine Analysemethode samt der Herleitung fundamentaler Beziehungen vor und weist gleichzeitig auf die Notwendigkeit zur Berücksichtigung der Zeit- bzw. Periodenabhängigkeit in unipolaren $D(E)$ -Messungen hin.

4.3.1.3. Dielektrische Energiespeicherung

In diesem Kapitel werden die für die eigentliche Energiespeicherung relevanten Eigenschaften wie Energiedichte, Permittivität und Selbstentladung diskutiert. Hierfür werden die Ergebnisse aus der gerade präsentierten Verlustanalyse mit der entladenen Energiedichte w_d aus der $D(E)$ -Darstellung in Abb. 4.19 verknüpft.

Zuerst wird die Zeit- bzw. Periodenabhängigkeit von w_d betrachtet. Hierzu ist im linken Diagramm von Abb. 4.22(a) der Verlauf von $w_d(i)$ dargestellt. Offensichtlich existiert nur eine sehr schwache Abhängigkeit. Zur besseren Visualisierung der Periodenabhängigkeit ist zusätzlich das Differenzenbild der entladenen Energiedichte nach Gl. (4.2.1) in Abb. 4.22(b) in der bekannten Darstellung mit ferroelektrischer Polarisationsumkehr enthalten. Im Wesentlichen wird hierbei die Amplitudenabhängigkeit unterdrückt, sodass kleinere Änderungen sichtbar werden. Dementsprechend ist das ferroelektrische Schalten deutlich im DB anhand des gelb bis roten Bereichs sichtbar, welcher leicht oberhalb vom Koerzitivfeld E_C liegt. Diese Beobachtung entspricht einem zeitlichen Anstieg von w_d bei 145 MV m^{-1} um gut $0,2 \text{ J cm}^{-3}$, was einer Erhöhung des Ausgangswertes bei $i = 1$ um rund 18 % gleichkommt. Diese Erhöhung läuft jedoch nahezu sprunghaft innerhalb der ersten vier Perioden ab. Ohne Polarisationsumkehr wird bei Amplituden bis einschließlich etwa 145 MV m^{-1} keine signifikante Änderung beobachtet. Dagegen wird bei größeren Amplituden ein blauer Bereich sichtbar, was einem kontinuierlichen Abfall von $w_d(i)$ gleichkommt, wobei die absoluten Werte $0,1 \text{ J cm}^{-3}$ nicht übersteigen. Im Vergleich zu den Ausgangswerten ist die Periodenabhängigkeit zu vernachlässigen, sodass im weiteren Verlauf der Mittelwert ab der zwanzigsten Periode als Maß für die entladene Energiedichte verwendet wird. Abschließend kann festgestellt werden, dass die bereits diskutierten abklingenden Relaxationsmechanismen keinen Einfluss auf die Periodenabhängigkeit von w_d haben. Gleichzeitig muss der Einfluss von dielektrischer Polarisierung samt elektrischem Transport im Dielektrikum nahezu unverändert

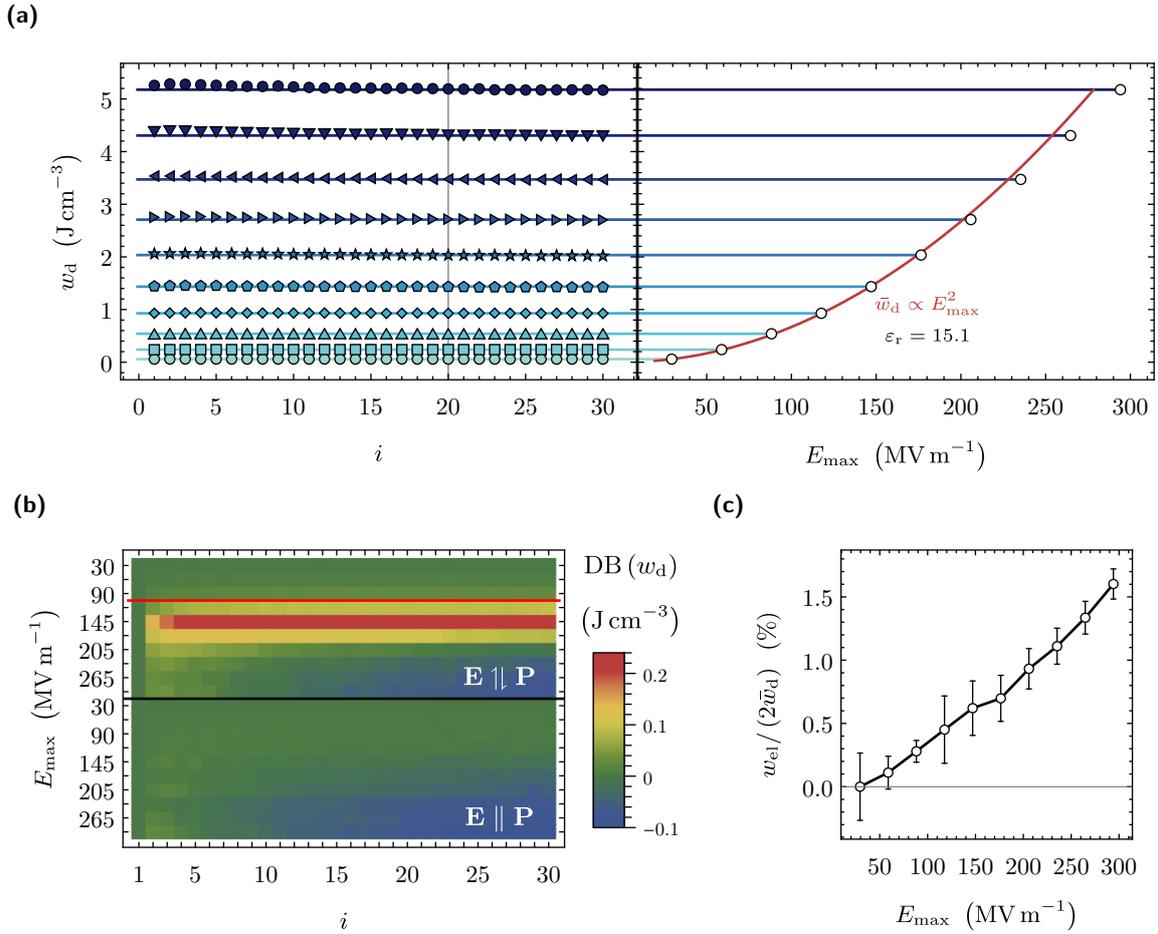


Abbildung 4.22.: Entladene Energiedichte w_d in Abhängigkeit von der Periode i und der Amplitude E_{max} bei $f = 2$ Hz. (a) Periodenabhängigkeit (links) und zugehörige Amplitudenabhängigkeit der Mittelwerte für $i \geq 20$ mit eingezeichnetem Klein-Signal-Verhalten (rot), (b) Differenzbild $\text{DB}(w_d)$ mit Einfluss des ferroelektrischen Polarisationszustands und eingezeichnetem Koerzitivfeld (rot) und (c) Quotient aus halbem elektrischen Verlust w_{el} und Mittelwert der entladenen Energiedichte.

während der Messung sein, weil sonst eine deutliche Periodenabhängigkeit zu erwarten wäre. Abbildung 4.22(a) enthält neben der Periodenabhängigkeit (links) ebenso die Amplitudenabhängigkeit der gemittelten Werte \bar{w}_d im rechten Diagramm. Der maximale Wert von \bar{w}_d beträgt $5,18 \text{ J cm}^{-3}$ bei maximaler Amplitude. Unterhalb von 145 MV m^{-1} können die Messwerte mittels quadratischer Funktion angenähert werden, was dem idealen Verlauf der gespeicherten Energie eines linearen Dielektrikums entspricht. Nach Gl. (2.3.9) kann so eine Permittivität von 15,1 für P(VDF-HFP) bestimmt werden. Es wird deutlich, dass eine Extrapolation des idealen Verlaufs nicht mit der Messung bei hohen Feldern übereinstimmt, weil die Messwerte überschätzt werden. Aus diesem Grund beschreibt die so ermittelte Permittivität das Klein-Signal-Verhalten der Probe. Dieser Wert ist deutlich größer als in der Impedanzspektroskopie gemessenen Werte bei 1 kHz (vgl. Kap. 4.2.1.1), was auf die Relaxation für die Energiespeicherung relevanter Polarisationsprozesse zwischen 2 Hz und 1 kHz hinweist.

In der eben geführten Diskussion wurde still die Annahme getroffen, dass die entladene Ener-

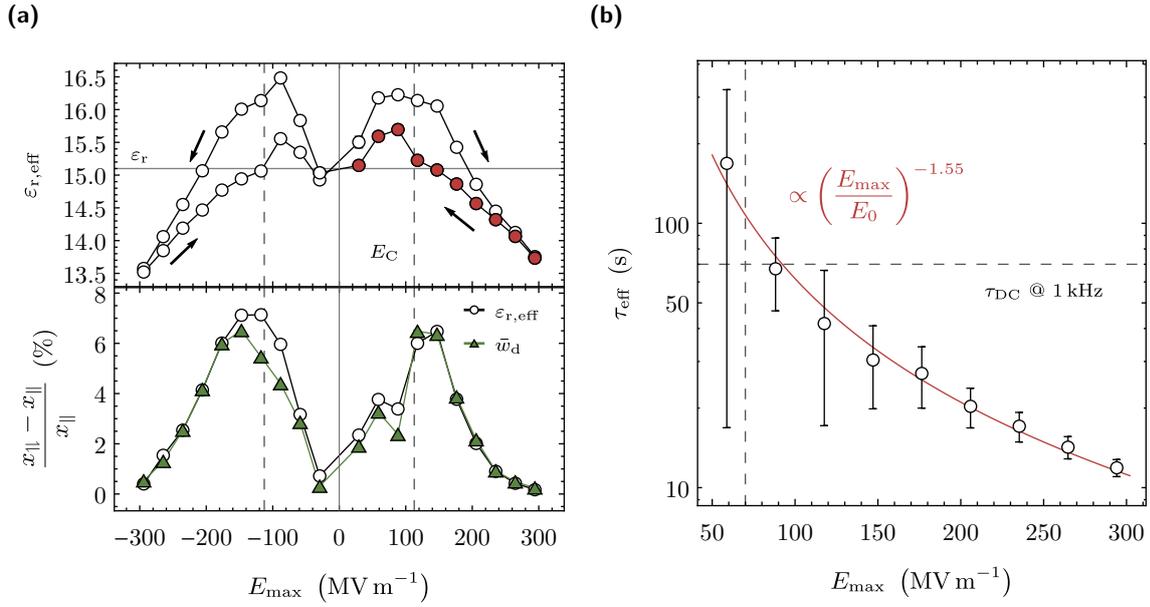


Abbildung 4.23.: (a) Ferroelektrische Hysterese der effektiven Permittivität $\epsilon_{r,\text{eff}}$ mit eingezeichnetem Umlaufsinn, Klein-Signal-Permittivität ϵ_r und Koerzitivfeldern $\pm E_C$ samt relativer Abweichung zwischen den jeweiligen Zweigen der Hysterese im Vergleich mit den Werten der entladenen Energiedichte w_d . (b) Effektive Selbstentladezeitkonstante τ_{eff} in Abhängigkeit von der Amplitude E_{\max} mit angenähertem Potenzgesetz und Vergleichswert τ_{DC} bei 70 MV m^{-1} .

giedichte der gespeicherten Energie entspricht. Sobald jedoch elektrische Verluste in Form von Leckströmen existieren, ist diese Annahme im Allgemeinen falsch. Nach Gl. (2.3.18) muss der elektrische Verlust w_{el} von \bar{w}_d abgezogen werden, um die eigentlich reale gespeicherte Energiedichte zu berechnen. Abbildung 4.22(c) enthält die Amplitudenabhängigkeit des auftretenden Fehlers bei Nichtberücksichtigung des elektrischen Verlusts. Dieser Quotient aus $w_{\text{el}}/2$ und \bar{w}_d gibt im Wesentlichen an, um wie viel die entladene Energiedichte kleiner als die real gespeicherte Energiedichte ist. Bei kleinen Amplituden ist dieser Quotient nahe Null und steigt anschließend kontinuierlich auf $(1,60 \pm 0,12) \%$ bei 295 MV m^{-1} . Demzufolge beträgt der korrigierte w_d -Wert $5,26 \text{ J cm}^{-3}$ anstatt $5,18 \text{ J cm}^{-3}$ bei maximaler Amplitude. Weiterhin wird deutlich, dass der Einfluss des elektrischen Verlusts mit steigendem Feld zunimmt. Um eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Materialien, welche unterschiedliche Leitfähigkeiten besitzen, zu gewährleisten, ist diese Korrektur unausweichlich. Dennoch könnte die Korrektur bei dieser Frequenz in der Höhe von 2 Hz vernachlässigt werden, weil der gemachte Fehler innerhalb der Messungenauigkeit des Probenvolumens allein liegt. Ungeachtet dessen stimmen die entladenen Energiedichten mit verschiedenen Literaturwerten, welche durchweg bei 10 Hz ermittelt wurden, überein (siehe Abb. A.8(b)).

Neben der bereits ermittelten Klein-Signal-Permittivität kann für jede zyklischen Messung eine effektive Permittivität nach

$$\epsilon_{r,\text{eff}} = \frac{2(\bar{w}_d + \frac{1}{2}w_{\text{el}})}{\epsilon_0 E_{\max}^2} \quad (4.3.4)$$

berechnet werden. Dies entspricht der Permittivität eines realen LD mit gleicher entladener Energiedichte und Leitfähigkeit, wobei $\epsilon_{r,\text{eff}}$ für diesen Fall unabhängig von E_{\max} wäre. Für

die P(VDF-HFP)-Proben wird jedoch eine deutliche Amplitudenabhängigkeit der effektiven Permittivität beobachtet, wie im oberen Diagramm in Abb. 4.23(a) ersichtlich wird. Die Kurve gleicht vom Verlauf her einem Schmetterling und ist demzufolge ähnlich zur bekannten Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik eines FE mit MIM-Struktur [116]. Trotz Ähnlichkeit existieren hier gravierende Unterschiede. So werden unterschiedliche Größen miteinander verglichen, sprich differentielle Permittivität bei einer bestimmten Spannung auf der einen Seite gegen effektive Permittivität bei einer bestimmten Amplitude auf der anderen Seite. Weiterhin wird $\varepsilon_{r,\text{eff}}$ im Wesentlichen anhand der Fläche oberhalb der Entladekurve, welche nahezu kein ferroelektrisches Schalten beinhaltet, ermittelt, wobei der analoge „Entladezweig“ in der Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik keine Auffälligkeit aufweist. Im unteren Teil der Abbildung sind die prozentualen Abweichungen von $\varepsilon_{r,\text{eff}}$ zwischen den beiden Zweigen der Hysterese dargestellt. Zusätzlich ist der analoge Verlauf von \bar{w}_d enthalten, welcher nahezu deckungsgleich ist. Dementsprechend wäre der gleiche Verlauf auch ohne Korrektur der Leitfähigkeit sichtbar, wie auch an den absoluten Werten erkennbar ist. Während der Polarisationsumkehr wird beim Koerzitivfeld E_C ein 7%-größerer Wert ermittelt. Ab etwa 200 MV m^{-1} tritt allmählich eine Sättigung ein. Mögliche Ursachen für das ferroelektrische Verhalten von $\varepsilon_{r,\text{eff}}$ können relaxierende Domänen im Zusammenspiel mit der Verteilung der Koerzitivfelder oder der Imprint-Effekt sein. Bei der ersten Ursache könnte die Polarisation in kleineren Bereichen der Probe bereits unterhalb von E_C umklappen, welche aber im Anschluss aufgrund der Streufelder größerer Bereiche sofort wieder relaxieren. Dieses Verhalten könnte eine größere Fläche oberhalb der Entladekurven erklären, weil dieser ferroelektrische Relaxationsstrom in die gleiche Richtung wie der Entladestrom fließt. Jedoch sollte dieser Effekt nach Erreichen von E_C schneller abklingen. Dagegen könnte der Imprint-Effekt bei entsprechender Wartezeit zwischen den Messkurven einen Einfluss weit oberhalb von E_C aufweisen. Ebenso wäre die $D(E)$ -Messung aufgrund der gerichteten Ladungsbewegung zu den Domänen, um diese abzuschirmen, beeinflusst. Die genauen Ursachen und der mögliche Einfluss der genannten Effekte können in dieser Arbeit nicht geklärt werden, sodass der ferroelektrische Einfluss auf $\varepsilon_{r,\text{eff}}$ bzw. w_d Bestandteil zukünftiger Arbeiten sein muss. Für die weitere Analyse wird, wie bisher auch, der Zweig ohne Polarisationsumkehr verwendet, um die ferroelektrischen Einflüsse zu unterdrücken.

Der positive Zweig ohne ferroelektrische Polarisationsumkehr, welcher rot in Abb. 4.23(a) gekennzeichnet ist, zeigt ebenso ein Maximum leicht unterhalb der Koerzitivfeldes. Nichtsdestotrotz stellt die Klein-Signal-Permittivität ε_r eine gute Näherung der Werte bis 145 MV m^{-1} dar. Im Anschluss fällt $\varepsilon_{r,\text{eff}}$ auf rund 13,7 im beobachteten Messbereich. Durch Verknüpfen dieser Messwerte mit der stationären Leitfähigkeit σ_s aus Abb. 4.18 lässt sich eine effektive Selbstentladezeitkonstante τ_{eff} nach Gl. (2.3.7) berechnen. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abb. 4.23(b) in einem einfach-logarithmischen Diagramm dargestellt. Die so berechnete Zeitkonstante fällt von rund 170 s auf 12 s ab und folgt näherungsweise einem Potenzgesetz mit einem Exponenten gleich $-1,55$. Die großen Messungenauigkeiten bei kleinen Feldern resultieren aus den großen relativen Fehlern von σ_s . Nichtsdestotrotz ist der Verlauf im Einklang mit dem in Kap. 4.2.1.2 ermittelten Wert von knapp 70 s bei 70 MV m^{-1} , welcher in der Abbildung anhand der beiden Hilfslinien gekennzeichnet ist. Dabei ist die Bezeichnung τ_{DC} etwas irreführend, weil neben der Gleichstromleitfähigkeit noch die Permittivität bei 1 kHz genutzt wurde, weswegen dieser Wert auch niedriger ist als die in diesem Kapitel berechneten Werte bei 2 Hz. Die effektive Selbstentladezeitkonstante ist nicht so zu verstehen, dass der Kondensator bei gegebener Amplitude nach $5 \cdot \tau_{\text{eff}}$ vollständig entladen ist bzw. nach τ_{eff} bereits knapp 90 % der gespeicherten Energie in Wärme umgewandelt wurde. Vielmehr muss nun der Verlauf berücksichtigt werden, weil τ_{eff} selbst eine Funktion des elektrischen Feldes

ist. Verliert der Kondensator auf den Elektroden Ladungsträger durch die Selbstentladung, nimmt auch das elektrische Feld innerhalb des Dielektrikums ab, was zu einer höheren effektiven Selbstentladezeitkonstante führen würde. Diese Beobachtung legt nahe, dass womöglich mehrere Mechanismen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten zur Selbstentladung beitragen. Aus diesem Grund wird in Kap. 4.3.3 die Selbstentladezeit des Kondensators direkt gemessen und diskutiert.

4.3.1.4. Einfluss der ferroelektrischen Polarisationsumkehr auf die nichtlineare Regressionsanalyse

Die stationäre Leitfähigkeit σ_s , welche aus der nichtlinearen Regressionsanalyse der effektiven Leitfähigkeit gewonnen wird, weist eine ferroelektrische Hysterese auf (siehe Abb. 4.18). In diesem Kapitel wird die Plausibilität des ermittelten Regressionsparameters bei der ferroelektrischen Polarisationsumkehr geprüft. Dass das verwendete Modell die Messwerte ausreichend gut beschreibt, wurde bereits anhand der Residuen in Abb. 4.17 dargestellt. Ebenso wurde die physikalische Deutung von σ_s als die Gleichstromleitfähigkeit der Probe begründet, sofern kein ferroelektrischer Einfluss vorhanden ist. Zusammenfassend soll im Folgenden untersucht werden, ob die Probenleitfähigkeit wirklich vom Polarisationszustand abhängig ist oder ob das Modell in diesem Bereich ohne physikalische Interpretation ist.

Abbildung 4.24(a) beinhaltet die effektive Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Periode und vom ferroelektrischen Zustand bei jeweils 120 MV m^{-1} , was leicht oberhalb des Koerzitivfeldes liegt. Demzufolge enthalten die Messwerte bei antiparalleler Ausrichtung von \mathbf{E} und \mathbf{P} einen signifikanten ferroelektrischen Anteil, weswegen diese Werte auch im Vergleich größer sind. Weiterhin sind jeweils die Werte für $\sigma_{\text{eff}}(i = 29)$ und σ_s im Diagramm enthalten. Die reale Probenleitfähigkeit wird am besten durch σ_s bei ausgerichteten Domänen approximiert, weswegen dieser Wert blau markiert ist. Zusätzlich ist dieser Wert als horizontale blaue Linie in beiden Diagrammen von Abb. 4.24 enthalten. Offensichtlich sind die ermittelten σ_s für

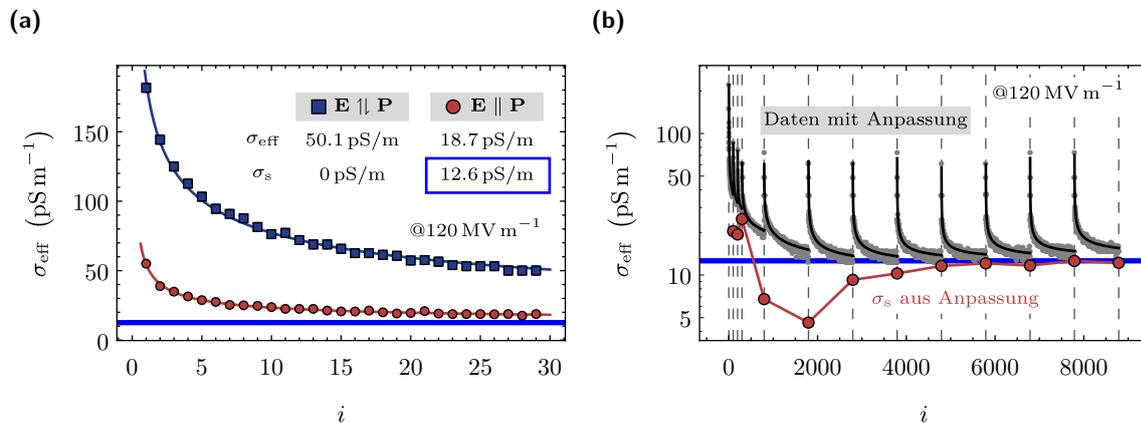


Abbildung 4.24.: Einfluss des ferroelektrischen Polarisationszustandes auf die effektive Leitfähigkeit $\sigma_{\text{eff}}(i)$ samt nichtlinearer Regression und Regressionsparameter σ_s eines P(VDF-HFP)-Kondensators mit einem Elektrodendurchmesser von 4 mm bei $E_{\text{max}} = 120 \text{ MV m}^{-1}$ und $f = 2 \text{ Hz}$. (a) Ergebnisse in Abhängigkeit vom Polarisationszustand für dreißig gemessene Perioden mit approximierter Probenleitfähigkeit (blau) und (b) Langzeitverhalten mit ferroelektrischen Einfluss (Ausgangszustand $\mathbf{E} \parallel \mathbf{P}$) anhand zwölf separater unipolarer zyklischer $D(E)$ -Messungen mit insgesamt 8800 Perioden.

beide Kurven stark unterschiedlich, weil sie mit ferroelektrischen Anteil nicht zum Beschreiben der Messwerte benötigt wird. Zugleich wird anhand von $\sigma_{\text{eff}}(i = 29)$ deutlich, dass der Regressionsparameter σ_s einer Extrapolation der Messdaten entspricht.

Demzufolge untersucht das folgende Experiment den ferroelektrischen Einfluss auf σ_s und ob dieser Wert bei hinreichend großer Periodenanzahl direkt gemessen werden kann. Hierfür werden die Domänen entsprechend ausgerichtet und anschließend zwölf separate unipolare zyklische $D(E)$ -Messungen mit variierender Periodenanzahl aufgenommen. So enthalten die Messungen in folgender Reihenfolge je 3×100 , 1×500 und 8×1000 Perioden. Dies entspricht insgesamt 8800 Perioden. Aufgrund der separaten Messungen kann der Regressionsparameter σ_s innerhalb des Experiments gemessen werden. Die effektive Leitfähigkeit aus den einzelnen $D(E)$ -Messung sind in Abb. 4.24(b) kumulativ dargestellt, wobei die Messungen durch die vertikalen Hilfslinien getrennt sind. Ebenso ist die Anpassungsfunktion schwarz eingezeichnet. Aus dieser resultieren die σ_s , welche bei der kumulierten Periode dargestellt sind. Nach knapp 2000 Perioden wird der stationäre Zustand, welcher durch die blaue Linie gekennzeichnet ist, direkt gemessen, obgleich der zugehörige Regressionsparameter diesen Wert erst deutlich überschätzt und mit steigender Periodenanzahl der einzelnen $D(E)$ -Messungen im Anschluss unterschätzt. Erst nach knapp 4000 Perioden ist das Ergebnis aus der Regressionsanalyse der achten $D(E)$ -Messung im Einklang mit dem Resultat an der bereits polarisierten Probe. Demzufolge sind 30 Perioden bei entsprechend polarisierten Proben ausreichend, um die Probenleitfähigkeit innerhalb von unipolaren $D(E)$ -Messungen zu bestimmen. Abschließend sind die stets neu abklingenden Relaxationsmechanismen in ähnlicher Stärke nennenswert, weil die Zeit zwischen den einzelnen Messungen im Vergleich zur Messzeit vernachlässigbar ist.

Zusammenfassend beschreibt das Modell die ferroelektrische Polarisationsumkehr nicht, sodass σ_s in diesem Fall nicht als reale Probenleitfähigkeit interpretiert werden kann. Aus diesem Grund kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Leitfähigkeit der untersuchten P(VDF-HFP)-Schicht vom Polarisationszustand abhängig ist. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, sodass die beobachtete Hysterese von σ_s lediglich ein Artefakt ist. Mögliche Mechanismen, welche so ein Verhalten dennoch beschreiben würden, wären zum einen das direkte Tunneln durch eine ferroelektrische Barriere [43] und zum anderen das resistive Schalten basierend auf einer Ionenbewegung im Material [117]. Das direkte Tunneln kann aufgrund einer Probendicke von knapp $10 \mu\text{m}$ ausgeschlossen werden, obgleich dieser Mechanismus in dünnen PVDF-Schichten nachgewiesen werden kann [118]. Das Gleiche gilt für das resistive Schalten, da die Anzahl der freien Ionen in den hier verwendeten Proben vernachlässigbar ist. In PVDF beispielsweise wird ein solches Verhalten erst beobachtet, wenn eine zusätzliche Molybdändisulfid-Schicht (MoS_2) hinzugefügt wird, weil Schwefelleerstellen eine Ionenbewegung ermöglichen [119].

4.3.2. Anwendungsbeispiele zur notwendigen Verwendung der Analysemethode

4.3.2.1. Frequenzabhängigkeit

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Frequenz im Bereich von 20 mHz bis 2 Hz auf die in Kap. 4.3.1 vorgestellte Messmethode bei einer Amplitude von 235 MV m^{-1} untersucht. Dies entspricht der Interpretation einer $D(E)$ -Spektroskopie mit unipolarer zyklischer Anregung. Um den ferroelektrischen Einfluss auf die Messung zu minimieren, werden lediglich entsprechend polarisierte Proben betrachtet. Weiterhin wird speziell der variierende Einfluss der

Leitfähigkeit bestimmt, sodass sowohl die verschiedenen Verlustmechanismen als auch die reale Energiespeicherdichte frequenzabhängig untersucht werden können. Dieses Vorgehen erweitert prinzipiell die Impedanzspektroskopie als Untersuchungsmethode für Verlust- und Polarisationsmechanismen, wobei hier speziell Prozesse bei hohen Feldern und anharmonischer Anregung betrachtet werden.

Abbildung 4.25(a) beinhaltet die Periodenabhängigkeit der Aufspaltung ΔD , welche nach Gl. (4.3.1) direkt proportional zur effektiven Leitfähigkeit ist, bei den verschiedenen Frequenzen. Die Periodenanzahl beträgt je zyklischer Messung dreißig, wobei vereinzelt die letzten ein bis zwei Perioden aufgrund eines zu klein gewählten Messbereichs fehlen. Mit fallender Frequenz steigt ΔD , was für ein reales Dielektrikum mit endlicher Leitfähigkeit nach Gl. (2.3.15) erwartet wird. Vereinfacht gesagt, fließt mehr Ladung bei kleinerer Frequenz, weil der Leckstrom aufgrund der größeren Periodendauer länger fließt. Weiterhin offenbart sich oberhalb von 40 mHz ein Abklingen nach dem Curie-von Schweidler-Gesetz, wobei die Ursachen bereits ausreichend diskutiert wurden. Ab 40 mHz wird ein zusätzlicher linearer Anstieg beobachtet, welcher anhand der roten Fläche im Diagramm gekennzeichnet ist. Ursächlich hierfür ist eine irreversible Schädigung der Probe in Form einer sukzessiven Leitfähigkeitserhöhung, wobei nachfolgende Messungen eine um den Faktor zwei bis 3 höhere Leitfähigkeit aufweisen (siehe Abb. A.9). Ähnliches Verhalten wurde ebenso bei langer Gleichspannungsbelastung beobachtet (siehe Abb. 4.9 in Kap. 4.2.1.2).

Der elektrische Anteil ΔD_s an der gemessenen Aufspaltung lässt sich erneut mittels nichtlinearer Regression der abklingenden Kurven in Anlehnung an Gl. (4.3.2) bestimmen. Hierbei entspricht ΔD_s dem Wert der Aufspaltung im stationären Zustand, welcher allein durch elektrische Verluste verursacht wird. Die Frequenzabhängigkeit dieser ermittelten Größe ist in Abb. 4.25(b) dargestellt, wobei die Messkurven bei 20 mHz und 40 mHz aufgrund der Abweichung vom Modell durch die irreversible Schädigung nicht berücksichtigt sind. Der Einfluss der Frequenz auf ΔD_s entspricht dem theoretischen Verlauf eines elektrischen Verlusts nach Gl. (2.3.15). Demzufolge weist der zugrundeliegende Transportmechanismus in diesem Frequenzbereich keine Dispersion auf. Anhand dieser Daten lässt sich eine Leitfähigkeit σ von $5,0 \text{ pS m}^{-1}$ bestimmen, womit im Folgenden die elektrischen Verluste berechnet werden.

Die zugehörigen unipolaren $D(E)$ -Charakteristika der jeweils letzten Periode der zyklischen Messungen bei den Frequenzen 2 Hz, 0,2 Hz und 20 mHz sind in Abb. 4.25(c) dargestellt. Der Gesamtverlust w_1 steigt im Vergleich zur entladenen Energiedichte w_d sehr stark mit fallender Frequenz an. Ursächlich hierfür ist zum einen der steigende Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit, welcher in dieser Darstellung anhand der Aufspaltung der Kurve bei $E = 0$ deutlich wird. Zum anderen beinhaltet die rote Fläche ebenso dielektrische Verluste, welche aber erst am Ende des Kapitels diskutiert werden. Zunächst wird der Einfluss signifikanten elektrischen Verlusts auf w_d diskutiert. Bei großem Leckstrom, also beispielsweise bei geringen Frequenzen wie in der $D(E)$ -Charakteristik bei 20 mHz, wird eine deutliche Phasenverschiebung zwischen D und E deutlich. Demzufolge befindet sich das Maximum nicht mehr bei der Amplitude des elektrischen Feldes, sondern bei der Feldstärke wo der Leckstrom betragsmäßig gleich dem Entladestrom ist. Die zugehörige entladene Energiedichte w_d entspricht nun der Differenz aus grüner und blauer Fläche. Sobald die blaue Fläche größer als die grüne Fläche wird, ist w_d und auch die Effizienz η richtigerweise negativ. Demzufolge sind Bezeichnungen wie nutzbare Energiedichte und Wirkungsgrad für w_d und η offensichtlich irreführend, sobald elektrischer Transport signifikant zur $D(E)$ -Messung beiträgt.

Eine quantitative Auswertung der gespeicherten Energie anhand w_d ist in Abb. 4.25(d) dargestellt. Neben der direkt bestimmten Größe ist der um den elektrischen Verlust korri-

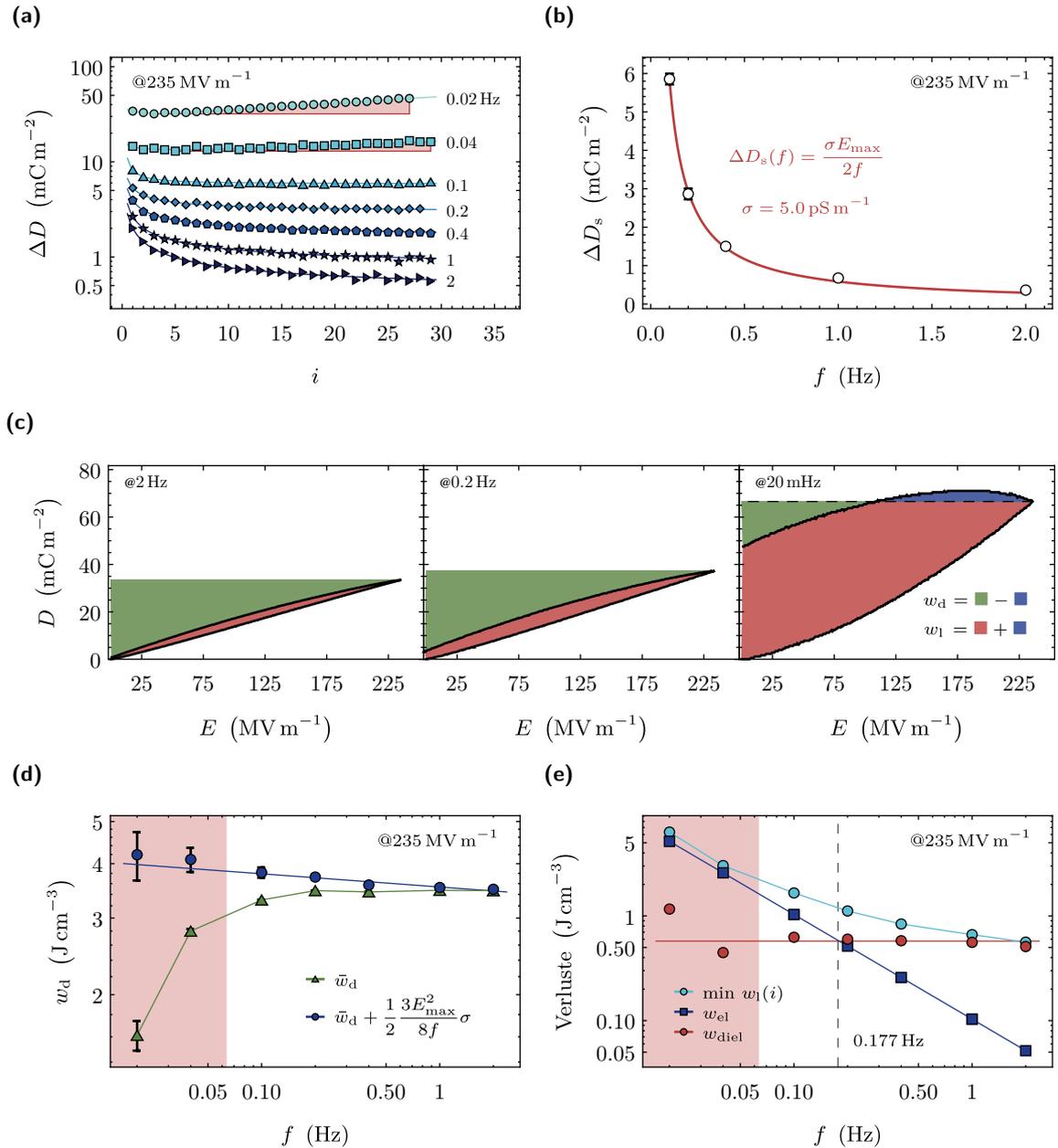


Abbildung 4.25.: Frequenzabhängigkeit unipolarer zyklischer $D(E)$ -Messungen samt Analyse der Energiespeichereigenschaften bei einer Amplitude von 235 MV m^{-1} . (a) Periodenabhängigkeit der Aufspaltung ΔD für verschiedene Frequenzen samt angepasstem Curie-von-Schweidler Gesetz mit (b) zugehöriger stationärer Aufspaltung ΔD_s mit idealisiertem Verlauf (rot). (c) Zugehörige $D(E)$ -Charakteristika der letzten Periode mit farblich markierten Energiedichten. (d) Entladene Energiedichte w_d ohne und mit Korrektur des elektrischen Verlusts und (e) die zeitunabhängigen elektrischen und dielektrischen Verluste, wobei innerhalb des roten Bereichs die Probe aufgrund des angelegten Feldes während der Messung sukzessive geschädigt wird.

gierte Wert, welcher der realen nutzbaren Energiedichte entspricht, im Diagramm enthalten. Die Resultate bei 20 mHz und 40 mHz entsprechen aufgrund der irreversiblen Schädigung lediglich einer groben Schätzung, weswegen dieser Bereich rot gekennzeichnet ist. Die zu-

gehörigen entladenen Energiedichten werden jeweils aus dem Maximalwert bestimmt, weil w_d mit steigender Periode aufgrund der größer werdenden Leitfähigkeit geringer wird (siehe Abb. A.10(a)). Weiterhin wird zur Schätzung die Annahme getroffen, dass der Transportprozess auch bis 20 MHz unverändert bleibt, sodass die Leitfähigkeit aus Abb. 4.25(b) genutzt werden kann. Offensichtlich unterscheiden sich beide Kurven je stärker desto niedriger die Frequenz ist. Die entladene Energiedichte w_d ohne Kompensation der Leitfähigkeit ist zwischen 0,2 Hz und 2 Hz nahezu konstant gleich $3,5 \text{ J cm}^{-3}$. Mit kleiner werdenden Frequenzen sinkt diese Größe auf etwa $1,6 \text{ J cm}^{-3}$ bei 20 MHz. Dagegen steigt der korrigierte Wert mit fallender Frequenz. Ursächlich hierfür sind zusätzliche Dipole, welche bei geringeren Frequenzen dem äußeren Feld folgen können, sodass die Energiedichte ansteigt. Weiterhin wird in der doppelt-logarithmischen Darstellung eine näherungsweise lineare Abhängigkeit gefunden, was erneut auf das Curie-von Schweidler-Gesetz hinweist. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem Verlauf des Realteils der komplexen Permittivität (vgl. Abb. 4.6(c) in Kap. 4.2.1.1), obgleich die Größe bei viel geringeren Feldern gemessen wird. Nichtsdestotrotz ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten, weil der Realteil der Permittivität direkt proportional zur gespeicherten Energiedichte ist. Zusammenfassend weist die entladene Energiedichte w_d erst nach Kompensation des elektrischen Verlusts eine physikalisch sinnvolle Frequenzabhängigkeit auf, was die Notwendigkeit der Analyseverfahren zur Charakterisierung der nutzbaren Energiedichte aus $D(E)$ -Messungen bei geringen Frequenzen unterstreicht.

Abschließend werden die stationären Verluste und damit die dielektrischen Verluste diskutiert. Abbildung 4.25(e) beinhaltet die Frequenzabhängigkeit der genäherten Gesamtverlustenergiedichte ($\min w_1(i)$), den elektrischen Verlust w_{el} und den dielektrischen Verlust w_{diel} . Anstatt des Wertes $w_1(i = 30)$ für den Gesamtverlust wird hier der Minimalwert während der zyklischen Messung betrachtet. Im Allgemeinen sind beide Werte identisch, weil $w_1(i)$ monoton fällt. Jedoch steigt $w_1(i)$, analog zu $\Delta D(i)$, aufgrund der irreversiblen Schädigung bei 20 MHz und 40 MHz erneut an (siehe Abb. A.10(b)). Demzufolge wird der Minimalwert betrachtet, um eine sinnvolle Schätzungen für den Gesamtverlust bei diesen Frequenzen zu erhalten. Der Gesamtverlust steigt mit fallender Frequenz, wie bereits qualitativ in den $D(E)$ -Kurven zu sehen war. Der elektrische Verlust w_{el} wird anhand der ermittelten Leitfähigkeit berechnet und ist indirekt proportional zur Frequenz, weil der zugrundeliegende Transportmechanismus keine Dispersion aufweist. Demgegenüber ist w_{diel} nach Gl. (4.3.3) nahezu konstant, sodass der Anstieg von w_1 im Wesentlichen auf den elektrischen Transport zurückzuführen ist. Die starke Abweichung vom konstanten Verhalten bei 20 MHz resultiert zum einen aus der Schätzung des Gesamtverlusts. Zum anderen wird der elektrische Verlust hier unterschätzt, weil sich die Leitfähigkeit der Probe während der Messung erhöhte, sodass w_{diel} zu groß geschätzt wird. Nichtsdestotrotz wird deutlich, dass der elektrische Verlust bei kleinen Frequenzen dominiert. Bei näherungsweise 177 MHz sind die beiden Anteile gleich groß. Oberhalb dominiert der dielektrische Verlust, weil der elektrische Verlust gegen Null tendiert. Der konstante dielektrische Verlust könnte womöglich aus den gleichen Polarisationsmechanismen, welche mittels Curie-von Schweidler-Gesetz beschrieben werden können, verursacht werden. Unterstützt wird diese Hypothese von dem ebenso konstanten $\tan \delta$ nach Gl. (2.1.37). Zukünftig muss dies für einen größeren Frequenzbereich untersucht werden. Hierfür wird einerseits eine hochfrequenterer Anregung samt einer besseren Messauflösung benötigt. Andererseits muss eine irreversible Alterung der Probe bei kleinen Frequenzen und hohen Feldern verhindert werden. Zusammenfassend ermöglicht die vorgestellte Analyseverfahren in Form einer $D(E)$ -Spektroskopie eine frequenzabhängige Untersuchung der Verlust- und Polarisationsmechanismen bei hohen Feldern, wobei Parallelen zur Impedanzspektroskopie festgestellt werden konnten.

4.3.2.2. Temperaturabhängigkeit

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit von der in Kap. 4.3.1 vorgestellten Messmethode untersucht. Hierbei wird die Proben temperatur von Raumtemperatur auf etwa 57 °C erhöht und anschließend schrittweise von der Umgebung auf etwa Raumtemperatur abgekühlt. Im Gegensatz zur Frequenzabhängigkeit im vorigen Kapitel wird die Feldabhängigkeit für jede Temperatur gemessen, wobei die zyklischen $D(E)$ -Charakteristika stets von kleiner zu großer Amplitude bei der entsprechenden Temperatur gemessen werden. Die Proben sind entsprechend polarisiert, sodass der ferroelektrische Einfluss vernachlässigt werden kann. Die hier verwendete Probe hat einen Elektrodendurchmesser von 2 mm.

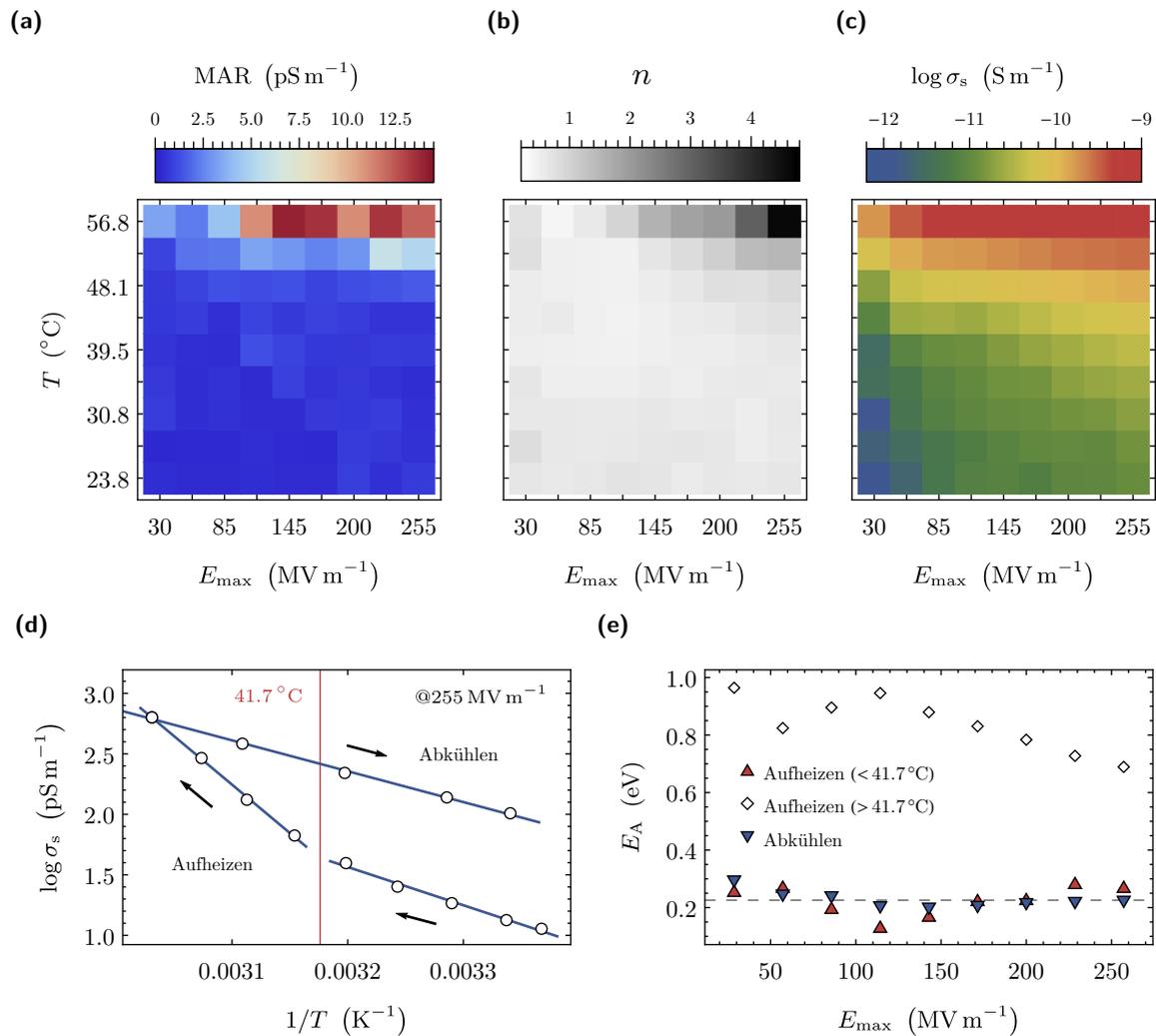


Abbildung 4.26.: Temperatur- und Feldabhängigkeit der Ergebnisse der nichtlinearen Regressionsanalyse der effektiven Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Periode unter Verwendung des angepassten Curie-von Schweidler-Gesetzes. (a) Mittlere absolute Residuen, (b) Exponent n und (c) stationäre Leitfähigkeit σ_s beim Aufheizen. (d) Arrheniusdarstellung von σ_s beim Aufheizen und Abkühlen mit (e) zugehörigen Aktivierungsenergien E_A in Abhängigkeit von der Amplitude E_{max} .

In Abb. 4.26(a) sind die mittleren absoluten Residuen (*mean absolute residuals*, MAR) der Regressionsanalyse der effektiven Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur T und Amplitude E_{\max} beim Aufheizen dargestellt. Bis zu $48,1\text{ °C}$ liegen die MAR im Schnitt bei $0,66\text{ pS m}^{-1}$, was auf eine gute Übereinstimmung zwischen Curie-von-Schweidler-Modell und Daten hindeutet. Für darüber liegende Temperaturen trifft dies nicht mehr zu. Zusätzlich zu den signifikant höheren Residuen ist auch der Regressionsparameter n deutlich größer als 1 (siehe Abb. 4.26(b)), was darauf hindeutet, dass das Modell in diesem Bereich nicht geeignet ist. Nichtsdestotrotz ist die zugehörige stationäre Leitfähigkeit σ_s für den gesamten Bereich in Abb. 4.26(c) dargestellt. Erwartungsgemäß wird sie mit steigender Temperatur und Feldstärke größer. Die gemessenen Werte erstrecken sich über den Bereich von 1 pS m^{-1} bis rund 650 pS m^{-1} . Die Messwerte in der letzten Spalte bei einer Amplitude von 255 MV m^{-1} sowie die analogen Ergebnisse beim Abkühlen sind in Abb. 4.26(d) als Arrheniusdarstellung gezeigt. Die Kurve zeigt eine deutliche Hysterese und diese wird chronologisch im Uhrzeigersinn durchlaufen. Im Vergleich zum Ausgangspunkt hat sich σ_s fast verzehnfacht, was auf irreversible Schäden beim Aufheizen ab $41,7\text{ °C}$ zurückzuführen ist. Im Lichtmikroskop sind nach dem Experiment deutliche Risse in der Elektrode auf der Vorder- und Rückseite der Probe erkennbar (siehe Abb. A.11(a) und Abb. A.11(b) im Anhang)^h. Darüber hinaus werden drei lineare Abschnitte deutlich. Die Aufheizkurve ist bei $41,7\text{ °C}$ in zwei lineare Bereiche geteilt, wohingegen die Leitfähigkeiten beim Abkühlen im ganzen Temperaturbereich mit der Arrhenius-Gleichung beschreibbar sind. Die Aktivierungsenergien E_A können aus den jeweiligen Steigungen bestimmt werden. Sie sind entsprechend gruppiert in Abhängigkeit von E_{\max} in Abb. 4.26(e) dargestellt. Die Aktivierungsenergie während des ersten Heizabschnitts und während der Abkühlung sind nahezu identisch und beschreiben den rein elektrischen Mechanismus. E_A beträgt rund $0,23\text{ eV}$. Bodhane und Shirodkar finden eine ähnliche Aktivierungsenergie gleich $0,263\text{ eV}$ in PVDF für raumladungsbegrenzte Ströme [114]. Darüber hinaus ist ein schwacher ferroelektrischer Einfluss in Form eines Minimums von E_A in Höhe des Koerzitivfeldes bei etwa 120 MV m^{-1} sichtbar. Der Vorgang mit der höheren Aktivierungsenergie wird zusätzlich von dem irreversiblen Prozess überlagert, welcher bei $41,7\text{ °C}$ beginnt. In der DSC-Kurve beim ersten Aufheizen in Abb. 4.3 beginnt bei der gleichen Temperatur ein endothermer Vorgang mit einem Maximum bei 50 °C , so dass hier der gleiche Vorgang stattfindet.

Es ist zu erwarten, dass der starke Anstieg von σ_s auch die entladene Energiedichte w_d stark beeinflusst, weil die Permittivität nicht im gleichen Maße ansteigt. Abbildung 4.27(a) beinhaltet die Temperaturabhängigkeit der entladenen Energiedichte zusammen mit dem um den elektrischen Verlust korrigierten Wert bei jeweils 170 MV m^{-1} und 255 MV m^{-1} . w_d nimmt mit steigender Temperatur für beide Amplituden ab, was auf die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigen die korrigierten Werte einen monotonen Anstieg, wobei die Werte oberhalb von 50 °C (roter Bereich) aufgrund des ungeeigneten Modells fehlerbehaftet sind. Nichtsdestotrotz ist der monotone Anstieg im Einklang mit anderen Arbeiten [120–122]. Darüber hinaus kann dieses Verhalten aus thermodynamischer Sicht mit dem Curie-Weiss-Gesetz und dem Übergang von der ferroelektrischen zur paraelektrischen Phase erklärt werden. Die Permittivität besitzt bei der Curie-Temperatur ein Maximum, bei der auch der Phasenübergang stattfindet [123], welcher im Experiment nicht beobachtet werden kann (vgl. Diskussion zu Abb. 4.3). Folglich nimmt die Permitti-

^hEin alleiniges Aufheizen bis rund 60 °C und Abkühlen beschädigt die Probenoberfläche noch nicht, wie der Vergleich zwischen Abb. A.11(c) und Abb. A.11(d) zeigt. Das Aussehen der Stelle des Durchschlags unterscheidet sich jedoch stark von Proben, die nicht erhitzt wurden, da ein größerer Bereich beschädigt ist, wie der Vergleich zwischen Abb. 4.14(a) und Abb. A.11(e) bzw. Abb. A.11(f) zeigt.

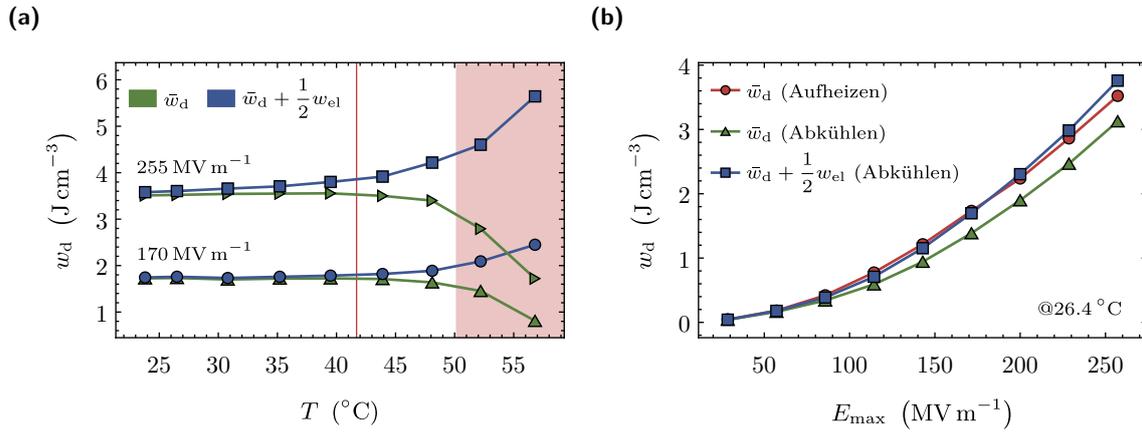


Abbildung 4.27.: Temperaturabhängigkeit der entladenen Energiedichte w_d ohne und mit Korrektur des elektrischen Verlusts. (a) Temperaturabhängigkeit während des Aufheizens bei verschiedenen Amplituden, wobei das Regressionsmodell im roten Bereich ungeeignet ist. (b) Abhängigkeit von der Amplitude E_{\max} beim Aufheizen und Abkühlen.

vität mit steigender Temperatur zu, so dass auch die Energiedichte zunimmt, obgleich die vorangegangene thermodynamische Betrachtung nur für kleine Felder mit linearer Näherung gültig ist. Offensichtlich ist der korrigierte Wert der entladenen Energiedichte besser geeignet, die tatsächliche gespeicherte Energiedichte zu beschreiben. In Abb. 4.27(b) sind die feldabhängigen entladenen Energiedichte bei $26,4^{\circ}\text{C}$ beim Aufheizen und Abkühlen dargestellt. Zusätzlich ist der korrigierte Wert beim Abkühlen dargestellt. Der Vergleich der reinen w_d zeigt, dass beim Aufheizen deutlich größere Werte ermittelt werden, was auf die fast zehnmal geringere Probenleitfähigkeit zu diesem Zeitpunkt im Experiment zurückzuführen ist. Nach Kompensation des elektrischen Verlustes sind die Werte fast identisch mit den w_d -Werten beim Aufheizen, mit Ausnahme von 255 MV m^{-1} , wo der korrigierte Wert leicht darüber liegt. Eine zusätzliche Kompensation der Werte während des Aufheizens verringert die Differenz bei 255 MV m^{-1} etwas, gleicht sie aber nicht aus. Nichtsdestotrotz wird erst durch die vorgestellte Analyseverfahren deutlich, dass die dielektrischen Eigenschaften nahezu unverändert blieben, während sich die elektrischen Eigenschaften irreversibel veränderten.

4.3.2.3. Berechnung des Kapazitätsverlusts nach Selbstheilung

Der Effekt der Selbstheilung bei Kondensatoren beschreibt das Verhalten, dass Bauteile selbst nach einer irreversiblen Schädigung, wie einem Durchschlag, noch funktionieren. Dieser Effekt wird anhand der Untersuchungen an polymerbasierten Kompositmaterialien im Folgenden kurz erläutert und anschließend wird der Vorteil der zyklischen $D(E)$ -Messung samt Analyseverfahren aufgezeigt.

Abbildung 4.28(a) zeigt die Oberfläche eines Kompositkondensators nach zwei Durchschlägen, wobei die geschädigten Kanäle deutlich anhand der schwarzen Stellen sichtbar sind. Das Komposit besteht aus dem Matrixmaterial P(VDF-HFP) mit 10% Volumenanteil an Bariumtitanat-Partikeln (BaTiO_3). Die Zugabe von BaTiO_3 färbt die Folie weiß. Der erste Durchschlag befindet sich in dem rot markierten Teil der Elektrode, wobei diese Markierung gleichzeitig jene Elektrodenfläche kennzeichnet, welche sich nach dem ersten Durchschlag löste. Demzufolge war der lokal zerstörte Bereich nicht mehr mit dem intakten Teil des

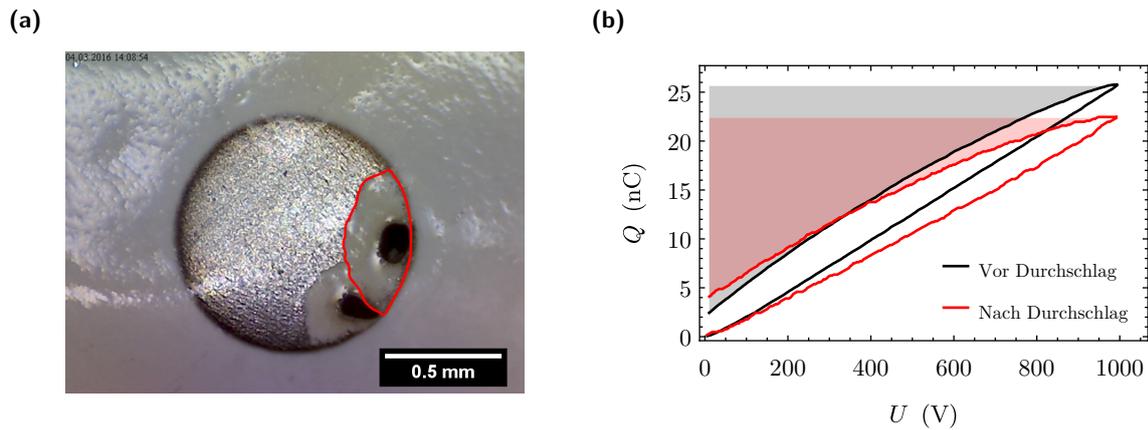


Abbildung 4.28.: Einfluss der Selbstheilung eines polymerbasierten Kompositkondensators aus P(VDF-HFP) und BaTiO₃ auf die (a) Oberfläche der Probe nach zwei Durchschlägen, wobei die erste Durchschlagstelle rot umrandet ist, und (b) unipolare Ladungs-Spannungs-Charakteristik vor und nach dem ersten Durchschlag der jeweils letzten gemessenen Periode einer zyklischen Messung bei $f = 2$ Hz mit farblich gekennzeichneten entladenen Energien W_d .

Tabelle 4.1.: Ergebnisse aus der Analyse zyklischer $Q(U)$ -Messungen einer selbstheilenden Probe vor und nach dem ersten Durchschlag bei einer Messamplitude von 1000 V und einer Frequenz von 2 Hz. (Elektrodenfläche A , Entladene Energie W_d , Verlustenergie W_l , Elektrischer Verlust W_{el} , Effektive Kapazität C_{eff})

	A (mm ²)	W_d (μJ)	W_l (μJ)	W_{el} (μJ)	C_{eff} (pF)
davor	0,78	10,1	3,4	1,1	21,4
danach	0,66	7,7	4,3	2,3	17,7
Verhältnis (%)	84	76	127	203	83

Kondensators verbunden, sodass dieser mit reduzierter Kapazität noch funktioniert. Dieser sogenannte Selbstheilungseffekt tritt auch beim zweiten Durchschlag auf. Der geschädigte Kanal ist aufgrund der großflächigen Abtragung des Elektrodenmaterials nicht mit der intakten Elektrode des Kondensators verbunden. Dieser Kanal befindet sich direkt am neu entstanden Rand der Elektrode nach dem ersten Durchschlag, was aufgrund des vergleichsweisen rauen Verlaufs plausibel ist. An spitzen Stellen kann das Feld lokal erhöht sein, sodass ein Durchschlag dort wahrscheinlicher wird.

In Abb. 4.28(b) sind jeweils die letzten Perioden ($i = 20$) vor und nach dem ersten Durchschlag dargestellt. Zum einen wird erwartungsgemäß deutlich, dass die effektive Kapazität nach dem Durchschlag geringer ist, weil der „mittlere“ Anstieg der schwarzen Kurve größer ist. Zum anderen ist aber gleichzeitig der Leitwert gestiegen, weil die rote Kurve einen größeren Ladungsunterschied bei $U = 0$ aufweist. Das ist im ersten Moment nicht zu erwarten, weil der Leitwert direkt proportional zur Elektrodenfläche ist. Demzufolge muss die effektive Leitfähigkeit des Bauteils gestiegen sein.

Eine detaillierte Auflistung aller wichtiger Größen anhand der bereits vorgestellten Analyseverfahren ist in Tab. 4.1 gegeben. Die rot markierte Fläche in Abb. 4.28(a) entspricht grob 16 % der ursprünglichen Elektrodenfläche, sodass die Elektrodenfläche auf 84 % fiel. Im Vergleich dazu fiel die entladene Energie W_d auf gar 76 % des Ausgangswertes. Wie bereits

qualitativ anhand der $Q(U)$ -Kurven diskutiert, steigt der Verlust W_1 und der elektrische Verlust W_{el} verdoppelt sich sogar. Ursächlich hierfür ist eine erhöhte Leitfähigkeit der Probe, sodass W_d nur noch schwer vergleichbar ist, weil diese Größe auch vom elektrischen Verlust beeinflusst wird. Dagegen fällt die effektive Kapazität C_{eff} , welche analog zu Gl. (4.3.4) berechnet wird, auf etwa 83 %. Offensichtlich stimmt der prozentuale Abfall der Elektrodenfläche A mit dem der effektiven Kapazität überein, was physikalisch plausibel ist.

Zusammenfassend zeigt dieses Beispiel das Problem der entladenen Energie sehr gut auf. Selbst bei Verwendung der gleichen Probe kann diese Größe ohne Zusatzinformationen schlimmstenfalls nutzlos werden. Ohne eine Bestimmung des Leitwertes anhand zyklischer unipolarer Messung wäre eine physikalisch sinnvolle Interpretation des Kapazitätsverlusts nach Selbstheilung anhand von $Q(U)$ -Charakteristika nicht möglich gewesen.

4.3.3. Direkte Bestimmung der Selbstentladezeit mittels CLD-Verfahren

In diesem Kapitel wird speziell das Selbstentladeverhalten von P(VDF-HFP) mittels sogenanntem CLD-Verfahren untersucht, welches im Rahmen dieser Arbeit konzipiert wurde. Das generelle Vorgehen ist in Abb. 4.29(a) skizziert und weitere Details sind in Kap. 3.3.2 zu finden. Hierbei wird die Ladung Q , und somit die Verschiebung D , in Abhängigkeit von der Zeit während der drei Phasen Aufladung, Abheben der Messspitze und Entladung gemessen. Zuerst wird der Kondensator komplett geladen, wobei die zugehörige Verschiebung D_C nach 60 s im Wesentlichen aus drei Anteilen besteht. Diese sind reversible und irreversible Verschiebung, sowie ein elektrischer Anteil aufgrund eines Leckstroms. Die reversiblen Prozesse beinhalten Polarisationsmechanismen, welche beim Entladen in ihren Ausgangszustand zurückkehren und somit zur Energiespeicherung beitragen. Dagegen relaxieren die irreversiblen Prozesse nicht und partizipieren aufgrund ihrer langen Relaxationszeit nicht zur Energiespeicherung. Dies können beispielsweise Polarisationsmechanismen mit langen Relaxationszeiten oder Ladungen durch ferroelektrische Prozesse sein, weil bei Letzteren die Domänen bei der hier verwendeten Aufladezeit ausreichend durch Grenzflächenladungen stabilisiert werden [124]. Nach dem Aufladen wird die Messspitze für eine wohl definierte Hubzeit t_{lift} angehoben, um den Stromkreis zu unterbrechen, sodass der Prozess der Selbstentladung initiiert wird. Während dieser Phase können die reversiblen Prozesse aufgrund der endlichen Leitfähigkeit des Dielektrikums relaxieren, sodass die Anzahl freier Ladungsträger auf den Elektroden reduziert wird. Die Höhe dieses Verlusts ist offensichtlich abhängig von t_{lift} . Abschließend wird die nach der Zeit t_{lift} verbleibende Ladung mittels einer Entladung gemessen, um den Ladungsverlust berechnen zu könnenⁱ. Weiterhin ist eine zeitaufgelöste Untersuchung des Selbstentladeverhaltens mittels einer einzelnen CLD-Messung aus genannten Gründen nicht möglich, sodass aufeinanderfolgende CLD-Messungen mit variierender Hubzeit t_{lift} für diese Untersuchung notwendig sind. Eine Darstellung der Rohdaten von solch einer Messsequenz ist im Anhang in Abb. A.12 zu finden. Während der Entladung wird die Selbstentladung aufgrund des vergleichsweise geringen Serienwiderstands im Stromkreis zum Isolationswiderstand der Probe unterdrückt. Die zugehörige verbleibende Verschiebung D_{rem} entspricht gemäß Gl. (4.3.5) der Differenz aus reversibler Verschiebung D_{rev} und zeitabhängigen Selbst-

ⁱEine Messung des Verlusts mittels erneuter Aufladung ist aufgrund der zusätzlichen Beiträge von irreversiblen und elektrischen Prozessen während der Aufladung nur schwer möglich, weil diese von der Messgröße abgezogen werden müssten. Zumindest ist eine quantitative Bestimmung der irreversiblen Prozesse kritisch, weil diese vom Ausgangszustand der Probe abhängig sind, welcher jedoch durch die variierende Hubzeit im Experiment nicht gleich bleibt.

tentladungsverlust D_{self} während der zweiten Phase des CLD-Verfahrens.

$$D_{\text{rem}}(t_{\text{lift}}) = D_{\text{rev}} - D_{\text{self}}(t_{\text{lift}}) \quad (4.3.5)$$

Charakteristische Messkurven für die Aufladung und Entladung bei verschiedenen Hubzeiten sind in Abb. 4.29(b) dargestellt. Die Gründe für die Unterschiede zwischen Auflade- und Entladekurve, sowie der zeitabhängige Anstieg der Aufladekurve, wurden bereits ausreichend in Kap. 4.2.1.2 diskutiert. Nach dem Abheben der Messspitze wird eine deutliche Selbstentladung beobachtet, da die absoluten Werte der Entladekurven mit steigender t_{lift} kleiner werden. Eine Verfälschung des Ergebnisses aufgrund eines Wasserfilms auf der Oberfläche kann ausgeschlossen werden, weil identische Messungen mit Polypropylen als Dielektrikum selbst nach knapp 170 min lediglich einen Verlust von rund 3 % aufweisen, wobei gut 2,5 % wahrscheinlich aus dem Abheben und Annähern der Messspitze und nicht aus der Selbstentladung resultieren (siehe Abb. A.13). Polypropylen besitzt eine im Vergleich zu P(VDF-HFP) viel geringere elektrische Leitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-17} \text{ S m}^{-1}$ unterhalb von 100 MV m^{-1} [125], sodass der beobachtete Selbstentladeverlust bei einer Permittivität von 2,25 [5] plausibel ist. Demzufolge resultiert der gemessene Verlust ausschließlich aus der Selbstentladung von P(VDF-HFP), wobei ein geringer vernachlässigbarer Ladungsverlust in der Größenordnung von 150 pC in Form eines konstanten Messartefaktes enthalten sein kann.

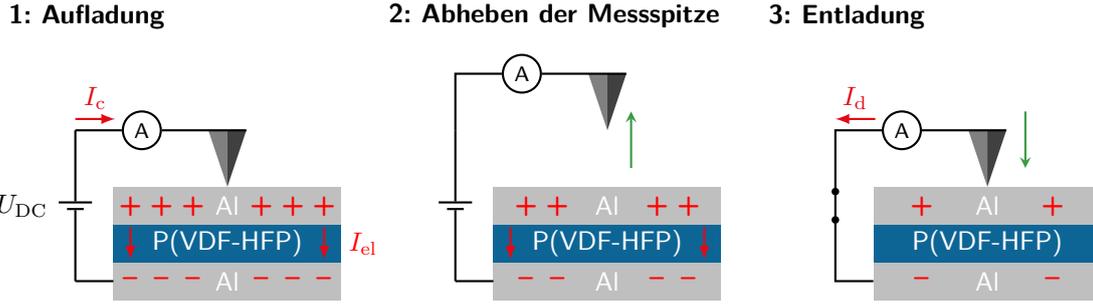
Die verbleibende Verschiebung D_{rem} , also der Messwert nach 60 s in den Entladekurven, wird im Folgenden als Maß für die gespeicherte Ladung genutzt. Demzufolge werden Polarisationsprozesse mit Relaxationszeiten oberhalb der Messzeit nicht berücksichtigt. Nichtsdestotrotz ist die Messzeit ausreichend, weil der Kondensator nahezu vollständig entladen ist, sodass die für die Energiespeicherung wichtigen Polarisationsprozesse in den Ausgangszustand zurückgekehrt sind. D_{rem} fällt mit steigender Hubzeit t_{lift} und die expliziten Verläufe für verschiedene elektrische Felder sind in einer doppelt-logarithmischen Darstellung in Abb. 4.29(c) enthalten. Erwartungsgemäß steigt D_{rem} mit steigendem Feld, weil die Anzahl freier Ladungsträger auf den Elektroden direkt proportional zur angelegten Spannung ist. Nach 2000 s befinden sich lediglich 10 % (2 %) der Ausgangsladung auf den Elektroden bei einem Ladefeld von 10 MV m^{-1} (120 MV m^{-1}), was einem absoluten Ladungsverlust von 2,1 nC (22,4 nC) entspricht. Die Kurven weisen keinen linearen Verlauf auf, sodass eine Potenzfunktion als Relaxationsfunktion ausgeschlossen werden kann. Weiterhin würde eine einfach-logarithmische Darstellung ebenso keine Gerade aufweisen, weswegen die Selbstentladung nicht mittels einer einfachen Debye-Relaxation in Anlehnung an Gl. (2.3.4) erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu beschreibt ein Modell bestehend aus drei Debye-Relaxationen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten die experimentellen Beobachtungen sehr genau, wie durch die durchgezogenen schwarzen Linien angedeutet ist. Die drei unterschiedlichen Beiträge sind durch die gestrichelten farbigen Linien für 10 MV m^{-1} in der Abbildung enthalten. Alternative Modelle werden im Anhang in Kap. A.5.2 diskutiert. Im Folgenden wird ausschließlich das Modell mit drei Debye-Relaxationen aufgrund des Sparsamkeitsprinzips als wahrscheinlichste Beschreibung der Realität näher diskutiert.

Die Modellfunktion ist durch

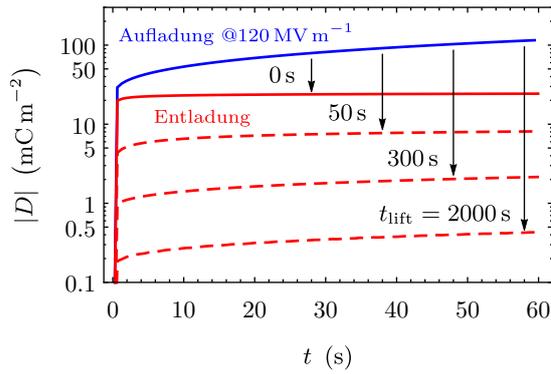
$$D_{\text{rem}}(t_{\text{lift}}) = \sum_i^3 D_i \cdot \exp\left(-\frac{t_{\text{lift}}}{\tau_i}\right) \quad (4.3.6)$$

gegeben. Dabei sind die Konstanten τ_i and D_i jeweils die Relaxationszeit und die anfänglich gespeicherte Ladung pro Fläche des einzelnen Debye-Prozesses. In Gl. (4.3.6) gilt

(a)



(b)



(c)

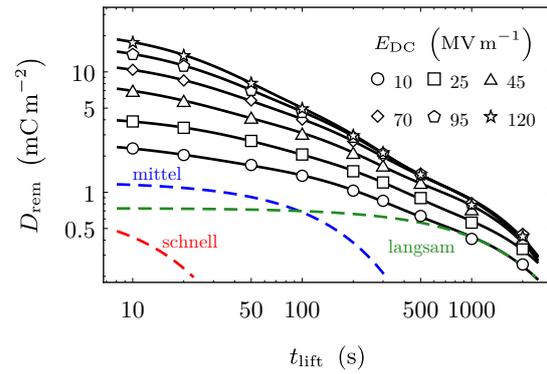


Abbildung 4.29.: Messdaten der CLD-Messung. (a) Das prinzipielle Vorgehen mit Gleichspannung U_{DC} , Lade-/Entlade- und Leckstrom $I_c/I_d/I_{\text{el}}$. (b) Betrag der Verschiebung D als Funktion der Messzeit t für Aufladung und Entladung mit verschiedenen Hubzeiten t_{lift} . (c) Verbleibende Verschiebung D_{rem} in Abhängigkeit von t_{lift} für verschiedenen Felder (offene Symbole) samt nichtlinearer Regressionsfunktionen gemäß Gl. (4.3.6) (durchgezogene Linien), wobei für 10 MV m^{-1} die drei Debye-Relaxationen separat dargestellt sind (gestrichelte Linien).

$D_{\text{rem}}(0) = D_{\text{rev}}$. Die aus der nichtlinearen Regression gewonnenen einzelnen Relaxationszeiten τ_i in Abb. 4.30(a) legen nahe, dass die einzelnen Relaxationszeiten τ_i innerhalb des gemessenen Bereichs unabhängig vom elektrischen Feld sind, weil lediglich eine geringe Streuung der Werte unterhalb von 40 MV m^{-1} beobachtet wird. Demzufolge wird ein schneller, ein mittlerer und ein langsamer Prozess mit einer Relaxationszeit von jeweils etwa 20 s, 130 s und 1340 s gefunden. Darüber hinaus wird eine vom Modell unabhängige Gesamtzeitkonstante τ_0 nach

$$D_{\text{rem}}(\tau_0) = \frac{D_{\text{rev}}}{e} \quad (4.3.7)$$

definiert. Dies entspricht einer „quasi-Debye“-Relaxationszeit, welche alle beteiligten Mechanismen involviert. Die Abhängigkeit von τ_0 zu E_{DC} entspricht einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von $-0,78$. Die zu den jeweiligen Debye-Relaxationen zugehörigen D_i samt der reversible Verschiebung D_{rev} sind in Abb. 4.30(b) dargestellt. Der Zusammenhang zwischen D_{rev} und E_{DC} ist linear, wie die schwarze Kurve zeigt. Dementsprechend verhält sich P(VDF-HFP) unterhalb von 120 MV m^{-1} wie ein LD, sodass nach Gl. (2.1.8) eine Permittivität von etwa 23,2 folgt. Dieser Wert ist um gut 50 % größer als die gemessene Klein-

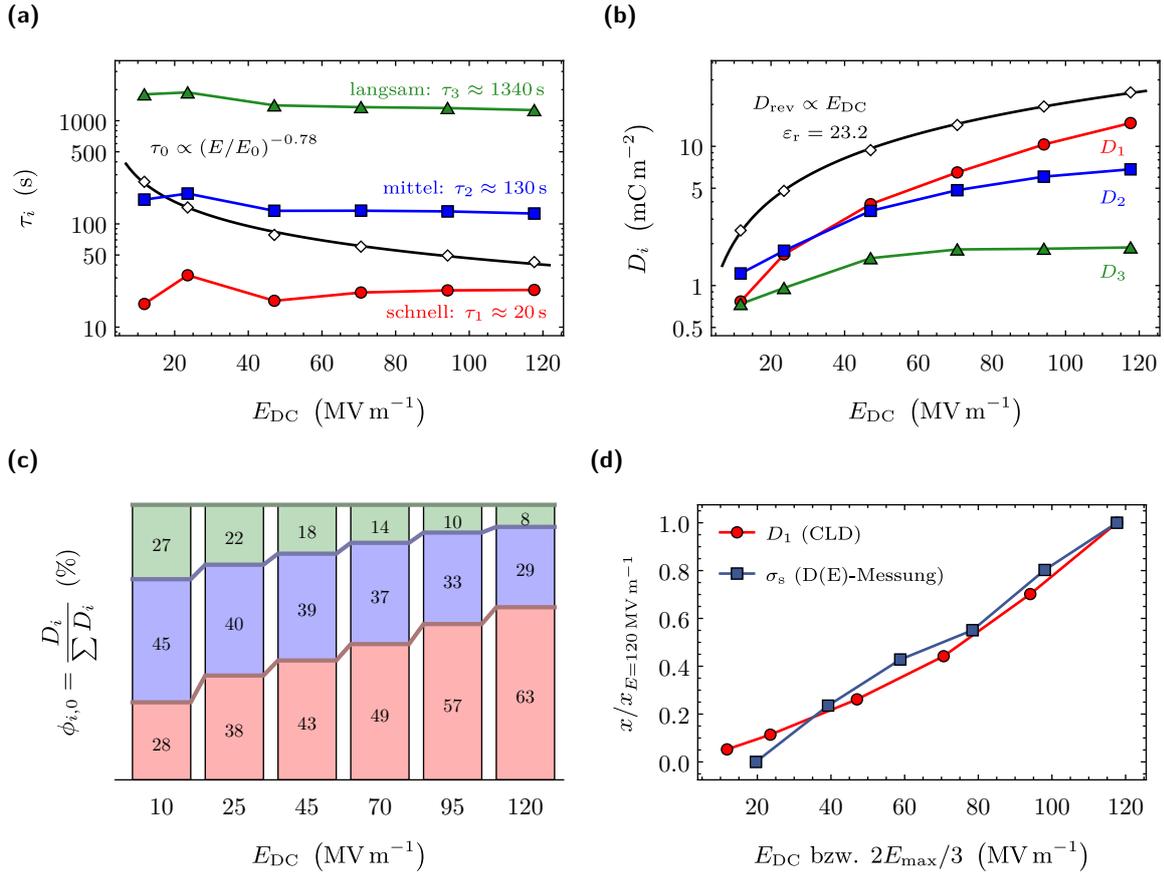


Abbildung 4.30.: Ergebnisse der CLD-Messung, welche größtenteils aus der nichtlinearen Regression resultieren. (a) „Quasi-Debye“-Gesamtzeitkonstante τ_0 und verschiedene Debye-Relaxationszeiten τ_i mit (b) zugehörigen Verschiebungen D_i und reversibler Verschiebung D_{rev} in Abhängigkeit von dem Gleichfeld E_{DC} (die durchgezogenen Linien für τ_0 und D_{rev} entsprechen jeweils einem Potenzgesetz und einer linearen Funktion). (c) Feldabhängige Entwicklung der jeweiligen Anteile $\phi_{i,0}$ der drei Debye-Relaxationen. (d) Die auf den jeweiligen Wert bei 120 MV m^{-1} normierten Verläufe der Verschiebung des schnellen Prozesses D_1 und des Gleichstromleitfähigkeitsäquivalents aus der stationären effektiven Leitfähigkeit σ_s .

Signal-Permittivität bei 2 Hz in Abb. 4.22(a). Demzufolge werden bereits bei 2 Hz für die Energiespeicherung relevante Polarisationsmechanismen aufgrund von Relaxationsmechanismen unterdrückt. Die aufgrund des langsamen und mittleren Prozesses gespeicherte Ladung steigen jeweils ab etwa 80 MV m^{-1} nicht mehr an, sodass sich eine Sättigung andeutet. Es werden jeweils Sättigungswerte von etwa 7 mC m^{-2} und $1,8 \text{ mC m}^{-2}$ gefunden. Bei höheren elektrischen Feldern wird der Hauptbeitrag zur linearen Polarisation, und somit zur Energiespeicherung, durch den schnellen Prozess bestimmt. Eine alternative Darstellung ist in Form von separaten Relaxationsfunktionen ϕ_i in Anlehnung an Gl. (2.1.25) in Abb. 4.30(c) gegeben. Demnach nimmt der Anteil des schnellen Prozesses von 28 % auf 63 % zu, das heißt mehr als die Hälfte der Energie geht durch den schnellen Prozess nach gut 20 s bei 120 MV m^{-1} bei der Selbstentladung verloren. Gleichzeitig nimmt der Anteil des langsamen Mechanismus mit einer Relaxationszeit von 1340 s von 27 % auf 8 % ab. Dies ist im Einklang mit der Abnahme von τ_0 bei steigendem Feld.

Die Relaxationszeit des schnellen Prozesses liegt in der Größenordnung der ermittelten ef-

fektiven Selbstentladezeitkonstante bei hohen Feldern, wo auch ein signifikanter elektrischer Verlust beobachtet wird. Dies weist auf einen Zusammenhang zwischen dem schnellen Prozess und der intrinsischen Leitfähigkeit von P(VDF-HFP) hin. Hierfür ist in Abb. 4.30(d) erneut die Feldabhängigkeit von D_1 dargestellt, wobei zusätzlich ein Äquivalent der Gleichstromleitfähigkeit mit Hilfe von Gl. (2.2.9), Gl. (3.3.6) und der stationären Leitfähigkeit σ_s aus Abb. 4.18 berechnet und eingezeichnet ist, sodass in diesem Fall

$$\sigma_{\text{DC}} \left(E_{\text{DC}} = \frac{2}{3} E_{\text{max}} \right) = \sigma_s(E_{\text{max}}) \quad (4.3.8)$$

folgt. Beide Kurven werden auf den jeweiligen Wert bei 120 MV m^{-1} normiert, sodass die Tendenzen quantitativ vergleichbar werden. Es wird deutlich, dass beide Kurven nahezu übereinander liegen und eine hohe Korrelation zwischen D_1 und σ_s vorliegt. Dieses Ergebnis ist ein deutliches Indiz, dass der schnelle Prozess die Selbstentladung aufgrund der Probenleitfähigkeit beschreibt.

4.3.4. Diskussion des Selbstentladeverhaltens

Die beiden vorgestellten Messmethoden (zyklische $D(E)$ -Messungen und CLD) zeigen trotz ihrer unterschiedlichen Natur konsistente und komplementäre Ergebnisse. Aus den zyklischen $D(E)$ -Messungen kann eine effektive Relaxationszeit berechnet werden, wohingegen beim CLD-Verfahren vier verschiedene Relaxationszeiten gefunden werden: drei konstante Debye-Relaxationszeiten aus einem heuristisches Modell und eine feldabhängige Gesamtzeitkonstante. Letztere und die effektive Relaxationszeit liegen in der gleichen Größenordnung und folgen jeweils einem Potenzgesetz in Bezug auf das Feld. Die abgeleiteten Exponenten unterscheiden sich um den Faktor zwei, was zumindest teilweise auf die unterschiedlichen Bezugsgrößen (Gleichfeld bzw. Wechselfeldamplitude) zurückzuführen ist. In dieser Arbeit konnten die drei Debye-Zeiten nicht durch zyklische Messungen bis 20 mHz bestätigt werden, wobei die zugehörige Periodendauer von 50 s deutlich unterhalb der Relaxationszeit des mittleren Prozesses liegt und daher bei dieser Frequenz bereits relaxiert. Der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden legt nahe, dass der schnelle Prozess mit der intrinsischen Leitfähigkeit des Dielektrikums korreliert, welche bei hohen Feldern auf raumladungsbegrenzten Strömen beruht. Dieser schnelle Prozess wird bei hohen elektrischen Feldern dominant, so dass die Selbstentladung im Wesentlichen von der Injektion von Elektronen von der Metallelektrode in das Polymer abhängt. Ein Vergleich der drei verschiedenen Abklingverhalten kann zu der Hypothese führen, dass die Selbstentladung ein gerichteter Prozess ist. Genauer gesagt, die größte Ladungsmenge des mittleren (langsamen) Prozesses klingt ab, sobald der schnelle (mittlere) Prozess vollständig relaxiert ist. Daher wird die Polarisierung eines Prozesses bis zu einem gewissen Grad durch die Ladungen des nächst schnelleren Prozesses stabilisiert.

Wie die Messergebnisse zeigen, kann P(VDF-HFP) unterhalb von 120 MV m^{-1} in sehr guter Näherung als lineares Dielektrikum betrachtet werden. Demzufolge ist es sehr wahrscheinlich, dass die drei gefunden Debye-Relaxation ebenso nur lineare Polarisationsmechanismen beinhalten, obgleich die zugehörigen $D_i(E_{\text{DC}})$ -Abhängigkeiten nichtlinear sind. Diese unterschiedlichen Verhaltensweisen könnten ihren Ursprung in den verschiedenen Regionen innerhalb des Polymers haben. Die Morphologie teilkristalliner Polymere wird häufig mit einem Zweiphasenmodell beschrieben, das aus kristallinen und amorphen Phasen besteht. Dieses Modell ist für die vorliegenden Ergebnisse nicht geeignet. Schick, Wurm und Mohammed

führten ein Dreiphasenmodell ein, das zwischen kristallinen, starren amorphen und mobilen amorphen Anteilen unterscheidet [126]. Außerdem könnten die verschiedenen kristallinen Phasen zu verschiedenen starren amorphen Phasen führen, was ebenfalls die Eignung eines Modells mit vier Debye-Relaxationen zur Beschreibung der Messergebnisse erklären würde. Ebenso könnte die Hypothese zur gerichteten Selbstentladung mit Hilfe der verschiedenen Phasen erklärt werden. Zum einen gibt es lokale Unterschiede in der Leitfähigkeit, zum anderen kann die Polarisierung z.B. in einem kristallinen Bereich durch abschirmende Ladungen im angrenzenden amorphen Bereich stabilisiert werden, so dass diese erst depolarisieren, sobald die abschirmenden Ladungen durch die Leitfähigkeit im amorphen Bereich verschwinden. Der in den Proben bereits nachgewiesene Imprint-Effekt beruht auf einem ähnlichen Mechanismus, bei dem polare Domänen durch abschirmende Ladungen stabilisiert werden.

Mit Hilfe des TSDC-Verfahrens untersuchten Fedosov, Butenko und Sergeeva Depolarisationsmechanismen in PVDF mittels Korona-Aufladung [111]. Sie fanden zwei Debye-Relaxationszeiten von 2800 s und 31 000 s für die Polarisierung von Dipolen bzw. von in Fallen gefangenen Oberflächenladungen. Die letztgenannte Relaxationszeit der eingeschlossenen Oberflächenladungen wird mittels CLD nicht beobachtet, da zum einen die Halbwertszeiten in der vorliegenden Arbeit höchstens 2000 s betragen und zum anderen der Beitrag zur Energiespeicherung sehr gering sein dürfte. Dahingegen liegt der berichtete Wert von 2800 s nahe der ermittelten Relaxationszeit des langsamen Prozesses. Die Autoren beobachteten die beiden schnelleren Relaxationsprozesse nicht. Ursächlich hierfür kann die Grenzfläche zwischen Polymer und Elektrode sein. Einerseits sind die Resultate aus dem TSDC-Verfahren abhängig vom Elektrodenmaterial und der Atmosphäre [110] und andererseits erfordert die Korona-Aufladung lediglich die Existenz einer Elektrode [127]. Diese Abhängigkeit ist auch für die Ladungsträgerinjektion bis zu einem bestimmten Feld zu erwarten.

4.3.5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Selbstentladungsverhalten von P(VDF-HFP) wurde bei Raumtemperatur mit zwei sich ergänzenden neuen Methoden untersucht. Einerseits wurden grundlegende Beziehungen in $D(E)$ -Charakteristika verwendet, um verschiedene Verlustmechanismen einschließlich einer effektiven Selbstentladezeitkonstante durch eine geeignete Datenanalyse zu erhalten. Andererseits wurde die Selbstentladung direkt mit der CLD-Methode gemessen, wobei Prozesse mit längeren Relaxationszeiten beobachtet werden konnten. In Zukunft müssen beide Methoden zur Validierung und Weiterentwicklung auf weitere Materialklassen angewendet werden. Die vorgestellte Analyse zyklischer $D(E)$ -Messungen ist sogar zwingend erforderlich, um die Energiespeichereigenschaften verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Verlusten vergleichen zu können, da diese Verluste quantitativ erfasst werden müssen. Darüber hinaus konnte der Einfluss eines Leckstroms auf die so genannte entladene Energiedichte, die in der Literatur oft als gespeicherte Energiedichte interpretiert wird, anhand verschiedener Anwendungsbeispiele verdeutlicht und quantifiziert werden. Außerdem konnte aufgrund der Feld- und Temperaturabhängigkeit der SCLC-Mechanismus als Ursache für den elektrischen Transport identifiziert werden. Weitere Überprüfungen können in Zukunft mit einer Untersuchung der Dickenabhängigkeit oder einer Untersuchung bei niedrigeren Feldern durchgeführt werden, um den Übergang zum ohmschen Bereich bzw. zum Bereich unbesetzter Fallenzustände zu bestimmen. Um das Verständnis der dielektrischen Polarisationsmechanismen bei hohen Feldern weiter zu entwickeln, müssen zukünftig größere Temperaturmessbereiche und Frequenzbereiche untersucht werden. Zu diesem Zweck muss der Übergang ab 40 °C sowie sein Zusammenhang mit den sichtbaren Rissen in der Elektrode der Probe untersucht wer-

den, so dass Temperaturmessungen irreversibel durchgeführt werden können. Des Weiteren ist ein Vergleich zwischen CLD- und TSDC-Messung an der gleichen Probe anzustreben. Ebenso ist eine Entwicklung einer Schaltung zur direkten Spannungsmessung während der Selbstentladung denkbar, um einerseits die Messzeit drastisch zu reduzieren und andererseits die Auflösung zu erhöhen. Dazu muss das Verhältnis zwischen dem Probenwiderstand und dem Innenwiderstand des Voltmeters optimiert werden, das heißt entweder muss der Innenwiderstand des Voltmeters erhöht oder der Probenwiderstand durch Vergrößerung der Elektrodenfläche verringert werden. So kann beispielsweise ein Voltmeter basierend auf dem Mikrochip MCP6S22 entwickelt werden, der einen Eingangswiderstand von $1 \cdot 10^{13} \Omega$ hat [128]. Aber selbst bei diesem großen Eingangswiderstand muss entweder der Probenwiderstand um mindestens den Faktor 10 verringert werden, also der Radius muss etwa verdreifacht werden, oder der Anteil des Stroms, der durch das Voltmeter fließen kann, muss durch ein entsprechendes Ersatzschaltbild extrahiert werden. Weiterhin müsste eine nichtlineare $Q(U)$ -Kennlinie berücksichtigt werden, um mit der CLD-Methode vergleichbar zu sein. Zusätzlich zu den technischen Aspekten muss das gefundene heuristische Modell der überlagerten Debye-Relaxationen verifiziert werden. Zu diesem Zweck muss der Zusammenhang mit den verschiedenen Bereichen im Polymer durch gezielte Beeinflussung der Morphologie durch Variation des Herstellungsprozesses erforscht werden. Des Weiteren muss die Hypothese, dass sich die verschiedenen Mechanismen aufgrund von schirmenden Ladungen gegenseitig stabilisieren, durch weitere Experimente überprüft werden. Beispielsweise kann die Leitfähigkeit der Probe durch hohe Felder und geringen Frequenzen gezielt erhöht werden, sodass die Auswirkung auf die Debye-Relaxationszeiten mittels CLD-Methode bestimmt werden kann.

5. ZUSAMMENFASSUNG

„Life can only be understood backwards; but it must be lived forwards.“

– Søren Aabye Kierkegaard

Das Copolymer P(VDF-HFP) ist ein potenzieller Kandidat als Matrixmaterial für Nanokompositkondensatoren für zukünftige Energiespeicheranwendungen. Um die Energiespeichereigenschaften bei hohen Feldern zu untersuchen, wird in zahlreichen Veröffentlichungen auf die Messung und Analyse unipolarer $D(E)$ -Charakteristika zurückgegriffen. Der Schwerpunkt solcher Untersuchungen liegt auf der Erhöhung der Energiedichte durch Variation der Nanopartikel oder des Matrixmaterials, so dass die effektive Permittivität bzw. die Durchschlagfestigkeit erhöht wird. Solche Variationen beeinflussen gleichermaßen die elektrische Leitfähigkeit des Nanodielektrikums, was sich im Allgemeinen auf die $D(E)$ -Charakteristik samt Bestimmung der Energiespeichereigenschaften auswirkt. Dieser Einfluss sowie die mit dem Selbstentladungsverhalten verbundenen Verlustmechanismen sind bisher kaum untersucht worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verlustmechanismen und das Selbstentladungsverhalten von P(VDF-HFP) mit zwei komplementären Messmethoden untersucht, genauer gesagt mit zyklischen $D(E)$ -Messungen und der CLD-Methode, wobei die Methoden selbst eine Innovation darstellen. Dementsprechend sollten beide in Zukunft zur weiteren Validierung und Entwicklung auf andere Materialien angewendet werden. Strukturelle Untersuchungen an den Polymerschichten mit Dicken im μm -Bereich zeigten das Vorhandensein von kristallinen α -Phasen und Sphärolithen an der Oberfläche. Das Anlegen hoher Felder, beginnend bei 200 MV m^{-1} , führte zu einem ferroelektrischen Phasenübergang der α -Phasen, wobei spätere Arbeiten im Anschluss an diese Dissertation einen Übergang zu γ -Phasen nachweisen konnten. Darüber hinaus wurden bis zu mindestens 355 MV m^{-1} Umordnungsprozesse beobachtet, die einen direkten Einfluss auf die Remanenz hatten. Ebenso wurde der Imprint-Effekt in der ferroelektrischen Phase anhand der Neukurve in bipolaren $D(E)$ -Charakteristika beobachtet, was auf anhaltende Polarisationsmechanismen im remanenten Zustand hindeutet. Eine grundlegende dielektrische Charakterisierung bei kleinen Feldern sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich zeigte das Vorhandensein von Relaxation in Form des Curie-von Schweidler-Gesetzes.

Zur Untersuchung der Energiespeichereigenschaften bei hohen Feldern wurden unipolare zyklische $D(E)$ -Messungen verwendet, bei denen aufgrund des Vorhandenseins einer Gleichfeldkomponente auch Relaxationen gemäß dem Curie-von Schweidler-Gesetz beobachtet werden konnten. Auf der Grundlage dieser Beobachtung wurde ein Modell entwickelt, welches auf grundlegenden physikalischen Zusammenhängen beruht, so dass die Leitfähigkeit der Probe unter Berücksichtigung des ferroelektrischen Anteils aus der Messung mittels nichtlinearer Regressionsanalyse berechnet werden konnte. Erst dies ermöglicht eine umfassende Analyse der Verlustmechanismen und des Selbstentladeverhaltens, da der Einfluss des elektrischen Verlusts auf die $D(E)$ -Kurve quantifiziert werden kann. Auf diese Weise lassen sich der elektrische und der dielektrische Anteil am Gesamtverlust bestimmen, wobei letzterer auch

einen transienten und einen stationären Anteil aufweist. Außerdem kann so der Einfluss eines Leckstroms auf die entladene Energiedichte korrigiert werden, um die tatsächlich gespeicherte Energiedichte zu berechnen. Folglich wird erst durch diese Erkenntnisse die Interpretation der temperatur- und frequenzabhängigen Energiespeichereigenschaften ermöglicht. So führt eine Temperatur oberhalb von etwa 40 °C, bei der ebenfalls ein endothermer Prozess beginnt, zu einem irreversiblen signifikanten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ohne Veränderung der dielektrischen Eigenschaften. Weiterhin konnte der SCLC-Mechanismus als Ursache für den elektrischen Transport in P(VDF-HFP) identifiziert werden. In Kombination mit der CLD-Messung wurden drei konstante Debye-Relaxationszeiten für das Selbstentladungsverhalten von etwa 20 s, 130 s und 1340 s gefunden, wobei der schnelle Prozess dominant bei hohen Feldern wird und mit der intrinsischen Leitfähigkeit korreliert. Demzufolge ist P(VDF-HFP) in der untersuchten Form nicht als kapazitiver Langzeitspeicher geeignet.

Das gewonnene Verständnis des Selbstentladungsverhaltens liefert wichtige grundlegende Informationen, die dazu beitragen könnten, die gespeicherte Energie in polymerbasierten Nanodielektrika zu erhöhen und schließlich deren Einsatz in dielektrischen Energiespeichern zu ermöglichen. Vor allem die Interpretation der $D(E)$ -Kurven basierend auf fundamentalen physikalischen Zusammenhängen können neue Einsicht in die Diskussion solcher Kurven geben, so dass die Verlustmechanismen während der Polarisierung in dielektrischen Materialien besser verstanden werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Einfluss von Nanopartikeln in Kompositddielektrika auf Verlust und Energiedichte getrennt zu betrachten, so dass die Energiespeichereigenschaften in Zukunft gezielter optimiert werden können. Ferner ist dieses Verfahren unerlässlich, um verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Verlusten zu vergleichen, weil z.B. Größen wie die entladene Energiedichte durch eine tatsächlich gespeicherte Energiedichte ersetzt wird.

Mit dieser Arbeit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Untersuchung des Selbstentladungsverhaltens und insbesondere der Verlustmechanismen während der Polarisierung in P(VDF-HFP) geleistet werden. Sie bildet außerdem die Grundlage für die Vergleichbarkeit verschiedener Dielektrika für die kapazitive Energiespeicherung anhand der Analyse der zyklischen unipolaren $D(E)$ -Charakteristika.



A. ANHANG

A.1. Quelltexte zu Auswerterroutinen der Rohdaten

A.1.1. Energiedichten

```
In[1]:= (* Aufteilung der zyklischen D(E)-Messungen in die einzelnen Perioden *)
splitHysteresis[data_List, period_Integer?Positive,
overlapFactor_?(0 <= # <= 1/2 &)] :=
With[{points = Round[Length[data]/period],
overlap = Round[overlapFactor Length[data]/period]},
Join[List[Take[#1, #2 + #3]],
Partition[Drop[Drop[#1, #2 - #3], -(#2 - #3)], #2 + 2 #3, #2],
List[Take[#1, -(#2 + #3)]]] &[data, points, overlap]]

In[2]:= (* Funktion zur Berechnung eines bestimmten Integrals von Polynomen *)
integratePolynomial[f_, var_List] :=
Module[{coefficient = CoefficientList[f, First@var], degreeList,
antiderivative},
degreeList = Range[Length@coefficient];
antiderivative[x_] = Plus @@ (coefficient x^degreeList/degreeList);
antiderivative[Last@var] - antiderivative[var[[2]]]]

In[3]:= (* Funktion zur Berechnung der Energien aus Q(U)-Messung *)
uniToData[filepath_String, degreeOfPolynomial_Integer?Positive]
:= Block[{variable, LSB, cfgData, frequency, data, amplitude,
period, orderParameterOne, orderParameterTwo, orderParameterThree,
orderParameterFour, hysteresis, hysteresisDischarge,
hysteresisCharge, integrationLimitCharge, polynomialCharge,
integrationLimitDischarge, polynomialDischarge, energyCharge,
energyDischarge, efficiency, energyLoss, delta, deltaPmax},
(* Auslesen der Config-Datei *)
cfgData = Last /@
Import[StringReplace[filepath, ".txt" -> ".doc"], "Table"]
[[{5, 6, 7, 8, 9, 10}]];
LSB = (cfgData[[-1]]*2)/2^12;
frequency = 2*cfgData[[2]];
period = Round[cfgData[[1]]*frequency, 1];
amplitude = If[Mean[Take[data[[All, 1]], 50]] > 0,
cfgData[[5]], -cfgData[[5]]];
(* *)
If[amplitude < 0, {orderParameterOne, orderParameterTwo,
orderParameterThree, orderParameterFour} = {Min, Max, Bottom,
MinimalBy}, {orderParameterOne, orderParameterTwo,
orderParameterThree, orderParameterFour} = {Max, Min, Top,
MaximalBy}];
(* Importieren der Daten *)
data = Import[filepath, "Table"];
(* Trennen der Daten nach Periode *)
hysteresis = splitHysteresis[data, period, 1/30];
(* Unterteilung zwischen Auf- und Entladen *)
hysteresisDischarge = Take[#, Position#[[All, 1]],
```

```

orderParameterTwo#[#[All, 1]]][[1, 1]] & /@
(Drop[#, Position#[#[All, 1]],
orderParameterOne#[#[All, 1]]][[1, 1] - 1] &
/@ hysteresis);
hysteresisCharge = Drop[#, Position#[#[All, 1]]
, orderParameterTwo#[#[All, 1]]][[1, 1] - 1] & /@
(Take[#, Position#[#[All, 1]],
orderParameterOne#[#[All, 1]]][[1, -1]]] &
/@ hysteresis);
(* Regression und Integrationsgrenzen *)
{integrationLimitCharge, polynomialCharge} =
Transpose[{orderParameterOne#[#[All, 1]],
Fit[#, variable^Range[0, degreeOfPolynomial], variable]} &
/@ hysteresisCharge];
{integrationLimitDischarge, polynomialDischarge} =
Transpose[{orderParameterOne#[#[All, 1]],
Fit[#, variable^Range[0, degreeOfPolynomial], variable]} &
/@ hysteresisDischarge];
(* Energien berechnen *)
energyCharge = Inner[-integratePolynomial[#2 - (#2 /. variable -> #1),
{variable, 0, #1}] &, integrationLimitCharge, polynomialCharge
, List];
energyDischarge = Inner[-integratePolynomial[#2 - (#2 /. variable -> #1),
{variable, 0, #1}] &, integrationLimitDischarge, polynomialDischarge
, List];
(* Effizienz und Verlust *)
efficiency = energyDischarge/energyCharge;
energyLoss = energyCharge - energyDischarge;
(* Ladungsunterschiede *)
delta = polynomialDischarge - polynomialCharge /. variable -> 0;
deltaPmax = Mean[orderParameterFour[#, First][[All, 2]]] &
/@ hysteresis - polynomialDischarge /. variable -> 0;
(* Ausgabe *)
Transpose@Join[Transpose[{{#, amplitude, frequency} &
/@ Range[period]], {energyDischarge, energyCharge, energyLoss,
efficiency, deltaPmax, delta, ConstantArray[LSB/2, period]}]
]

In[4]:= (* Energiedichten/Effizienz aus Liste mit Rohdaten berechnen *)
dataEnergy = {#[[1]], #[[2]]/thickness, #[[3]], #[[4]]*10^-6/volume,
#[[5]]*10^-6/volume, #[[6]]*10^-6/volume, #[[7]], #[[8]]/area*10,
#[[9]]/area*10, #[[10]]} & /@
Flatten[uniToData[#, 8] & /@ fpList, 1]

```

A.1.2. Leitfähigkeit und nichtlineare Regression

```

In[5]:= (* Funktion zur Berechnung des eff. Leitwerts aus Q(U)-Messung *)
conductanceAnalysis[filepath_String, k_?(0 < # < 1 &)] :=
Module[{data, cfgData, period, amplitude, frequency, dataTS,
QperPeriod, deltaQperPeriod, LSB, cond, x},
(* Auslesen der Config-Datei und Importieren der Daten *)
cfgData = Last /@
Import[StringReplace[filepath, ".txt" -> ".doc"], "Table"]
[[{5, 6, 7, 8, 9, 10}]];
frequency = 2*cfgData[[2]];
period = Round[cfgData[[1]]*frequency, 1];
data = Import[filepath, "Table"];
amplitude =
If[Mean[Take[data[[All, 1]], 50]] > 0, cfgData[[5]], -cfgData[[5]]];

```

```

(* Zeitachse *)
dataTS = TimeSeries[data[[All, 2]], {0, cfgData[[1]]};
QperPeriod = dataTS /@ Range[k/frequency, cfgData[[1]], 1/frequency];
deltaQperPeriod = Differences[QperPeriod];
LSB = (cfgData[[-1]]*2)/2^12;
cond = If[
  cfgData[[3]] == "Tri", (2 deltaQperPeriod frequency)/
  amplitude 10^-6, (Pi deltaQperPeriod frequency)/amplitude 10^-6];
(* Ausgabe *)
Transpose@{Range[period - 1], ConstantArray[amplitude, period - 1],
  ConstantArray[frequency, period - 1], cond, deltaQperPeriod,
  Rest@QperPeriod, ConstantArray[LSB/2, period - 1]}

In[6]:= (* Eff. Leitfaehigkeit aus Liste mit Rohdaten berechnen *)
dataCond = {#[[1]], #[[2]]/thickness, #[[3]], #[[4]]*thickness/area*10^-2,
  #[[5]]/area*10, #[[6]]/area*10, #[[7]]} & /@
Flatten[conductanceAnalysis[#, 0.5] & /@ fpList, 1]

In[7]:= (* Nichtlineare Regression mittel Curie-von Schweidler *)
NonlinearModelFit#[[All, {1, 4}]], Sqrt[sigmaStat^2] + sigma0*i^-n,
{{sigmaStat, Min#[[All, 4]]}, {sigma0, Max#[[All, 4]] - Min#[[All, 4]]}
{n, 0.5}}, i, AccuracyGoal -> Infinity, MaxIterations -> 500] & /@
GatherBy[dataCond, #[[2]] &]

```

A.2. Messunsicherheit der D(E)-Messung

A.2.1. Auflösung des Isolationswiderstands

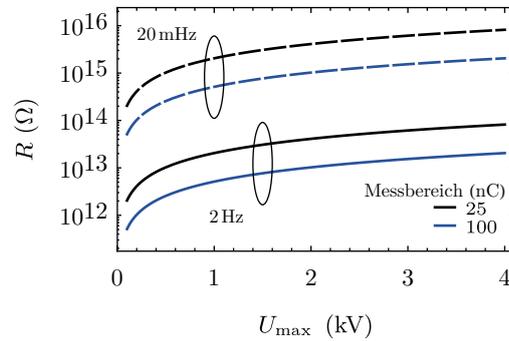


Abbildung A.1.: Maximale Auflösung des Isolationswiderstands für die zwei kleinsten Messbereiche bei Frequenzen von 20 mHz und 2 Hz. Widerstandswerte oberhalb der Linien sind mit der benutzten Analyseverfahren nicht messbar.

A.2.2. Messunsicherheit der Leitfähigkeit

Die Fehlerbalken in Abb. 4.16(b) entsprechen den berechneten Auflösungsgrenzen in Abb. 3.5(a). Diese Unsicherheit wird nachfolgend mit statistischen Fehlern und dem Volumenfehler verglichen, um Aussagen über die Unsicherheit der stationären Leitfähigkeit σ_s zu erhalten. Zunächst wird die Auflösung mit statistischen Fehlern verglichen. Mathematica ermittelt bei nichtlinearer Regression zeitgleich sogenannte Fehler für die Regressionsparameter β_i , welche auf die Diagonalelemente der Kovarianzmatrix Σ zurückgeführt werden können. Der Vektor

$$\sigma = \sqrt{\text{diag}(\Sigma)} \quad (\text{A.2.1})$$

enthält alle Parameterfehler, welche im Wesentlichen den Standardabweichungen nach der Anpassung entsprechen. Im vorliegenden Fall existieren drei Regressionsparameter σ_s , σ_0 und n basierend auf Gl. (4.3.2). Die Kovarianzmatrix Σ kann näherungsweise mit Hilfe der Hesse-Matrix

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2}{\partial \beta_i \partial \beta_j} SQR \quad (\text{A.2.2})$$

nach

$$\Sigma = \frac{2 \cdot SQR(\sigma_s, \sigma_0, n)}{m - k} (H^{-1}) \quad (\text{A.2.3})$$

berechnet werden, wobei im vorliegenden Fall die Residuenquadratsumme nach

$$SQR = \sum_i \hat{\varepsilon}_i^2 = \sum_i \left(y_i - (\beta_1 + \beta_2 \cdot x_i^{\beta_3}) \right)^2 \quad (\text{A.2.4})$$

berechnet wird. In Gl. (A.2.3) ist $SQR(\sigma_s, \sigma_0, n)$ die Residuenquadratsumme nach der Anpassung. m und k sind jeweils die Anzahl der Messpunkte bzw. Regressionsparameter. Letz-

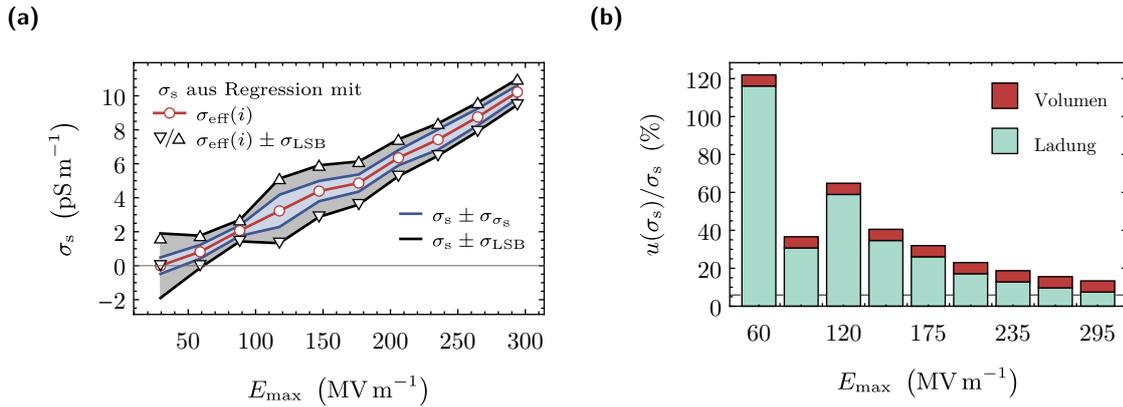


Abbildung A.2.: Relative Unsicherheit der Leitfähigkeit. (a) Einfluss von Regression und Ladungsmessung auf eine reale Messung. (b) Vergleich von resultierenden Messfehler mit Volumenfehler.

tere, also k , ist gleich drei. Die so berechnete Standardabweichung σ_{σ_s} ist in Abb. A.2(a) blau dargestellt und deutlich kleiner als die eigentliche Auflösung der Leitfähigkeit σ_{LSB} (vgl. schwarze Linien). Des Weiteren beschreiben die Dreiecke die Ergebnisse aus zwei zusätzlichen Regressionen mit $\sigma_{\text{eff}}(i) \pm \sigma_{\text{LSB}}$, um die Streuung in Hinblick auf die Anpassung zu untersuchen. Erwartungsgemäß entspricht diese im Wesentlichen der schwarzen Linie, weil σ_s lediglich ein additiver Term in der Anpassungsfunktion ist. Zusammenfassend überwiegt die resultierende Auflösung aus der Ladungsmessung, sodass eine zusätzliche Unsicherheit aus der Regression vernachlässigt werden kann. Abb. A.2(b) stellt die relevanten relativen Fehler, ausgehend von der Auflösung der Ladungsmessung und Volumenbestimmung, dar. Der relative Fehler aus der Ladungsmessung zeigt ein lokales Maximum bei 120 MV m^{-1} , welches aus der Wahl eines größeren Messbereichs bei dieser Amplitude hervorgeht. Im Allgemeinen ist dieser Fehler sehr groß, sodass der Volumenfehler vernachlässigbar ist. Erst bei hohen Feldern gewinnt der Volumenfehler an Bedeutung und ist bei 295 MV m^{-1} etwa gleich groß.

A.2.3. Langzeitverhalten der Drift vom Integrierverstärker

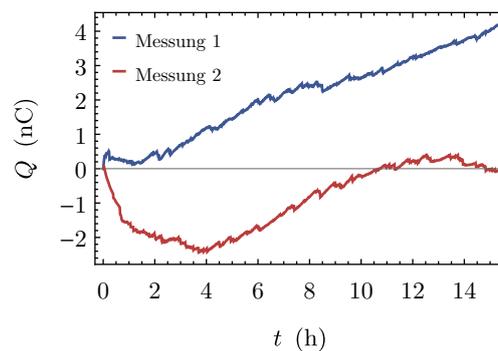


Abbildung A.3.: Langzeitverhalten der Drift vom Integrierverstärker für unmittelbar aufeinander folgende Messungen bei einer Korrekturspannung von -2 V .

A.2.4. Testmessung an einem Standardkondensator

Die hohe Genauigkeit der Ladungsmessung und geringe Drift des Integrierverstärkers wird durch eine Testmessung an einem 100 pF Kondensator in Abb. A.4 zusätzlich bestätigt, wobei der ermittelte Kapazitätswert im Toleranzbereich des Bauelements liegt.

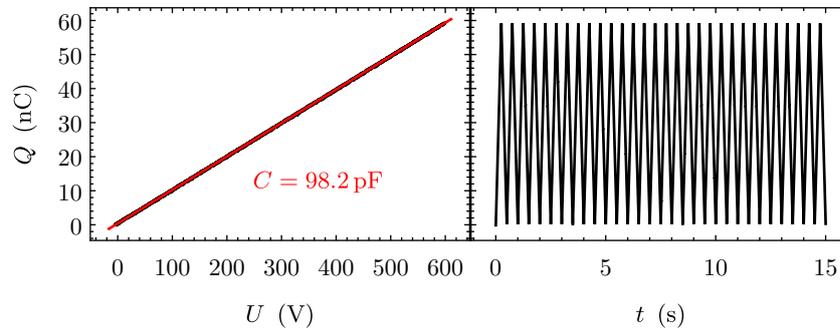


Abbildung A.4.: Zyklische Ladungsmessung an einem kommerziellen Polypropylen Kondensator (WIMA FKP 02, 100 pF) bei Anlegen einer unipolaren Dreiecksspannung.

A.3. Bestimmung der Weibull-Parameter

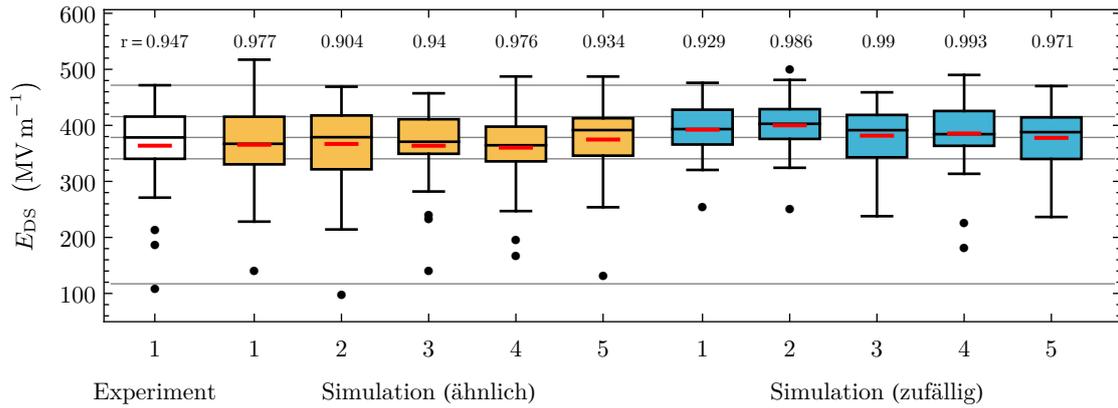
In diesem Kapitel wird die Ermittlung der Weibull-Parameter in einem Weibullnetz mit Hilfe simulierter Stichproben diskutiert. Hierfür werden 1000 Weibull-verteilte Datensätze mit einem Stichprobenumfang von 31 und Weibull-Parametern, welche durch das Experiment an den 2 mm-Kontakten ermittelt wurden ($E_S = 406 \text{ MV m}^{-1}$ und $k = 8,1$), generiert und analysiert. In Abb. A.5(a) sind neben den simulierten Datensätzen auch experimentellen Beobachtungen in einem Box-Plot dargestellt. Zum einen werden die 1000 Datensätze anhand der Ähnlichkeit zu den experimentellen Daten sortiert. Hierfür wird eine Metrik basierend auf der euklidischen Norm definiert, welche neben den einzelnen Werten auch den Mittelwert, die Extremwerte und die Quartile berücksichtigt. In der Abbildung sind die fünf ähnlichsten Stichproben, d.h. die simulierten Datensätze mit dem geringsten Abstand zum Experiment, in orange dargestellt. Zum anderen sind fünf zufällig gewählte Datensätze in blau dargestellt, um eine Idee vom Aussehen eines Box-Plots einer Weibull-Verteilung bei gegebenem Stichprobenumfang zu erhalten. Offensichtlich können statistische Ausreißer im unteren Bereich mittels Weibull-Verteilung erklärt werden, weil diese in diesem Fall unsymmetrisch bezüglich der charakteristischen Durchschlagfeldstärke ist. Zusätzlich ist der Korrelationskoeffizient

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{A.3.1})$$

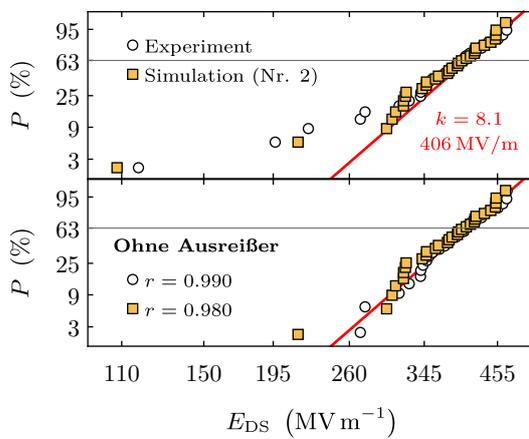
des Weibullnetzes nach Gl. (2.3.24) oberhalb der Boxen vermerkt. Dieser schwankt zwischen 0,904 und 0,993 bei den dargestellten Stichproben. Im Allgemeinen gilt, je geringer der Korrelationskoeffizient, desto geringer ist der Grad des linearen Zusammenhangs, sodass die Bestimmung der Weibull-Parameter mittels linearer Regression fehlerbehaftet sein kann. Hierfür sind exemplarisch die experimentellen und simulierten Daten (Nr. 2) mit und ohne Ausreißern in einem Weibullnetz in Abb. A.5(b) dargestellt. Selbst der simulierte Datensatz (mit Ausreißern), welcher ideal Weibull-verteilt ist, folgt keiner Geraden und weicht darüber hinaus deutlich vom theoretischen Verhalten (rote Gerade) ab. Dies rührt aus der Näherung der Wahrscheinlichkeiten P_i nach Gl. (2.3.25) her. Durch Entfernen der Ausreißer und Neuberechnung der Wahrscheinlichkeiten steigt der Korrelationskoeffizient der simulierten Daten von 0,904 auf 0,980 und der Formparameter k wird in diesem Beispiel deutlich besser angenähert.

Im Folgenden wird der simulierte Datensatz daraufhin untersucht, ob eine grundsätzliche Entfernung der statistischen Ausreißer zu einer exakteren Parameterbestimmung führt. 37,7% der Stichproben besitzen mindestens ein Ausreißer. In rund 68% der Fälle erhöht sich der Korrelationskoeffizient beim Entfernen dieser Ausreißer. Demzufolge beschränken sich die folgenden Untersuchungen auf 256 Datensätze. Abbildung A.5(c) stellt für diese Daten die sogenannte Verbesserung auf der Ordinate dar, welche angibt ob der entsprechende Weibull-Parameter exakter bestimmt wird oder nicht. Auf der Abszisse ist die Ähnlichkeit zum Experiment dargestellt, wobei Null sehr ähnlich bedeutet und der Datensatz bei Eins den größten Abstand entsprechend der anfangs definierten Metrik besitzt. Die Kurven sind mittels gleitenden Durchschnitt geglättet, um Trends zu erkennen, weil sie in ihrer Ursprungsform lediglich aus den Werten Eins und Null bestehen (Parameterbestimmung wird exakter oder nicht). Die Bestimmung der charakteristischen Durchschlagfeldstärke E_S wird im Allgemeinen nicht exakter und verschlechtert sich geringfügig je unähnlicher der Datensatz. Dagegen weist der Formparameter k einen deutlichen Trend auf. Bei den 20%-ähnlichsten Stichproben wird in nahezu allen Fällen k exakter bestimmt. Im Anschluss fällt die Verbes-

(a)



(b)



(c)

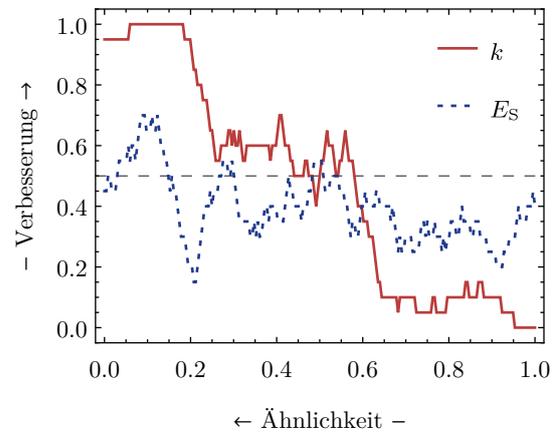


Abbildung A.5.: Einfluss der Ausreißer auf die angewendete Bestimmung der Weibull-Parameter anhand des Durchschlag-Experiments an den 2 mm-Kontakten. (a) Box-Plot mit Ausreißern (dargestellt als \bullet) von Experiment und simulierten Datensätzen, wobei je fünf ähnliche und zufällige Stichproben aus den 1000 Generierten dargestellt sind, (b) berechnete Weibull-netze mit und ohne Ausreißer für Experiment und Simulation (Nr. 2) mit theoretischem Verlauf (rot), (c) Verbesserung der Bestimmung von Skalen- und Formparameter durch Entfernen der Ausreißer in Abhängigkeit von der Ähnlichkeit zu den experimentellen Daten.

serung auf etwa 0,6 und bleibt bis zu einer Ähnlichkeit von knapp 0,6 konstant, das heißt in 60% der Fälle kommt es zu einer Verbesserung. Die 40%-unähnlichsten Datensätze zeigen lediglich in etwa 10% der Fälle eine Verbesserung auf. Zusammenfassend wird deutlich, dass das Entfernen der Ausreißer nicht uneingeschränkt zu einer exakteren Parameterbestimmung führt. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für eine exaktere Bestimmung des Formparameters für den experimentellen Datensatz hoch, sodass das Entfernen der Ausreißer gerechtfertigt ist (obwohl sie Teil der unterliegenden Statistik sind), um die Weibull-Parameter in Kap. 4.2.3 zu bestimmen.

A.4. Nachtrag zur Analyse unipolarer zyklischer D(E)-Messungen

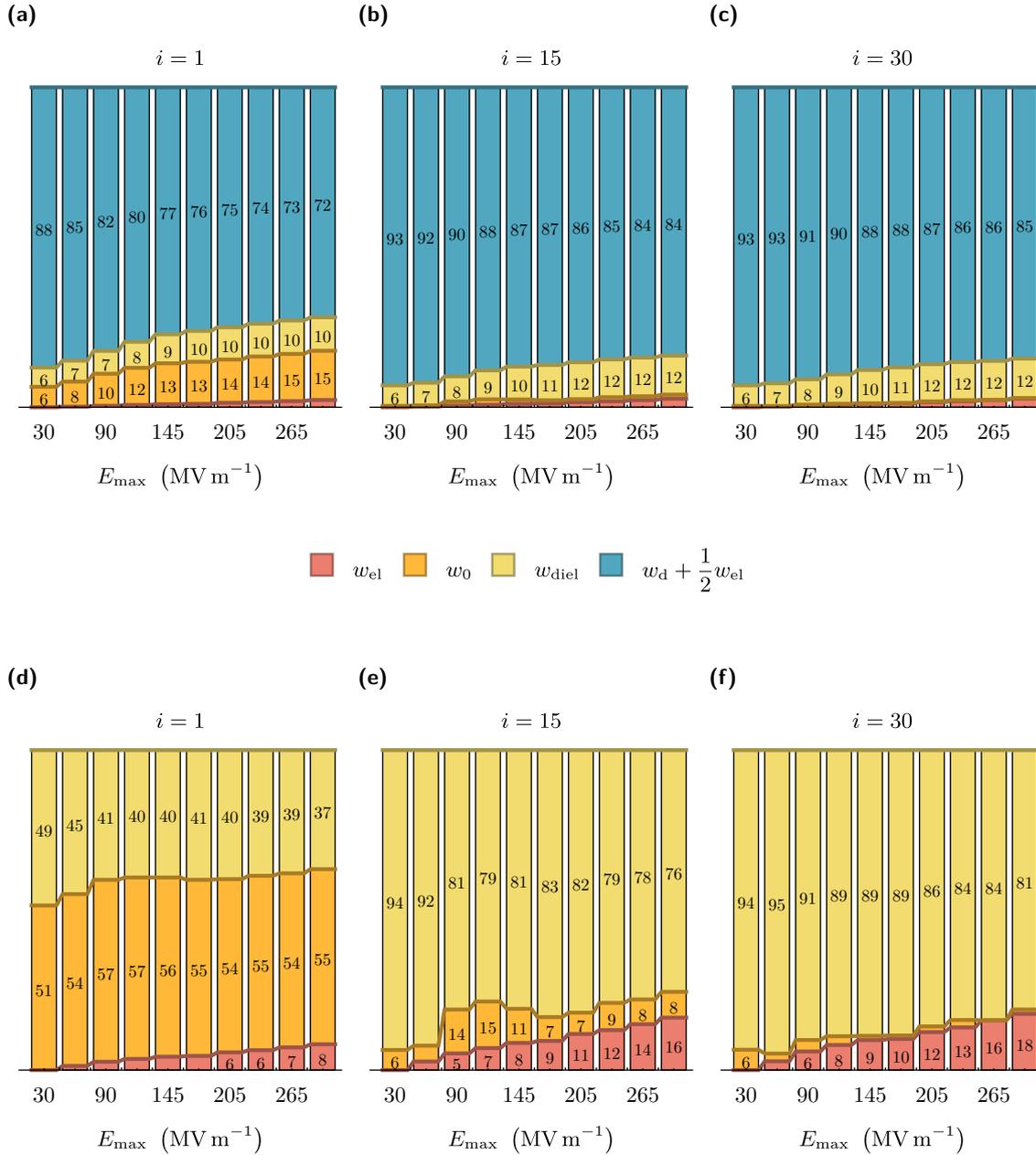


Abbildung A.6.: Zeitliche und feldabhängige Entwicklung aller Energieanteile ohne ferroelektrischen Verlust in Prozent für die jeweils erste, fünfzehnte und dreißigste Periode (Elektrischer Verlust w_{el} , Verlust durch Relaxation w_0 , dielektrischer Verlust w_{diel} , gespeicherte Energiedichte $w_d + \frac{1}{2}w_{el}$). (a)-(c) Mit gespeicherter Energie und (d)-(f) ausschließliche Betrachtung der Verluste.

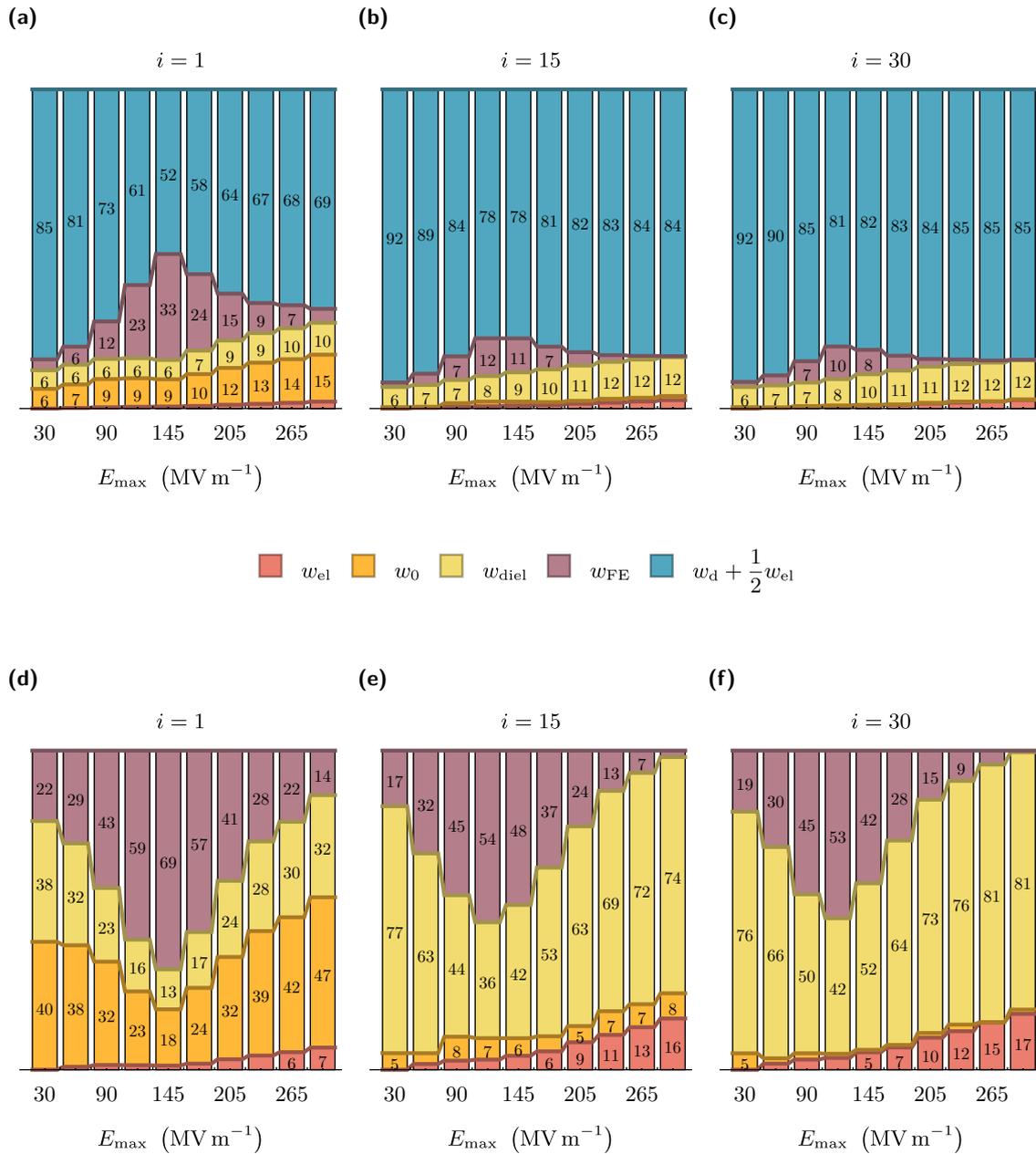
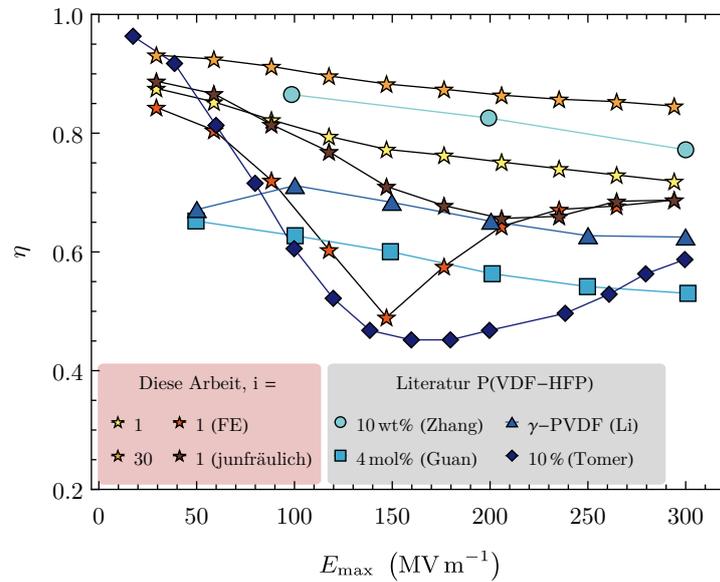


Abbildung A.7.: Zeitliche und feldabhängige Entwicklung aller Energieanteile mit ferroelektrischem Verlust w_{FE} in Prozent für die jeweils erste, fünfzehnte und dreißigste Periode, wobei der ferroelektrische Verlust durch ein schrittweise Schalten der Domänen während der Messreihe hervorgerufen wird (Elektrischer Verlust w_{el} , Verlust durch Relaxation w_0 , dielektrischer Verlust w_{diel} , gespeicherte Energiedichte $w_d + \frac{1}{2}w_{el}$). (a)-(c) Mit gespeicherter Energie und (d)-(f) ausschließliche Betrachtung der Verluste.

(a)



(b)

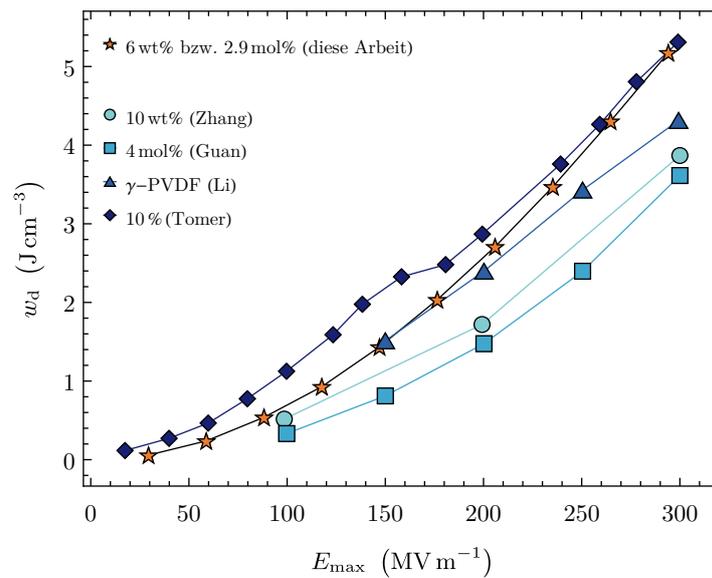


Abbildung A.8.: Vergleich der üblichen Energiespeichereigenschaften bis 300 MV m^{-1} mit verschiedenen Literaturwerten zu P(VDF-HFP): 10% HFP-Massenanteil (Schicht abgeschreckt, Zhang *et al.* [59]), 4% HFP-Stoffmengenanteil (Guan *et al.* [37]), 10% HFP-Anteil (Heißpressen und Recken, Tomer, Manias und Randall [53]) und γ -PVDF (Schicht abgeschreckt, Li *et al.* [78]). (a) Effizienz η bei erster und letzter Periode ohne ferroelektrischen Einfluss und die jeweils erste Periode einer Probe mit ferroelektrischen Schaltstrom und einer jungfräulichen Proben. (b) Entladene Energiedichte w_d .

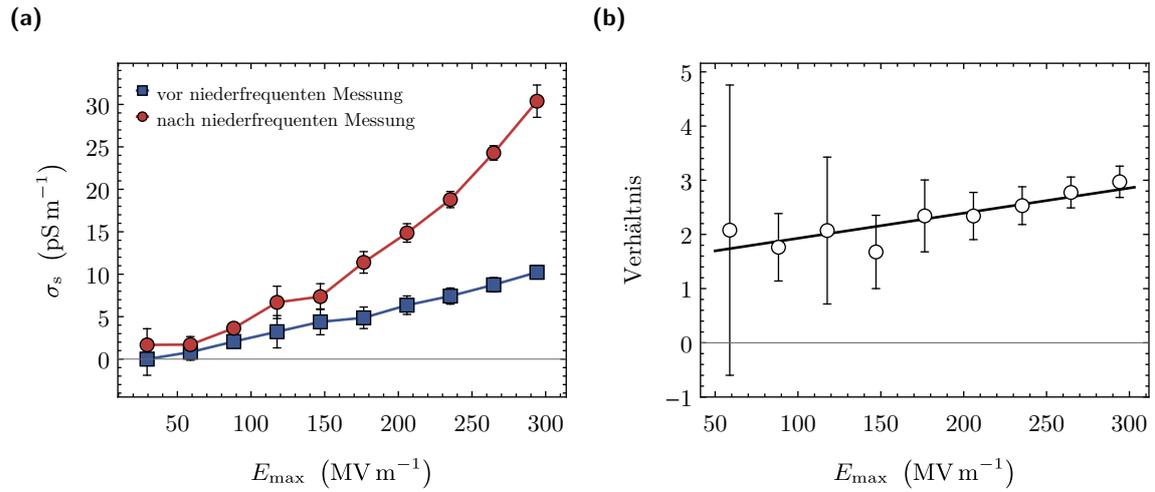


Abbildung A.9.: Einfluss der niederfrequenten Messung auf die stationäre Leitfähigkeit σ_s . (a) Amplitudenabhängigkeit bei 2 Hz vor und nach der niederfrequenten Messungen bei 235 MV m^{-1} mit (b) zugehörigem Verhältnis beider Kurven.

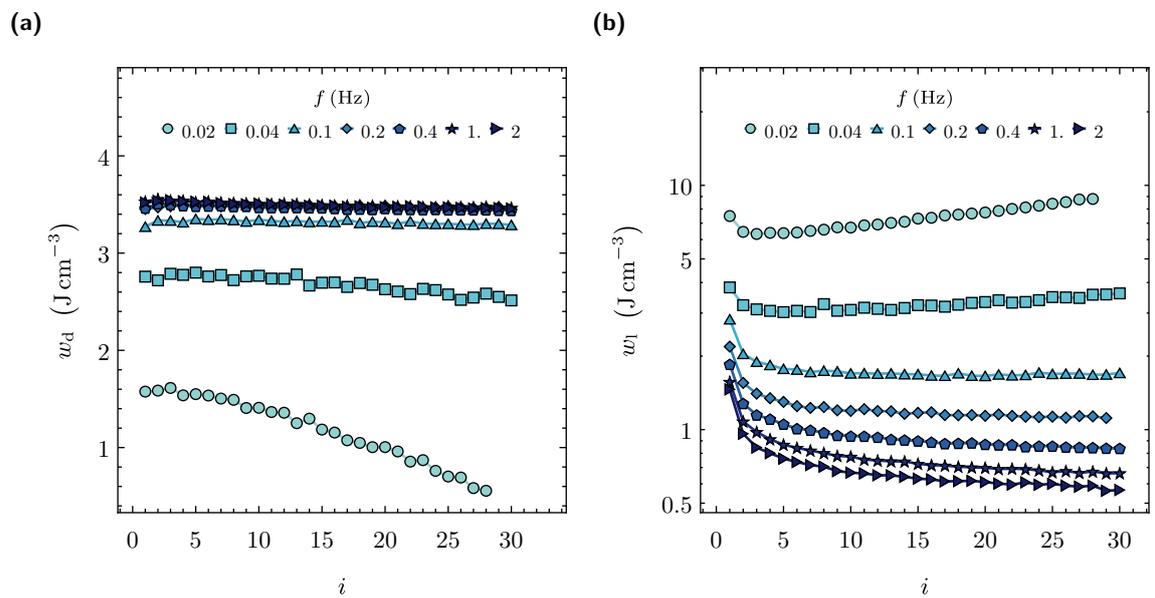


Abbildung A.10.: Einfluss der Frequenz auf die Periodenabhängigkeit der (a) entladenen Energiedichte w_d und (b) Verlustenergiedichte w_l .

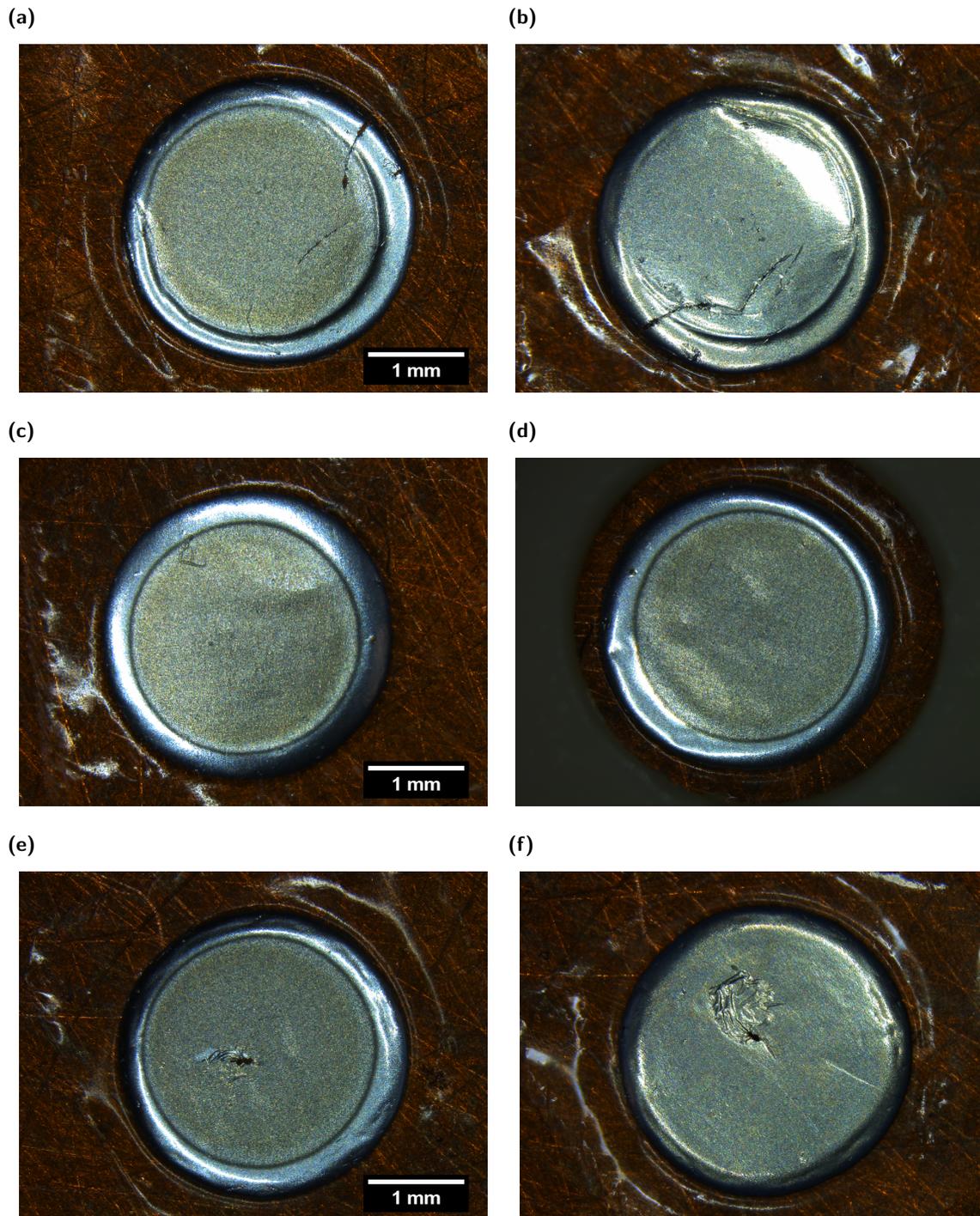


Abbildung A.11.: Oberflächen verschiedener P(VDF-HFP)-Kondensatoren des Probenotyps B mit einem Elektrodendurchmesser von etwa 2,4 mm. (a) Vorder- und (b) Rückseite eines Kondensators mit ausgeprägten Rissen nach einem Experiment mit temperaturabhängigen zyklischen $D(E)$ -Messungen. Vorderseite eines anderen Kondensators (c) nach der Herstellung, (d) nach Aufheizen bei 61 °C, (e) nach Durchschlag bei Raumtemperatur und (f) zugehörige Rückseite.

A.5. Nachtrag zur direkten Bestimmung der Selbstentladezeit mittels CLD-Verfahren

A.5.1. Messmethode

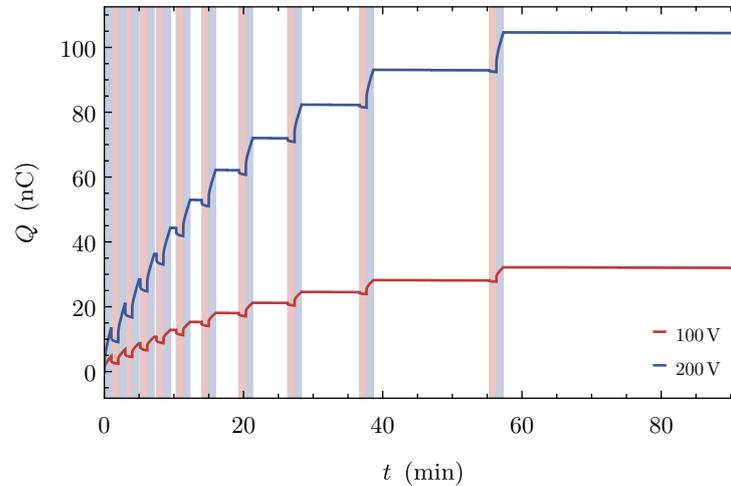


Abbildung A.12.: Rohdaten einer CLD-Messung bei 100 V und 200 V an P(VDF-HFP). Der Abschnitt der Entladung ist hellrot und der Abschnitt der Aufladung hellblau gekennzeichnet. Die weißen Bereiche kennzeichnen den unterbrochenen Stromkreis, wo die Messspitze von der Probenoberfläche abgehoben ist und folglich keine Ladungsänderung gemessen wird.

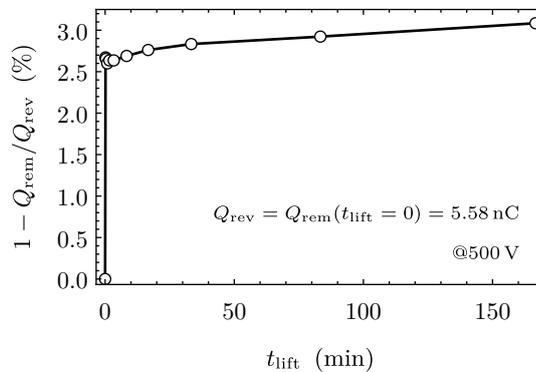


Abbildung A.13.: Prozentualer Ladungsverlust aufgrund einer Selbstentladung in Abhängigkeit von der Hubzeit t_{lift} von einem Kondensator mit Polypropylen als Dielektrikum (Elektroden-durchmesser 2 mm und Schichtdicke etwa $5 \mu\text{m}$).

A.5.2. Alternative Modelle zur Beschreibung der Selbstentladung

Neben dem Modell mit drei verschiedenen Debye-Relaxationen gemäß Gl. (4.3.6) wurde ebenso die Eignung alternativer Modelle untersucht. So wurde zum einen die Anzahl der

Tabelle A.1.: Gemittelte Relaxationszeiten $\bar{\tau}_i$ samt zugehöriger Standardabweichung σ_i der verschiedenen Debye-Modelle zur Beschreibung der Selbstentladung.

	$\bar{\tau}_1$ (s)	σ_1 (s)	$\bar{\tau}_2$ (s)	σ_2 (s)	$\bar{\tau}_3$ (s)	σ_3 (s)	$\bar{\tau}_4$ (s)	σ_4 (s)
2 Debye	50,6	18,5	760	313	–	–	–	–
3 Debye	22,3	5,3	149	29	1510	260	–	–
3 Debye $\tau_i = \text{konst.}$	24,2	–	165	–	1670	–	–	–
4 Debye	14,8	4,4	61,6	8,7	267	37	2100	290
4 Debye $\tau_i = \text{konst.}$	10,6	–	38,7	–	206	–	1920	–

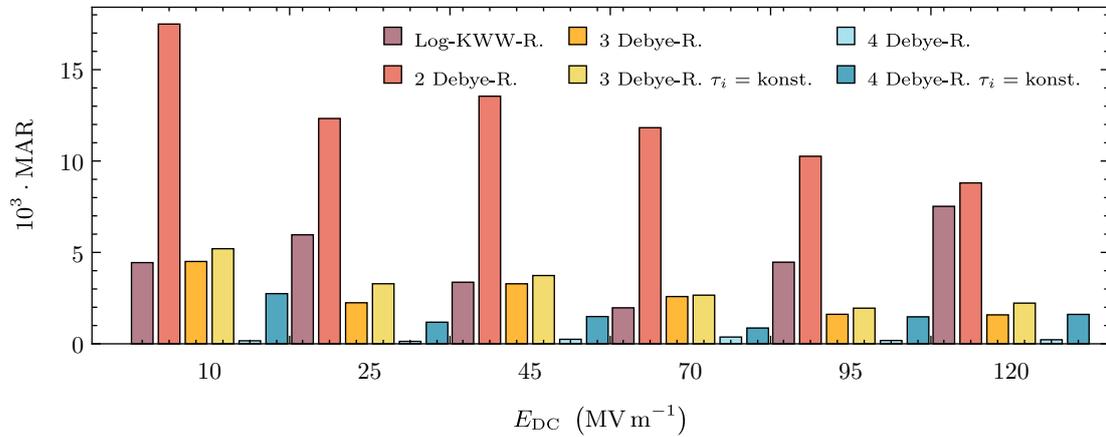
Debye-Relaxationszeiten variiert. Zum anderen wurden zusätzlich die Regressionsanalysen für drei und vier Debye-Relaxationen so angepasst, dass die jeweiligen Regressionsparameter τ_i unabhängig vom Feld sind. Hierfür müssen die Residuen gemäß

$$\hat{\varepsilon}_{kj} = y_{kj} - \sum_i^N \phi_{ij,0} \cdot \exp\left(-\frac{t_k}{\tau_i}\right) \quad (\text{A.5.1})$$

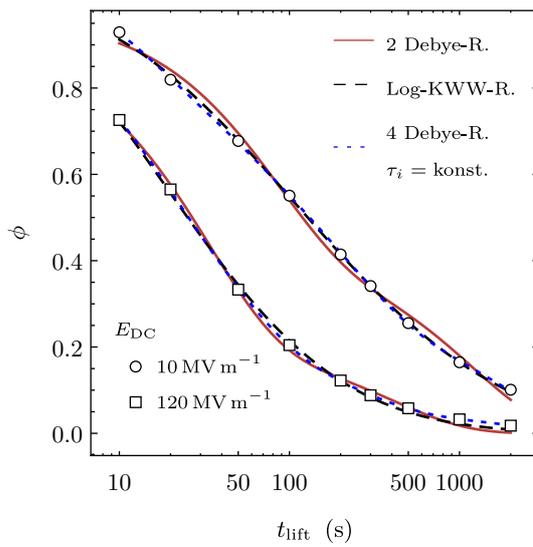
angepasst werden, wobei y_{kj} dem Messwert bei dem k -ten Feld und der j -ten Hubzeit, t_k der k -ten Hubzeit und N der Anzahl der Debye-Relaxationen entspricht. Diese Residuen werden anschließend mittels der Methode der kleinsten Quadrate minimiert, sodass die Regressionsparameter $\phi_{ij,0}$ und τ_i erhalten werden. Darüber hinaus wurde eine leicht modifizierte Kohlrausch-Williams-Watts-Relaxation nach Gl. (2.1.34) verwendet, wobei hier die Zeit logarithmisch eingeht, sodass dieses Modell im Folgenden mit Log-KWW-Relaxation abgekürzt wird.

In Abb. A.14 und Tab. A.1 sind die Ergebnisse aus der nichtlinearen Regression dieser alternativer Modelle zusammengefasst. Um die verschiedenen Modelle miteinander zu vergleichen, sind in Abb. A.14(a) die MAR des jeweiligen Modells dargestellt. Diese Residuen beziehen sich auf die Relaxationsfunktionen ϕ gemäß Gl. (2.1.25) der verbleibenden Verschiebung D_{rem} in Abb. A.14(b), welche stets Werte zwischen 0 und 1 annimmt, sodass die MAR feldunabhängig für alle Modelle vergleichbar sind. Das Modell mit zwei Debye-Relaxationen beschreibt die Messwerte am schlechtesten, gefolgt von dem Log-KWW-Modell aus Abb. A.14(c), welches vor allem bei höheren Feldern stärker abweicht. Die restlichen Debye-Modelle weisen nahezu keine Abweichung vom Experiment auf. Die Residuen der beiden Modelle mit drei Debye-Relaxationen unterscheiden sich nur geringfügig, was darauf zurückzuführen ist, dass die Relaxationszeiten auch ohne angepasste Regressionsanalyse nahezu keine Feldabhängigkeit aufweisen. Dennoch könnte zukünftig die Variante mit konstanten τ_i zu bevorzugen sein, weil sie physikalisch sinnvoller ist. Ebenso könnte eine höhere Anzahl an Debye-Relaxationen interessant werden, weil beispielsweise die vier Debye-Relaxationen mit konstanten τ_i die Messwerte bei Feldern $\leq 70 \text{ MV m}^{-1}$ besser annähert. Hierfür muss aber die Anzahl der Messpunkte erhöht werden, um ein unterbestimmtes Gleichungssystem beim Optimierungsverfahren auszuschließen. Die jeweiligen Debye-Relaxationszeiten aller Modelle sind in Tab. A.1 aufgelistet.

(a)



(b)



(c)

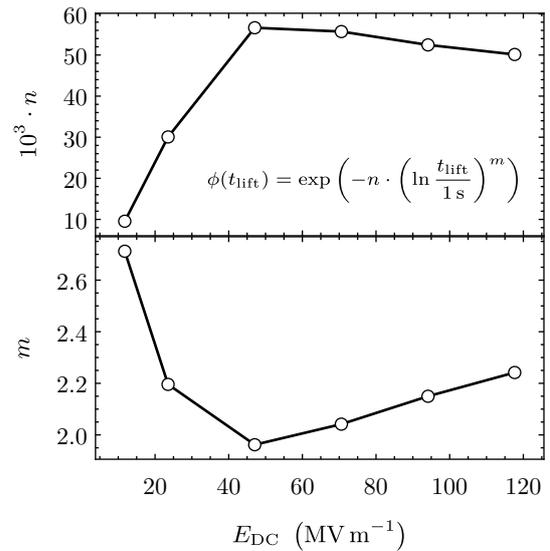


Abbildung A.14.: Ergebnisse aus alternativen Modellen für die CLD-Messung. (a) mittleres absolutes Residuum. (b) Relaxationsfunktion ϕ in Abhängigkeit von der Hubzeit t_{lift} samt verschiedener Regressionsfunktionen. (c) Regressionsparameter der Log-KWW-Relaxation.

LITERATUR

- [1] H. Ritchie, M. Roser und P. Rosado. „Energy“. *Our World in Data* (2022). Aufgerufen am: 17.11.2022. <https://ourworldindata.org/energy>.
- [2] H. Wirth. *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland*. Fraunhofer ISE, Download von www.pv-fakten.de, Fassung vom 30.10.2022.
- [3] M. Sterner und I. Stadler. „Speicherbedarf in der Stromversorgung“. In: *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Berlin Heidelberg, 2014, 49.
- [4] M. Sterner und I. Stadler. „Elektrische Energiespeicher“. In: *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Berlin Heidelberg, 2014, 163.
- [5] L. Zhu und Q. Wang. „Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics“. *Macromolecules* **45.7** (2012), 2937.
- [6] X. Hao. „A review on the dielectric materials for high energy-storage application“. *J. Adv. Dielectr.* **3.01** (2013), 1330001.
- [7] Q. Chen *et al.* „Polymer-based dielectrics with high energy storage density“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **45** (2015), 433.
- [8] V. K. Thakur und R. K. Gupta. „Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects“. *Chem. Rev.* **116.7** (2016), 4260.
- [9] X. Wu *et al.* „Advanced dielectric polymers for energy storage“. *Energy Storage Mater.* **44** (2022), 29.
- [10] Y. Wang *et al.* „Ultrahigh energy density and greatly enhanced discharged efficiency of sandwich-structured polymer nanocomposites with optimized spatial organization“. *Nano Energy* **44** (2018), 364.
- [11] Q. Li *et al.* „Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites“. *Nature* **523.7562** (2015), 576.
- [12] J. Chen *et al.* „Ultrahigh discharge efficiency and energy density achieved at low electric fields in sandwich-structured polymer films containing dielectric elastomers“. *J. Mater. Chem. A* **7.8** (2019), 3729.
- [13] Z. Pan *et al.* „Simultaneously enhanced discharge energy density and efficiency in nanocomposite film capacitors utilizing two-dimensional $\text{NaNbO}_3@Al_2O_3$ platelets“. *Nanoscale* **11.21** (2019), 10546.
- [14] L. Sun *et al.* „Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in rationally designed bilayer polyetherimide- BaTiO_3 /P(VDF-HFP) composites“. *J. Mater. Chem. A* **8.11** (2020), 5750.
- [15] M. E. Lines und A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press, 1977.

- [16] H. Yan *et al.* „The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops“. *J. Adv. Dielectr.* **1.01** (2011), 107.
- [17] R. Meyer *et al.* „Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures“. *Appl. Phys. Lett.* **86.14** (2005), 142907.
- [18] J. F. Scott. „Ferroelectrics go bananas“. *J. Phys.: Condens. Matter* **20.2** (2007), 021001.
- [19] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.
- [20] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag Verlag, 2012.
- [21] F.-C. Chiu. „A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films“. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** (2014), 1.
- [22] E. M. Purcell. *Elektrizität und Magnetismus (Berkeley Physik Kurs 2)*. Vieweg Verlag, 1989.
- [23] F. Kremer und A. Schönhal. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [24] T. Blythe, A. Blythe und D. Bloor. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press, 2008. 496 S.
- [25] R. Waser. *Nanoelectronics and information technology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [26] Y. Feldman, A. Puzenko und Y. Ryabov. „Non-Debye dielectric relaxation in complex materials“. *Chem. Phys.* **284.1-2** (2002), 139.
- [27] G. Williams und D. C. Watts. „Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function“. *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970), 80.
- [28] C. Zhao *et al.* „Dielectric relaxation of high-k oxides“. *Nanoscale Res. Lett.* **8.1** (2013).
- [29] A. K. Jonscher. „Dielectric relaxation in solids“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32.14** (1999), R57.
- [30] R. Kohlrausch. „Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche“. *Ann. Phys.* **167.2** (1854), 179.
- [31] E. R. v. Schweidler. „Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika“. *Ann. Phys.* **329.14** (1907), 711.
- [32] J. Vanderschueren und A. Linkens. „Nature of transient currents in polymers“. *J. Appl. Phys.* **49.7** (1978), 4195.
- [33] S. Havriliak und S. Negami. „A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems“. *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **14.1** (1966), 99.
- [34] A. J. Lovinger. „Ferroelectric Polymers“. *Science* **220.4602** (1983), 1115.
- [35] R. G. Kepler und R. A. Anderson. „Ferroelectric polymers“. *Adv. Phys.* **41.1** (1992), 1.
- [36] B. Ameduri. „From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends“. *Chem. Rev.* **109.12** (2009), 6632.

-
- [37] F. Guan *et al.* „Crystal orientation effect on electric energy storage in poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) copolymers“. *Macromolecules* **43.1** (2009), 384.
- [38] R. Resta. „Theory of the electric polarization in crystals“. *Ferroelectrics* **136.1** (1992), 51.
- [39] R. Resta. „Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach“. *Rev. Mod. Phys.* **66.3** (1994), 899.
- [40] J. Smoliner. *Grundlagen der Halbleiterphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [41] Y.-C. Yeo, T.-J. King und C. Hu. „Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology“. *J. Appl. Phys.* **92.12** (2002), 7266.
- [42] P. Maksymovych *et al.* „Scaling and disorder analysis of local I–V curves from ferroelectric thin films of lead zirconate titanate“. *Nanotechnology* **22.25** (2011), 254031.
- [43] J. Rodríguez Contreras *et al.* „Resistive switching in metal–ferroelectric–metal junctions“. *Appl. Phys. Lett.* **83.22** (2003), 4595.
- [44] J. Seidel *et al.* „Conduction at domain walls in oxide multiferroics“. *Nat. Mater.* **8.3** (2009), 229.
- [45] C. D. Child. „Discharge From Hot Cao“. *Phys. Rev. (Series I)* **32.5** (1911), 492.
- [46] I. Langmuir. „The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum“. *Phys. Rev.* **2.6** (1913), 450.
- [47] N. F. Mott und R. W. Gurney. *Electronic processes in ionic crystals*. Clarendon Press, 1940.
- [48] S. A. Moiz *et al.* „Space Charge–Limited Current Model for Polymers“. In: *Conducting Polymers*. IntechOpen, 2016.
- [49] M. A. Lampert. „Volume-controlled current injection in insulators“. *Rep. Prog. Phys.* **27.1** (1964), 329.
- [50] T. Band *et al.* „Three different mechanisms of self-discharge behavior in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for dielectric energy storage“. *J. Phys. Energy* **1.2** (2019), 025001.
- [51] Q. Chen *et al.* „High field tunneling as a limiting factor of maximum energy density in dielectric energy storage capacitors“. *Appl. Phys. Lett.* **92.14** (2008), 142909.
- [52] P. Khanchaitit *et al.* „Ferroelectric polymer networks with high energy density and improved discharged efficiency for dielectric energy storage“. *Nature Communications* **4.1** (2013).
- [53] V. Tomer, E. Manias und C. A. Randall. „High field properties and energy storage in nanocomposite dielectrics of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)“. *J. Appl. Phys.* **110.4** (2011), 044107.
- [54] G. Wang, X. Huang und P. Jiang. „Tailoring dielectric properties and energy density of ferroelectric polymer nanocomposites by high-k nanowires“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7.32** (2015), 18017.
- [55] G. Zhang *et al.* „Interfacial Polarization-Induced Loss Mechanisms in Polypropylene / BaTiO₃ Nanocomposite Dielectrics“. *Chemistry of Materials* **28.13** (2016), 4646.

- [56] L. A. Dissado und J. C. Fothergill. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*. IET, 1992.
- [57] V. Tomer. „Polymer nanocomposites for electrical energy storage: effect of structuring, interfaces and filler types“. Dissertation. Pennsylvania State University, 2010.
- [58] V. Tomer und C. A. Randall. „High field dielectric properties of anisotropic polymer-ceramic composites“. *J. Appl. Phys.* **104.7** (2008), 074106.
- [59] X. Zhang *et al.* „Giant energy density and improved discharge efficiency of solution-processed polymer nanocomposites for dielectric energy storage“. *Adv. Mater.* **28.10** (2016), 2055.
- [60] X. Zhou *et al.* „Electrical breakdown and ultrahigh electrical energy density in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer“. *Appl. Phys. Lett.* **94.16** (2009), 162901.
- [61] V. Bayer. *Multivariate Modellierung operationeller Risiken in Kreditinstituten*. Gabler Verlag, 2012.
- [62] T. Fläschel. „Herstellung und Charakterisierung von Superkondensatorfolien mittels Linearbeschichtung“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2016.
- [63] B. Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [64] Digital Instruments, Inc. *DimensionTM 3000 Instruction Manual*. Version 4.22ce. 1997.
- [65] G. H. Michler. *Electron Microscopy of Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [66] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin, 1999.
- [67] J. Balko. „Strukturbildung und Kristallinität von Poly(3-Hexylthiophen) im Volumen und in dünnen Filmen“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015.
- [68] C. B. Sawyer und C. H. Tower. „Rochelle Salt as a Dielectric“. *Phys. Rev.* **35.3** (1930), 269.
- [69] A. Rost. *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*. Akademie-Verlag Berlin, 1978.
- [70] M. Falkenstein. „P(VDF-HFP)/TiO₂-Nanokomposite Dielektrische Charakterisierung eines potentiellen Energiespeichers“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2019.
- [71] A. Savitzky und M. J. E. Golay. „Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.“ *Anal. Chem.* **36.8** (1964), 1627.
- [72] M. Rost und S. Wefel. *Elektronik für Informatiker*. Oldenbourg Verlag München, 2013.
- [73] Keithley Instruments, Inc. *Model 6517A Electrometer User's Manual (Rev. C)*. 2000.
- [74] N. Hirose und A. R. West. „Impedance Spectroscopy of Undoped BaTiO₃ Ceramics“. *J. Am. Ceram. Soc.* **79.6** (1996), 1633.
- [75] G. Smoljkic und I. Lackovic. „Expanding the functionality of HP4284A precision LCR meter through measurement system integration“. In: *IFMBE Proceedings*. Bd. 17. Springer Berlin Heidelberg, 2007, 232.

- [76] Keysight Technologies. *Impedance Measurement Handbook - 4th Edition*. Agilent Technologies.
- [77] D. C. Sinclair und A. R. West. „Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance“. *J. Appl. Phys.* **66.8** (1989), 3850.
- [78] W. Li *et al.* „Electric energy storage properties of poly(vinylidene fluoride)“. *Appl. Phys. Lett.* **96.19** (2010), 192905.
- [79] P. Martins, A. C. Lopes und S. Lanceros-Mendez. „Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications“. *Prog. Polym. Sci.* **39.4** (2014), 683.
- [80] M. Li *et al.* „Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics“. *J. Mater. Chem. C* **1.46** (2013), 7695.
- [81] Q. Burlingame *et al.* „Conduction Mechanisms and Structure-Property Relationships in High Energy Density Aromatic Polythiourea Dielectric Films“. *Adv. Energy Mater.* **3.8** (2013), 1051.
- [82] R. Gregorio. „Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions“. *J. Appl. Polym. Sci.* **100.4** (2006), 3272.
- [83] A. C. Lopes *et al.* „Nucleation of the Electroactive γ Phase and Enhancement of the Optical Transparency in Low Filler Content Poly(vinylidene)/Clay Nanocomposites“. *J. Phys. Chem. C* **115.37** (2011), 18076.
- [84] J. F. Legrand. „Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers“. *Ferroelectrics* **91.1** (1989), 303.
- [85] M. G. Broadhurst und G. T. Davis. „Physical basis for piezoelectricity in PVDF“. *Ferroelectrics* **60.1** (1984), 3.
- [86] A. C. Jayasuriya, A. Schirokauer und J. I. Scheinbeim. „Crystal-structure dependence of electroactive properties in differently prepared poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymer films“. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **39.22** (2001), 2793.
- [87] D. C. Bassett. „Crystal Growth and the Properties of Polymers“. In: *Crystal Growth in Science and Technology*. Springer US, 1989, 267.
- [88] G. W. Ehrenstein. *Polymer Werkstoffe: Struktur, Eigenschaften, Anwendung*. 2. Aufl. Carl Hanser Verlag München Wien, 1999.
- [89] H. W. Starkweather und R. E. Brooks. „Effect of spherulites on the mechanical properties of nylon 66“. *J. Appl. Polym. Sci.* **1.2** (1959), 236.
- [90] Q. Guo. *Polymer morphology: principles, characterization, and processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [91] B. A. Newman *et al.* „Polarization mechanisms in phase II poly(vinylidene fluoride) films“. *Macromolecules* **16.1** (1983), 60.
- [92] A. J. Lovinger. „Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase“. *Macromolecules* **15.1** (1982), 40.
- [93] H. Kliem. „Dielectric Relaxation and Ferroelectric Imprint“. In: *2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*. 2018, 1.

- [94] C. Peter und H. Kliem. „Ferroelectric imprint and polarization in the amorphous phase in P(VDF-TrFE)“. *J. Appl. Phys.* **125**.17 (2019), 174107.
- [95] M. R. Gadinski *et al.* „High Energy Density and Breakdown Strength from β and γ Phases in Poly(vinylidene fluoride-co-bromotrifluoroethylene) Copolymers“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**.21 (2014), 18981.
- [96] M. Mai, B. Martin und H. Kliem. „Polarization relaxation and charge injection in thin films of poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) copolymer“. *J. Appl. Phys.* **114**.5 (2013), 054104.
- [97] M. Wegener *et al.* „Ferroelectric polarization in stretched piezo- and pyroelectric poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer films“. *J. Appl. Phys.* **92**.12 (2002), 7442.
- [98] X. He, K. Yao und B. K. Gan. „Phase transition and properties of a ferroelectric poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer“. *J. Appl. Phys.* **97**.8 (2005), 084101.
- [99] R. Kosfeld, H. F. Eckey und M. Türck. *Deskriptive Statistik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [100] S. Wang *et al.* „Increasing the Energy Efficiency and Breakdown Strength of High-Energy-Density Polymer Nanocomposites by Engineering the $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ Nanowire Surface via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization“. *J. Phys. Chem. C* **119**.45 (2015), 25307.
- [101] P.-J. Wang *et al.* „Significantly enhanced electrostatic energy storage performance of P(VDF-HFP)/ BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ nanocomposites“. *Nano Energy* **78** (2020), 105247.
- [102] L. Sun *et al.* „Layer-structured BaTiO_3 /P(VDF-HFP) composites with concurrently improved dielectric permittivity and breakdown strength toward capacitive energy-storage applications“. *J. Mater. Chem. C* **8**.30 (2020), 10257.
- [103] E. Yurchuk. „Electrical Characterisation of Ferroelectric Field Effect Transistors based on Ferroelectric HfO_2 Thin Films“. Dissertation. Technische Universität Dresden, 2015.
- [104] T. Mälzer *et al.* „Influence of Different Solvents and High-Electric-Field Cycling on Morphology and Ferroelectric Behavior of Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene) Films“. *Materials* **14**.14 (2021), 3884.
- [105] F. Guan *et al.* „Effects of Polymorphism and Crystallite Size on Dipole Reorientation in Poly(vinylidene fluoride) and Its Random Copolymers“. *Macromolecules* **43**.16 (2010), 6739.
- [106] W. Xia *et al.* „Crystal phase transition dependence of the energy storage performance of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymers“. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**.21 (2018), 46306.
- [107] C. Ehrhardt *et al.* „A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and P(VDF-HFP)“. *J. Mater. Chem. A* **2**.7 (2014), 2266.
- [108] M. Rahimabady *et al.* „Dielectric behaviors and high energy storage density of nanocomposites with core–shell BaTiO_3 @ TiO_2 in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**.38 (2013), 16242.

-
- [109] T. Mizutani, T. Yamada und M. Ieda. „Thermally stimulated currents in polyvinylidene fluoride. I. Unstretched alpha -form PVDF“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14.6** (1981), 1139.
- [110] D. Doughty und D. K. Das-Gupta. „On the origins of space charge TSDC peaks in polyvinylidene fluoride“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19.2** (1986), L29.
- [111] S. N. Fedosov, A. F. Butenko und A. E. Sergeeva. „Two components of depolarization currents in PVDF caused by relaxation of homo- and heterocharge“. *arXiv preprint arXiv:0705.0149* (2007).
- [112] Keysight Technologies. *Digital Multimeters 34460A, 34461A, 34465A, 34470A*. Datenblatt. 2022.
- [113] Electro-Tech Systems, Inc. *High Impedance Voltmeter ETS Model 220B Operating Manual (Rev. B)*. 2020.
- [114] S. P. Bodhane und V. S. Shirodkar. „Space-charge-limited conduction in vacuum-deposited PVDF films“. *J. Appl. Polym. Sci.* **74.6** (1999), 1347.
- [115] Z.-H. Shen *et al.* „Designing polymer nanocomposites with high energy density using machine learning“. *npj Comput. Mater.* **7.1** (2021).
- [116] L. Pintilie, M. Lisca und M. Alexe. „Polarization reversal and capacitance-voltage characteristic of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ layers“. *Appl. Phys. Lett.* **86.19** (2005), 192902.
- [117] R. Waser und M. Aono. „Nanoionics-based resistive switching memories“. *Nat. Mater.* **6** (2007), 833.
- [118] B. B. Tian *et al.* „Tunnel electroresistance through organic ferroelectrics“. *Nat. Commun.* **7.1** (2016).
- [119] W.-s. Liu, H. Yang und L. Li. „Existence of ferroelectric resistive switching memory in MoS₂/PVDF heterojunction devices“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54.40** (2021), 405101.
- [120] C. V. Channal und J. P. Jog. „Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites“. *Express. Polym. Lett.* **2.4** (2008), 294.
- [121] V. S. Yadav *et al.* „Frequency and Temperature Dependence of Dielectric Properties of Pure Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) Thin Films“. *AIP Conf. Proc.* **1285.1** (2010), 267.
- [122] J. Fu *et al.* „Improving Dielectric Properties of PVDF Composites by Employing Surface Modified Strong Polarized BaTiO₃ Particles Derived by Molten Salt Method“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7.44** (2015), 24480.
- [123] A. S. Sonin und B. A. Strukow. *Phänomenologische Theorie der Ferroelektrika*. Springer, 1974, 45.
- [124] S. N. Fedosov und H. v. Seggern. „Back-switching of ferroelectric polarization in two-component systems“. *J. Appl. Phys.* **96.4** (2004), 2173.
- [125] H. Li *et al.* „Mechanism of insulation resistance in metalized polypropylene film capacitors“. In: *2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. IEEE, 2013, 643.
- [126] C. Schick, A. Wurm und A. Mohammed. „Formation and disappearance of the rigid amorphous fraction in semicrystalline polymers revealed from frequency dependent heat capacity“. *Thermochim. Acta* **396.1-2** (2003), 119.

- [127] J. A. Giacometti und O. N. Oliveira Jr. „Corona charging of polymers“. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **27.5** (1992), 924.
- [128] Microchip Technology Inc. *MCP6S21/2/6/8*. Datenblatt. 2012.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit

SELBSTENTLADUNGSVERHALTEN UND VERLUSTMECHANISMEN VON P(VDF-HFP) FÜR DEN EINSATZ ALS KAPAZITIVER ENERGIESPEICHER

selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Ich erkläre, dass ich keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die vorliegende Dissertation in der gegenwärtigen bzw. in einer anderen Fassung in keiner anderen Fakultät vorgelegen hat.

Ich erkläre, dass ich weder vorbestraft bin noch dass gegen mich Ermittlungsverfahren anhängig sind.

Halle (Saale), 13. Juli 2023

Tino Band

LEBENS LAUF

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

PUBLIKATIONSLISTE

1. **Aligning in-plane polarization multiplies piezoresponse in P(VDF-TrFE) films on graphite**
R. Roth, M. Koch, J. Schaab, M. Lilienblum, F. Syrowatka, T. Band, T. Thurn-Albrecht und K. Dörr
New J. Phys. **20**, 103044 (2018)
2. **Three different mechanisms of self-discharge behavior in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) for dielectric energy storage**
T. Band, T. Mälzer, S. Wickert, H.S. Leipner, S.G. Ebbinghaus, K. Dörr und M. Diestelhorst
J. Phys. Energy **1**, 025001 (2019)
3. **Nanoscale Resistive Switching in Ultrathin $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Bilayer**
T. Band, A. D. Rata, R. Roth, S. G. Ebbinghaus und K. Dörr
Phys. Status Solidi B **257**, 1900609 (2020)
4. **Influence of Different Solvents and High-Electric-Field Cycling on Morphology and Ferroelectric Behavior of Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene) Films**
T. Mälzer, L. Mathies, T. Band, R. Gorgas und H. S. Leipner
Materials **14**, 3884 (2021)

DANKSAGUNG

Die Danksagung ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.