

Di-, Ferro-, Piezo- und Pyro-Elektrika

– Grundlagen – Strukturen – Eigenschaften – Anwendungen –



Seminar zum LA-FP, Caroline Röhr

26.2.2019

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

- Allgemeines, Physikalische Prinzipien

- Ferro-Elektrika

- Antiferro-Elektrika

- Ferri-Elektrika

- Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

- Piezoelektrika

- Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisations-effekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)
- ▶ allgemeine Formel:

$$\chi^{YX} = \frac{\delta Y}{\delta X} \quad \text{bzw.} \quad \delta Y = \chi^{YX} \delta X$$

- ▶ Einwirkung einer externen Größe X (Ursache) \mapsto Änderung der Materialeigenschaft Y (Wirkung)
 - ▶ häufig linearer Zusammenhang (besonders bei kleiner, langsamer Änderung)
 - ▶ z.B. Spannung – Dehnung: Hook'sches Gesetz

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)
- ▶ allgemeine Formel:

$$\chi^{YX} = \frac{\delta Y}{\delta X} \quad \text{bzw.} \quad \delta Y = \chi^{YX} \delta X$$

- ▶ Einwirkung einer externen Größe X (Ursache) \mapsto Änderung der Materialeigenschaft Y (Wirkung)
 - ▶ häufig linearer Zusammenhang (besonders bei kleiner, langsamer Änderung)
 - ▶ z.B. Spannung – Dehnung: Hook'sches Gesetz
- ▶ $\chi^{X,Y}$
 - ▶ Material'konstante' für X/Y
 - ▶ je nach $X/Y \mapsto$ unterschiedliche Namen
 - ▶ X/Y richtungsabhängig (z.B. Vektoren) $\mapsto \chi$ höherer Tensor
 - ▶ zusätzlich frequenzabhängig

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

1. Transporteffekte

- ▶ dynamischer Response; Abweichungen vom Gleichgewicht
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Masse-, Energie-, Teilchen- ... Fluß

2. Polarisierungseffekte

- ▶ statischer Response; im Gleichgewicht
- ▶ hoher Widerstand, kein Transport
- ▶ Einwirkung äußerer Gradienten \mapsto Änderung der Eigenschaften (Magnetisierung, Entropie ...)
- ▶ allgemeine Formel:

$$\chi^{YX} = \frac{\delta Y}{\delta X} \quad \text{bzw.} \quad \delta Y = \chi^{YX} \delta X$$

- ▶ Einwirkung einer externen Größe X (Ursache) \mapsto Änderung der Materialeigenschaft Y (Wirkung)
 - ▶ häufig linearer Zusammenhang (besonders bei kleiner, langsamer Änderung)
 - ▶ z.B. Spannung – Dehnung: Hook'sches Gesetz
- ▶ $\chi^{X,Y}$
 - ▶ Material'konstante' für X/Y
 - ▶ je nach $X/Y \mapsto$ unterschiedliche Namen
 - ▶ X/Y richtungsabhängig (z.B. Vektoren) $\mapsto \chi$ höherer Tensor
 - ▶ zusätzlich frequenzabhängig

Polarisation: tabellarische Übersicht

| $X \Rightarrow$ $\Downarrow Y$ | Temperatur T [K] | elektrisches Feld E_i [V/m] | Magnetfeld H_i [Vs/m ²] | mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ |
|---|--|---|--|---|
| Entropie S [J/m ² s] | Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$ | elektrokalarischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$ | magnetokalarischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$ | $\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$ |
| elektrische Polarisation P_k [Asm ²] | pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$ | elektrische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$ | magnetoel. Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$ | piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ |
| Magnetisierung M_k [A/m] | pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$ | elektromagnetischer Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$ | magnetische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$ | piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ |
| mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$ | thermische Ausdehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ | reziproker piezoelektr. Effekt (Elektrostriktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ | reziproker piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ | Spannungstensor $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ |
| | thermischer Verzerrungstensor | piezoelektrische Moduln | piezomagnetische Moduln | elastische/ Elastizitätsmoduln |

Zusammenfassung tabellarische Übersicht

Diagonalelemente:

- ▶ direkte Eigenschaftsänderungen
- ▶ Linearität \mapsto einfacher 'Normalfall' der Physik
- ▶ Abweichungen von der Linearität \mapsto Ferroische Eigenschaften \Rightarrow

Nebendiagonalen:

- ▶ zunächst 'unerwartete' Sekundäreffekte
- ▶ für Anwendungen interessant
- ▶ Umwandlung von Energien, z. B.
 - ▶ pyroelektrischer Effekt: $T \Rightarrow$ elektrische Spannung
 - ▶ piezoelektrischer Effekt: E -Feld \Rightarrow mechanische Deformation

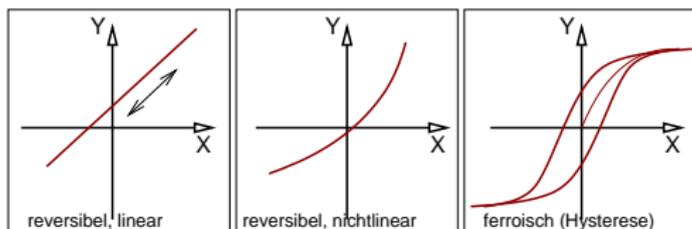
Zusammenfassung tabellarische Übersicht

Diagonalelemente:

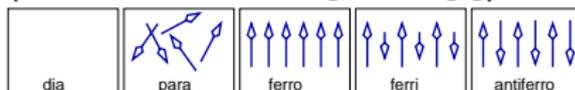
- ▶ direkte Eigenschaftsänderungen
- ▶ Linearität \mapsto einfacher 'Normalfall' der Physik
- ▶ Abweichungen von der Linearität \mapsto Ferroische Eigenschaften \Rightarrow

Nebendiagonalen:

- ▶ zunächst 'unerwartete' Sekundäreffekte
- ▶ für Anwendungen interessant
- ▶ Umwandlung von Energien, z. B.
 - ▶ pyroelektrischer Effekt: $T \Rightarrow$ elektrische Spannung
 - ▶ piezoelektrischer Effekt: E -Feld \Rightarrow mechanische Deformation

Abweichungen von der Linearität \mapsto Ferroische Eigenschaften

- ▶ praktisch interessant vor allem für Hauptdiagonale ('direkte' Effekte)
- ▶ nur für Spalten 2-4 (beide Größen richtungsabhängig)



- ▶ jeweils für elektrische, magnetische und mechanische Felder
 - ▶ **dia**: keine Polarisation möglich (H/M : diamagnetische Stoffe wie NaCl)
 - ▶ **para**: Polarisation möglich, aber nicht vorhanden
 - ▶ ...-elektrisch: alle Dipole statistisch verteilt
 - ▶ ...-magnetisch: alle Spins (Ionen) statistisch verteilt
 - ▶ Hochtemperaturform-Formen ($> T_{C,N}$) aller weiteren Ausrichtungen \downarrow
 - ▶ **ferro**: Polarisation vorhanden, umkehrbar, mit Hysterese
 - ▶ **antiferro**: durch Kopplung der Polarisationen gegenseitige Ausrichtung
 - ▶ keine resultierende Gesamtpolarisation, keine Hysterese
 - ▶ **ferri**: gegenseitige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Polarisation

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

- Allgemeines, Physikalische Prinzipien

- Ferro-Elektrika

- Antiferro-Elektrika

- Ferri-Elektrika

- Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

- Piezoelektrika

- Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Dielektrika: Generelles

- ▶ Festkörper erfährt eine elektrische Polarisierung
(2. Spalte der tabellarischen Übersicht zu Polarisierungseffekten)
- ▶ direkt: durch E -Feld \mapsto einfache Suszeptibilität + ferroische Effekte (2/2)
- ▶ indirekt: bei T -Änderung \mapsto pyroelektrischer Effekt (1/2)
- ▶ indirekt: bei mechanischer Spannung \mapsto piezoelektrischer Effekt (4/2)

Bedingung für alle Dielektrika

- ▶ kein Ladungstransport
- ▶ elektrischer Isolator, keine Ionen- oder e^- -Leiter

Dielektrika: Generelles

- ▶ Festkörper erfährt eine elektrische Polarisierung
(2. Spalte der tabellarischen Übersicht zu Polarisierungseffekten)
- ▶ direkt: durch E -Feld \mapsto einfache Suszeptibilität + ferroische Effekte (2/2)
- ▶ indirekt: bei T -Änderung \mapsto pyroelektrischer Effekt (1/2)
- ▶ indirekt: bei mechanischer Spannung \mapsto piezoelektrischer Effekt (4/2)

Bedingung für alle Dielektrika

- ▶ kein Ladungstransport
 - ▶ elektrischer Isolator, keine Ionen- oder e^- -Leiter
-
- ▶ generelle Bezeichnung der Materialklasse: Dielektrika
 - ▶ besondere Dielektrika mit weiteren Eigenschaften
 - ▶ Ferro/Ferri-Elektrika: Nichtlinearitäten der Polarisierung im E -Feld (ferroische Eigenschaften, Diagonale)
 - ▶ Piezo/Pyro-Elektrika: elektrische Polarisierung nicht durch E -Feld verursacht (indirekte Effekte, Nichtdiagonale)

Dielektrika: Generelles

- ▶ Festkörper erfährt eine elektrische Polarisierung
(2. Spalte der tabellarischen Übersicht zu Polarisierungseffekten)
- ▶ direkt: durch E -Feld \mapsto einfache Suszeptibilität + ferroische Effekte (2/2)
- ▶ indirekt: bei T -Änderung \mapsto pyroelektrischer Effekt (1/2)
- ▶ indirekt: bei mechanischer Spannung \mapsto piezoelektrischer Effekt (4/2)

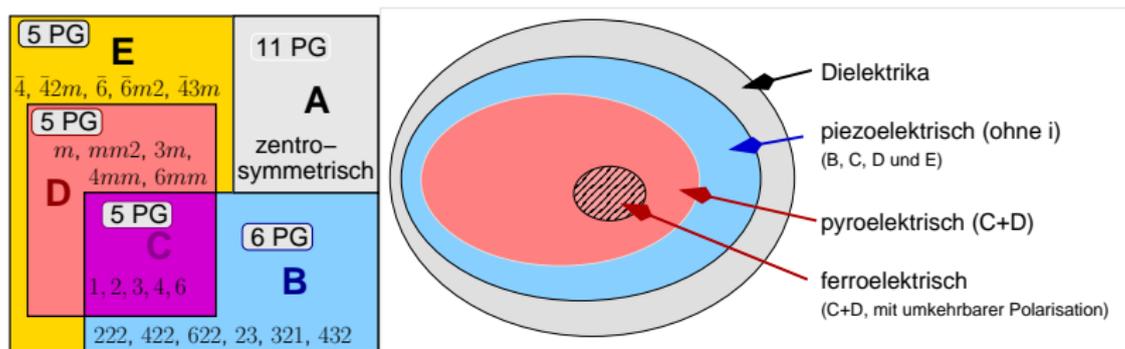
Bedingung für alle Dielektrika

- ▶ kein Ladungstransport
 - ▶ elektrischer Isolator, keine Ionen- oder e^- -Leiter
-
- ▶ generelle Bezeichnung der Materialklasse: **Dielektrika**
 - ▶ besondere Dielektrika mit weiteren Eigenschaften
 - ▶ **Ferro/Ferri-Elektrika**: Nichtlinearitäten der Polarisierung im E -Feld
(ferroische Eigenschaften, Diagonale)
 - ▶ **Piezo/Pyro-Elektrika**: elektrische Polarisierung nicht durch E -Feld verursacht
(indirekte Effekte, Nichtdiagonale)

Polarisation: tabellarische Übersicht

| $X \Rightarrow$ $\Downarrow Y$ | Temperatur T [K] | elektrisches Feld E_i [V/m] | Magnetfeld H_i [Vs/m ²] | mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ |
|---|--|---|--|---|
| Entropie S [J/m ² s] | Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$ | elektrokaloischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$ | magnetokalorischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$ | $\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$ |
| elektrische Polarisation P_k [Asm ²] | pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$ | elektrische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$ | magnetoelktr. Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$ | piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezoelektrische Moduln |
| Magnetisierung M_k [A/m] | pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$ | elektromagnetischer Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$ | magnetische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$ | piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Moduln |
| mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$ | thermische Ausdehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ | reziproker piezoelektr. Effekt (Elektrostriktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ | reziproker piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ | Spannungstensor $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ elastische/ Elastizitätsmoduln |
| | thermischer Verzerrungstensor | piezoelektrische Moduln | piezomagnetische Moduln | |

Kristallographische Voraussetzungen für besondere Dielektrika



- ▶ **Piezoelektrika**
 - ▶ 20 Kristallklassen (B+C+D+E) ohne i ($\bar{1}$), nicht 432
- ▶ **Pyroelektrika**
 - ▶ Untergruppe von Piezoelektrika
 - ▶ 10 Kristallklassen mit 'polarer' Achse¹ (C+D)
- ▶ **Ferroelektrika**
 - ▶ Pyroelektrika (C+D) mit umkehrbarer Polarisation
- ▶ **Fazit:**
 - ▶ einige Pyroelektrika sind ferroelektrisch
 - ▶ alle Ferroelektrika sind auch pyro- und piezoelektrisch

¹ Drehachsen, die durch keine Symmetrieeoperation (2,m) in die Gegenrichtung überführt werden

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Physikalisches Prinzip: Makroskopisch

- ▶ elektrische Potentialdifferenz (E -Feld) bewirkt Polarisation P im Material (!! keine elektronische/Ionen-Leitfähigkeit, Richtwert: $\rho < 10^{11} \Omega \text{ cm}$)
- ▶ P ist proportional zu E :

$$P = \chi_e \epsilon_0 E$$

- ▶ ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$)
- ▶ χ_e : dielektrische Suszeptibilität
- ▶ $\chi_e = \epsilon_r - 1$ teilt die Polarisation in einen Vakuum- und einen Materialanteil

$$P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = \underbrace{\epsilon_r \epsilon_0 E}_D - \epsilon_0 E$$

- ▶ ϵ_r : Dielektrizitätszahl, Permittivitätszahl (dimensionslos)
- ▶ D : dielektrische Verschiebung

Physikalisches Prinzip: Mikroskopisch

- ausschliesslich **induzierte Dipole**:

- ▶ äußeres Feld \vec{E} induziert Dipolmomente \vec{p} im Material
- ▶ Gesamtpolarisation = Summe aller induzierten Dipolmomente

$$\vec{P} = \sum_i N_i \vec{p}_i$$

- ▶ die \vec{p}_i hängen von der Polarisierbarkeit α und dem lokalen \vec{E} -Feld ab

$$\vec{p}_i = \alpha_{i,k} \vec{E}_{i, \text{lokal}}$$

- ▶ Bezug zwischen den lokalen Polarisierbarkeiten α_i und der makroskopischen Dielektrizitätszahl $\epsilon_r \mapsto$ **Clausius-Mosotti-Gleichung**

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M_m}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}$$

(P_m : molare Polarisation)

Physikalisches Prinzip: Mikroskopisch

- ausschliesslich **induzierte Dipole:**

- ▶ äußeres Feld \vec{E} induziert Dipolmomente \vec{p} im Material
- ▶ Gesamtpolarisation = Summe aller induzierten Dipolmomente

$$\vec{P} = \sum_i N_i \vec{p}_i$$

- ▶ die \vec{p}_i hängen von der Polarisierbarkeit α und dem lokalen \vec{E} -Feld ab

$$\vec{p}_i = \alpha_{i,k} \vec{E}_{i, \text{lokal}}$$

- ▶ Bezug zwischen den lokalen Polarisierbarkeiten α_i und der makroskopischen Dielektrizitätszahl $\epsilon_r \mapsto$ **Clausius-Mosotti-Gleichung**

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M_m}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}$$

(P_m : molare Polarisation)

- **zusätzlich permanente Dipole:**

- ▶ mit permanenten Dipolen (mit Dipolmoment μ) \mapsto allgemeinere **Debye-Gleichung**

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Physikalisches Prinzip: Mikroskopisch

- ausschliesslich **induzierte Dipole**:

- ▶ äußeres Feld \vec{E} induziert Dipolmomente \vec{p} im Material
- ▶ Gesamtpolarisation = Summe aller induzierten Dipolmomente

$$\vec{P} = \sum_i N_i \vec{p}_i$$

- ▶ die \vec{p}_i hängen von der Polarisierbarkeit α und dem lokalen \vec{E} -Feld ab

$$\vec{p}_i = \alpha_{i,k} \vec{E}_{i, \text{lokal}}$$

- ▶ Bezug zwischen den lokalen Polarisierbarkeiten α_i und der makroskopischen Dielektrizitätszahl $\epsilon_r \mapsto$ **Clausius-Mosotti-Gleichung**

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M_m}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}$$

(P_m : molare Polarisation)

- **zusätzlich permanente Dipole**:

- ▶ mit permanenten Dipolen (mit Dipolmoment μ) \mapsto allgemeinere **Debye-Gleichung**

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Mikroskopische Prozesse

je nach Substanz besteht α aus verschiedenen Anteilen:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s$$

α_e : elektronische Polarisierbarkeit

- ▶ Verschiebung e^- -Wolke gegen positive Atomkerne
- ▶ bei allen Materialien vorhanden

α_i : Ionenpolarisierbarkeit (Verschiebungsgruppe)

- ▶ Verschiebung von Anionen und Kationen gegeneinander
- ▶ Hauptanteil bei Ionenkristallen

α_d : Dipolpolarisierbarkeit (Ordnungs/Unordnung-Gruppe)

- ▶ bei Stoffen mit permanenten elektrischen Dipolen (H_2O , HCl , $NaNO_2$)
- ▶ Ausrichtung der Dipole im Feld
- ▶ starke T -Abhängigkeit, in Festkörpern häufig eingefroren

α_s : Raumladungspolarisierbarkeit

- ▶ bei nicht perfekten Dielektrika
- ▶ z.B. Wanderung von Fehlstellen in Defekt-Ionenkristallen
- ▶ kein dielektrischer Effekt, sondern Ionenleitung (Transport)

meist gilt: $\alpha_s \gg \alpha_d \gg \alpha_i \gg \alpha_e$

Frequenzabhängigkeit

je nach Substanz besteht α aus verschiedenen Anteilen:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_j + \alpha_d + \alpha_s$$

α_e : elektronische Polarisation

α_j : Ionenpolarisierbarkeit (Verschiebungsgruppe)

α_d : Dipolpolarisierbarkeit (Ordnungs/Unordnung-Gruppe)

α_s : Raumladungspolarisierbarkeit

meist gilt: $\alpha_s \gg \alpha_d \gg \alpha_j \gg \alpha_e$

- ▶ **Frequenzen**, bei denen diese Effekte enden (d.h. die Umkehrung der Polarisation nicht mehr folgen kann)
 - α_e : bis 10^{15} Hz
 - α_j : bis 10^{12} Hz (Ionenverschiebung)
 - α_d : bis 10^9 Hz (Mikrowellenfrequenzen: Dipol)
 - α_s : bis 10^6 Hz (Radiofrequenzen: Defekte)
 - ▶ alle können bis 10^3 Hz folgen (Hörfrequenz)
- ▶ ! wegen Frequenzabhängigkeit $\mapsto \alpha =$ komplexe Grösse + 3×3 -Tensor

Materialien, Dielektrizitätszahlen ϵ_r typischer Materialien

- ▶ verschiedenste Materialien, je nach Anwendungsbereich (s.u.)
- ▶ häufig Ferroelektrika, die als einfache Dielektrika verwendet werden
- ▶ z.B. BaTiO_3 usw. s. unten
- ▶ typische Werte für ϵ_r :

| Verbindung/Material | ϵ_r | Verbindung/Material | ϵ_r |
|--------------------------------|--------------|--|--------------|
| MgO | 9.6 | MgTiO ₃ | 20 |
| Mullit | 6.5 | CaTiO ₃ | 160 |
| Al ₂ O ₃ | 10 | SrTiO ₃ | 320 |
| Teflon | 2.1 | BaTiO ₃ | 1000-2000 |
| PVC | 4.6 | Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT) | 10 000 |
| H ₂ O | 81 | Pb(Mg _{0.3} Nb _{0.7})O ₃ | 18 000 |

Anwendungen einfacher Dielektrika

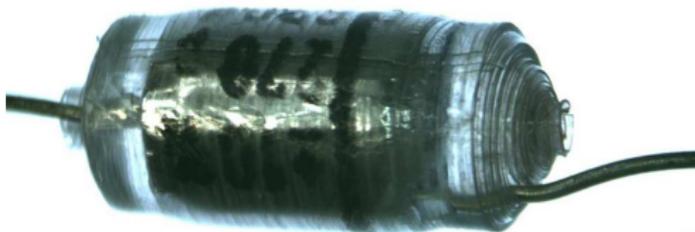
- ▶ Speicherung von Ladung (Q [C]) bei Anlegen einer Spannung (U [V]) in einem Kondensator

$$Q = CU$$

- ▶ für die Kapazität C (in $[F = \frac{C}{V}]$) (Fähigkeit zur Ladungsspeicherung):

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

- ▶ A : Fläche der Kondensatorplatten
- ▶ d : Abstand der Kondensatorplatten
- ▶ ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($= 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$)
- ▶ d.h. für hohe Kapazität eines Kondensators ...
 - ▶ ... große Fläche $A \mapsto$ Folienkondensatoren usw.
 - ▶ ... geringer Elektrodenabstand d

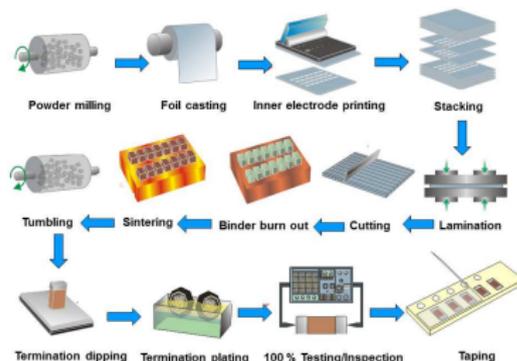
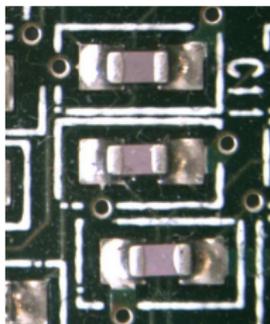


Anwendungen einfacher Dielektrika

- ▶ d.h. für hohe Kapazität eines Kondensators ...
 - ▶ ... große Fläche A
 - ▶ ... geringer Elektrodenabstand d
 - ▶ ... Füllung aus Material mit hohem ϵ_r
- ▶ Werte für ϵ_r
 - ▶ Luft: ~ 1
 - ▶ gewöhnliche Salze: 5-10
 - ▶ ferroelektrische Materialien: 10^3 bis 10^4 (s.o.)



Bauarten und Herstellung I: Keramische Vielschicht-Kondensatoren (MLCC)

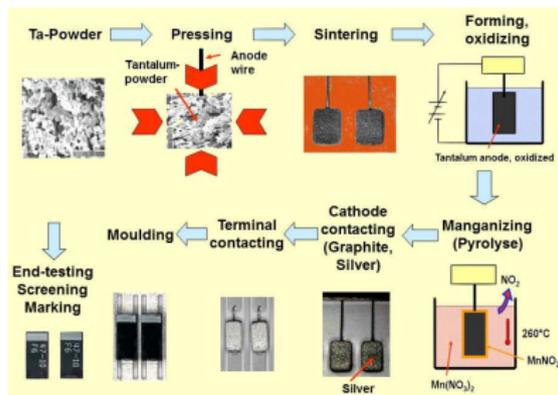


▶ Herstellungsprozess

- ▶ Keramikbrei: z.B. aus BaTiO_3 ($\epsilon = 2000-6000$) + org. Bindemittel
- ▶ Folien mit $d = 0.01$ mm (weich wie dünnes Tuch)
- ▶ Trocknen auf Band; Zerschneiden in Blätter (etwa 20×20 cm)
- ▶ auf jedem Blatt mehrere 1000 Elektroden aufbringen (Siebdruck) (z.B. Pd-Präparat : 70 % Metall, 30 % Organik)
- ▶ je 30 bis 60 Blätter Pressen und Schneiden
- ▶ Brennen $T = 1000 - 1400^\circ\text{C}$ (Zersetzung des org. Bindemittels)
- ▶ **Endprodukt:** 0.5 mm - 1 cm groß; $A = 100 \text{ cm}^2/\text{cm}^3 \mapsto A$ und ϵ groß !

Bauarten und Herstellung II: Elektrolyt-Kondensatoren (Elko)

- ▶ eher schlechtes Dielektrikum (z.B. Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5)
- ▶ aber sehr dünn (A ca. $10\times$ größer als bei MLCs)
- ▶ **Herstellung**¹:



- ▶ Anode: Klotz aus verpresstem Ta-Pulver
- ▶ direkt oxidieren \mapsto 0.1 bis 0.2 μm dicke Schicht (Ta_2O_5 durch anodische Oxidation zu unregelmäßig)
- ▶ 2. Elektrode = MnO_2
 - ▶ aus MnNO_3 bei ca. 300°C
 - ▶ elektrisch leitend
 - ▶ Selbstheilung bei Durchschlag \mapsto Erhitzen \mapsto Reaktion

$$\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$$
 - ▶ O_2 oxidiert Ta wieder

- ▶ **Nachteil**: Kondensatoren nur in eine Polungsrichtung verwendbar (= die der Anodisierung, d.h. \oplus auf Ta-Oxid, \ominus auf MnO_2 -Seite)

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

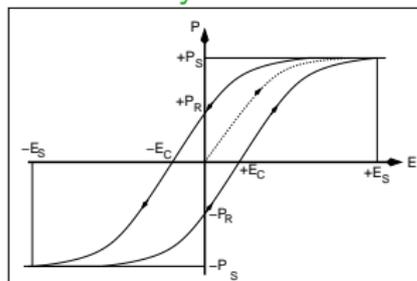
Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

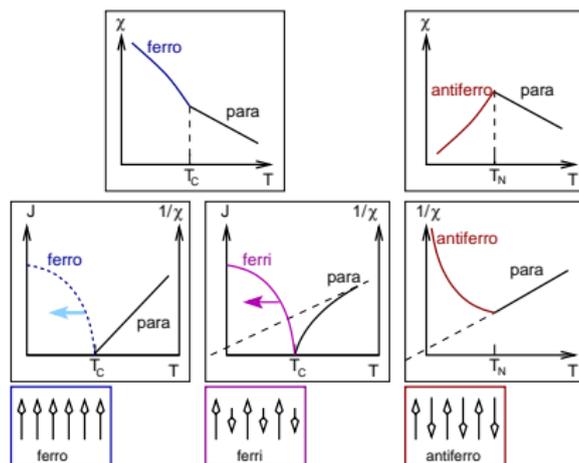
Allgemeines, Physikalisches Prinzip der Ferroelektrizität

- ▶ gegenüber normalen Dielektrika \mapsto **Hysterese** der Polarisierbarkeit



- ▶ ohne E -Feld bleibt remanente Polarisierbarkeit P_R
- ▶ maximale Polarisation: Sättigungspolarisation: P_S
- ▶ zum Löschen: Koerzitiv-Feld E_C
- ▶ mikroskopische Vorgänge
 - ▶ ohne Feld
 - ▶ Dipole innerhalb einer Domäne (ca. 10-100 Å) ausgerichtet
 - ▶ insgesamt Kompensation der Dipolmomente
 - ▶ beim Anlegen des E -Feldes \mapsto Netto-Polarisation durch 3 Prozesse
 1. Umkippen der Dipole innerhalb bestimmter Domänen
 2. Vergrößerung der Polarisierbarkeit innerhalb bestimmter Domänen
 3. Verschiebung der Domänengrenzen
- ▶ Materialien alle mit großem ϵ (Verwendung s.o.)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrizität: T -Abhängigkeit



▶ ferro und ferri

- ▶ T_C : ferroelektrische Curie-Temperatur
- ▶ $< T_C$: χ fällt mit steigender Temperatur \mapsto Unordnung durch thermische Bewegung
- ▶ $> T_C$: paraelektrisch $\mapsto \epsilon$ fällt mit steigender Temperatur nach dem Curie-Weiss-Gesetz $\epsilon_{para} = \frac{C}{T - T_C}$

▶ antiferro

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

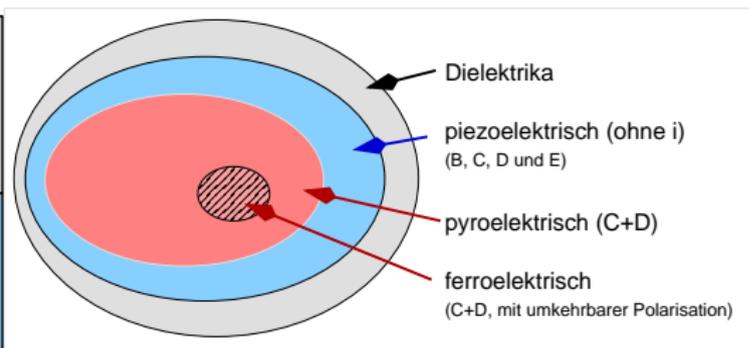
Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Ferroelektrische Materialien (Wdh.)

- ▶ Kristallklassen C+D (polare Achse)
- ▶ zusätzlich: umkehrbare Polarisation

| | |
|---|---|
| 5 PG E $\bar{4}, \bar{4}2m, \bar{6}, \bar{6}m2, \bar{4}3m$ | 11 PG A zentro-symmetrisch |
| 5 PG D $m, mm2, 3m, 4mm, 6mm$ | 6 PG B |
| 5 PG C 1, 2, 3, 4, 6 | 222, 422, 622, 23, 321, 432 |



Übersicht ferroelektrische Materialien

| Verbindung | T_c [°C] | ferro- | antiferro- | ferri- |
|--|------------|--------|------------|--------|
| NaNO ₂ | 164 | x | | |
| KH ₂ PO ₄ (KDP) | -150 | x | | |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP) | -125 | | x | |
| BaTiO ₃ | 120 | x | | |
| KNbO ₃ | 434 | x | | |
| NaNbO ₃ | 638 | | x | |
| LiNbO ₃ | 1210 | x | | |
| PbZrO ₃ | 233 | | x | |
| Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT) | - | x | (x) | |
| Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ | 675 | | | x |
| Gd ₂ (MoO ₄) ₃ (GMO) | 159 | x | | |

- ▶ 2 Arten ferroelektrischer Kristalle (nach Ursache der umkehrbaren P)
 - ① Ordnungs-Unordnungs-Gruppe
 - ② Verschiebungsgruppe

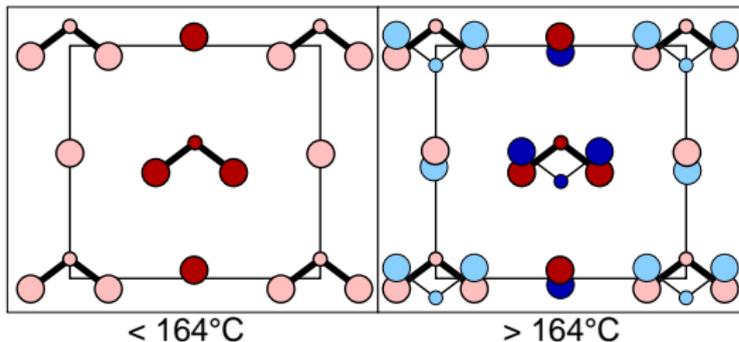
Übersicht ferroelektrische Materialien

| Verbindung | T_c [°C] | ferro- | antiferro- | ferri- |
|--|------------|--------|------------|--------|
| NaNO ₂ | 164 | x | | |
| KH ₂ PO ₄ (KDP) | -150 | x | | |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP) | -125 | | x | |
| BaTiO ₃ | 120 | x | | |
| KNbO ₃ | 434 | x | | |
| NaNbO ₃ | 638 | | x | |
| LiNbO ₃ | 1210 | x | | |
| PbZrO ₃ | 233 | | x | |
| Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT) | - | x | (x) | |
| Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ | 675 | | | x |
| Gd ₂ (MoO ₄) ₃ (GMO) | 159 | x | | |

- ▶ 2 Arten ferroelektrischer Kristalle (nach Ursache der umkehrbaren P)
 - ① Ordnungs-Unordnungs-Gruppe
 - ② Verschiebungsgruppe

① Ordnungs-Unordnungs-Gruppe

- ▶ Festkörper mit permanenten Dipolen
- ▶ z.B. komplexe Anionen, die unterschiedliche Orientierung einnehmen können
- ▶ $> T_c \mapsto$ statistische Verteilung der Dipole
- ▶ Beispiel: NaNO_2
 - ▶ RG $Imm2$; PG $mm2$ (Kristallklassen D)
 - ▶ ferroelektrische Polarisation umkehrbar



- ▶ Polarisation nur in eine kristallographische Richtung möglich \mapsto Einkristalle !

② Verschiebungsgruppe

- ▶ Dipolorientierung durch Verschiebung einzelner Ionen
- ▶ leicht verschiebbare Kationen/Anionen (ca. 10 pm)
- ▶ meist Ionen in Oktaedern, die verzerrt-oktaedrisches Ligandenfeld ausbilden
- ▶ $> T_c \mapsto$ Ionen im zeitlichen Mittel im Oktaeder-Zentrum
- ▶ **typische Strukturmerkmale**
 - ▶ Oxide mit MO_6 -Oktaedern, bei denen M etwas zu klein für die Oktaederlücke ist und verschoben werden kann
z.B. $BaTiO_3$ (RG: $P4mm$)
(nicht $CaTiO_3$, da kleinere Ca^{2+} kleinere OL bewirkt)
 - ▶ Materialien mit asymmetrischen 'Lone-Pair'-Kationen
z.B. Pb^{2+} , Bi^{3+}
 - ▶ Kationen mit speziellen d -Elektronenkonfigurationen (Oktaederverzerrung)
z.B. Nb^{4+}

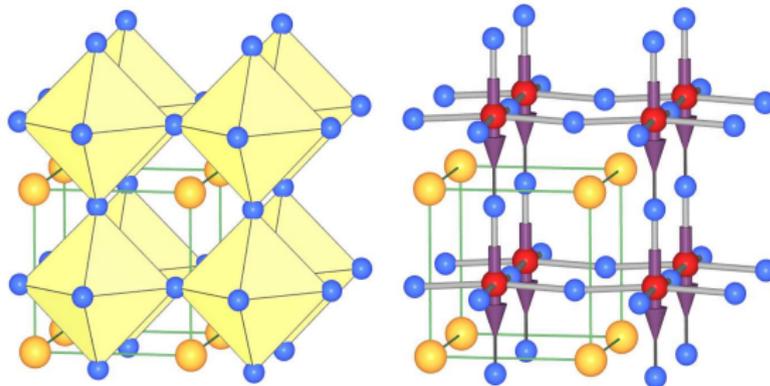
② Verschiebungsgruppe

- ▶ Dipolumorientierung durch Verschiebung einzelner Metall-Kationen

Beispiele:

1. BaTiO₃

- ▶ tetragonal verzerter Perowskit-Typ
- ▶ RG $P4mm$, PG $4mm$ (Kristallklassen D)



- ▶ im ferroelektrischen Zustand: ($< T_c = 120 \text{ }^\circ\text{C}$) \mapsto Ti⁴⁺ ca. 10 pm ausgelenkt
- ▶ Polarisation in alle 3 Raumrichtungen möglich \mapsto Pulver/Keramik ausreichend

② Verschiebungsgruppe

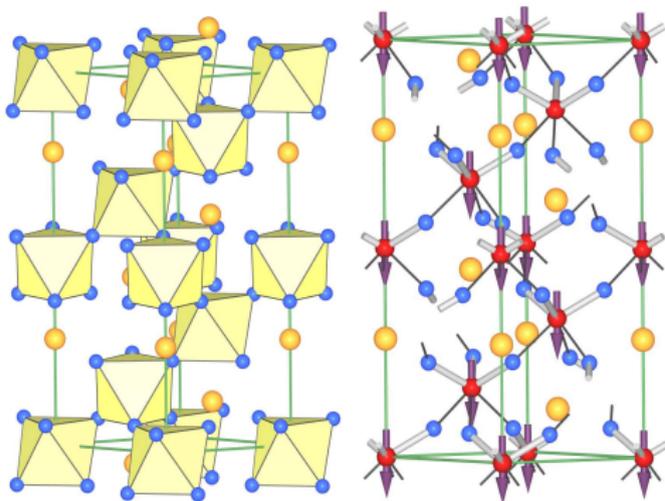
- ▶ Dipolorientierung durch Verschiebung einzelner Metall-Kationen

Beispiele:

1. BaTiO_3

2. LiNbO_3

- ▶ trigonal, RG $R3m$, PG $3m$ (Kristallklassen D)



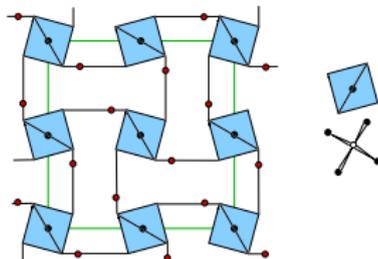
② Verschiebungsgruppe

- ▶ Dipolorientierung durch Verschiebung von Protonen

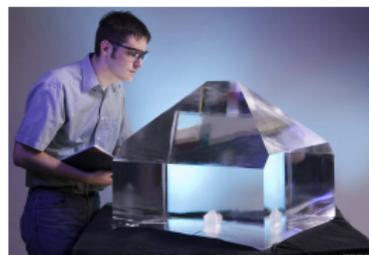
Beispiele:

3. KH_2PO_4 (KDP) •

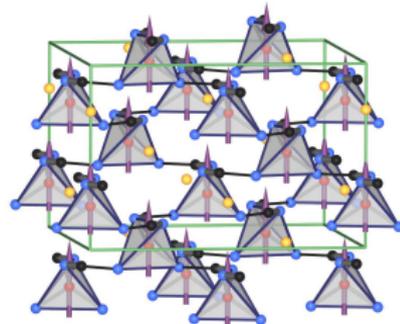
- ▶ RG $Fdd2$, PG $mm2$ (Kristallklassen D)
- ▶ über H-Brücken kondensierte Tetraeder
- ▶ H^+ -Verschiebung ändert Polarisation der H_2PO_4^- -Tetraeder



- ▶ Polarisation nur in eine Richtung \mapsto Einkristalle erforderlich \mapsto
- ▶ hydrothermale Züchtung an Keimkristall



KDP-Kristall¹



¹U.S. Department of Energy

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

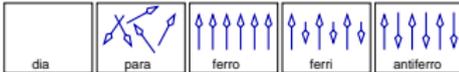
Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Antiferroelektrika

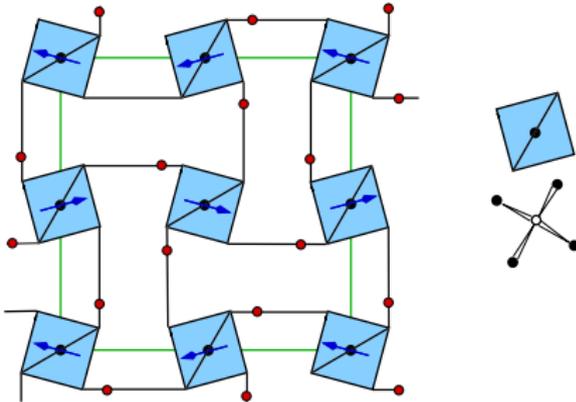
- ▶ ähnlich Ferroelektrika, aber Dipole alternierend orientiert



- ▶ spontane Polarisation über den ganzen Kristall = 0
- ▶ keine Hysterese
- ▶ Beispiele:

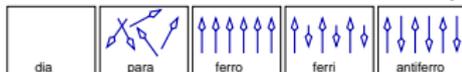
1. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)

- ▶ im Vergleich zu KH_2PO_4 (KDP) andere Positionen der H-Atome



Antiferroelektrika

- ▶ ähnlich Ferroelektrika, aber Dipole alternierend orientiert

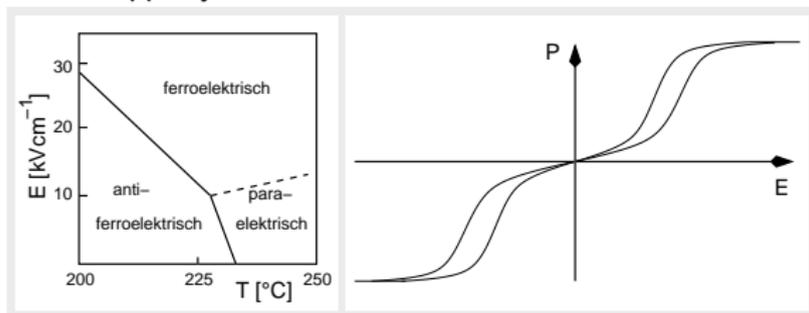


- ▶ spontane Polarisation über den ganzen Kristall = 0
- ▶ keine Hysterese
- ▶ Beispiele:

1. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)

2. PbZrO_3

- ▶ je nach angelegtem Feld ferro- oder antiferroelektrisch
- ▶ dadurch Doppelhysterese



Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

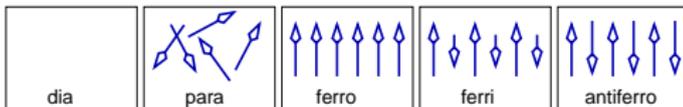
Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Ferrielektrika

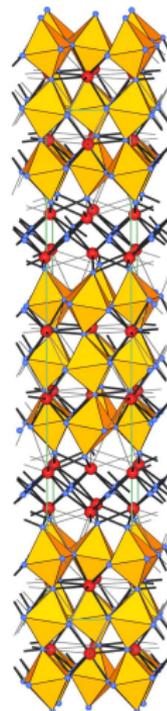
- ▶ eine Richtung ferroelektrisch, eine andere antiferroelektrisch



- ▶ Verwendung wie Ferroelektrika

- ▶ Beispiele:

1. Li-Ammonium-Tartrat: $\text{LiNH}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$
2. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Aurivillius¹-Phasen) →
 - ▶ allgemein: $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$
 - ▶ stark verkippte $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder in Perowskit-Blöcken
 - ▶ dazwischen $[\text{OBi}_4]$ -Tetraeder
 - ▶ unsymmetrische Bi^{3+} -Koordination durch LP-Einfluss



¹ B. Aurivillius, Ark. Kemi., 463 (1949)

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Anwendungen von Ferroelektrika etc.

- ▶ wegen hohem $\epsilon \mapsto$ **Füllmaterial in Kondensatoren** (s.o.)
- ▶ \Downarrow Anwendung, die nicht nur hohes ϵ ausnutzen
- ▶ **PTC-Thermistoren**
 - ▶ Ausnutzung des positiven thermischen Koeffizienten (positive thermal coefficient, PTC)
 - ▶ nahe $T_c \mapsto$ sehr starker Anstieg des elektrischen Widerstands
 - ▶ nur bei Pulvern, Korngrenzeneffekt, verursacht durch Phasenumwandlung tetragonal \leftrightarrow kubisch
 - ▶ **Materialien:** BaTiO₃, PbTiO₃, PZT (chem. Substitutionen zur Optimierung der Temperaturbereiche)
 - ▶ **Anwendungen:** Grenztemperatursensoren, selbstregelnde Heizelemente, Überlastschutz
 - ▶ **Bauformen:** Pillen, Wabenstrukturen (Heizelemente)
- ▶ **elektrooptische Schalter/NLO¹-Anwendungen**
 - ▶ **Prinzip:** Änderung des Brechungsindex ($n^2 = \epsilon$) durch elektrisches Feld
 - ▶ **Effekte/Anwendungen:** Frequenzverdopplung (SHG²), Summenfrequenzerzeugung (SFG), Kerr-Effekt, Vier-Wellen-Mischung etc.
 - ▶ **Materialien:** LiNbO₃, KDP, ADP

¹'nicht-linear-optisch'; ²'second-harmonic generation'

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Polarisation: tabellarische Übersicht

| $X \Rightarrow$ $\Downarrow Y$ | Temperatur T [K] | elektrisches Feld E_i [V/m] | Magnetfeld H_i [Vs/m ²] | mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ |
|---|--|---|--|---|
| Entropie S [J/m ² s] | Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$ | elektrokaloischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$ | magnetokaloischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$ | $\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$ |
| elektrische Polarisation P_k [Asm ²] | pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$ | elektrische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$ | magnetoelktr. Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$ | piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ |
| Magnetisierung M_k [A/m] | pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$ | elektromagnetischer Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$ | magnetische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$ | piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ |
| mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$ | thermische Ausdehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ | reziproker piezoelektr. Effekt (Elektrostriktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ | reziproker piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ | Spannungstensor $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ |
| | thermischer Verzerrungstensor | piezoelektrische Moduln | piezomagnetische Moduln | elastische/ Elastizitätsmoduln |

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

 Allgemeines, Physikalische Prinzipien

 Ferro-Elektrika

 Antiferro-Elektrika

 Ferri-Elektrika

 Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

 Piezoelektrika

 Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Piezoelektrika: Physikalisches Prinzip

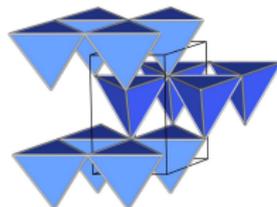
- ▶ **Effekt:** bei mechanischem Druck \mapsto elektrisch Polarisation (Ladung auf Kristallflächen)
- ▶ Umkehr-Effekt: Anlegen eines E -Feld \mapsto Dehnung (Elektrostriktion)
- ▶ i.A. linearer Zusammenhang:

$$P_k = \chi_{i,j,k} \sigma_{i,j}$$

- ▶ $\chi_{i,j,k}$ = piezoelektrische Koeffizient (Moduln)
- ▶ verschiedene Substanzklassen, nach Ursache des Ladungsaufbaus:
 1. Kompression
 2. Torsion
 3. hydrostatischer Druck
- ▶ kristallographische Voraussetzung: Kristallklassen ohne i , nicht 432 (20 Punktgruppen/Kristallklassen: B+C+D+E)

Materialien

- ▶ Strukturen:
 - ▶ meist Tetraeder als Bauelemente, da umkehrbar nicht erforderlich/erwünscht
 - ▶ starker Effekt, wenn alle Tetraeder in eine Richtung weisen
 - ▶ Beispiele:
1. ZnO (Wurtzit-Typ)
 - ▶ hexagonal, RG: $P6_3mc$, PG: $6mm$
 - ▶ auch pyro-, aber nicht ferro-elektrisch



2. SiO_2 (α -Quarz)
3. für Anwendung auch Substanzen, die zusätzlich ferroelektrisch sind
 - ▶ BaTiO_3
 - ▶ PZT (Bleizirkonat-Titanat) $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
größter piezoelektrischer Effekt bei $x = 0.5$

α -Quarz: Struktur und Synthese

► Struktur ●

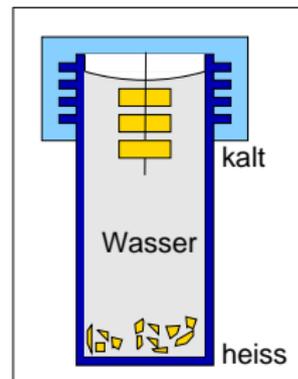
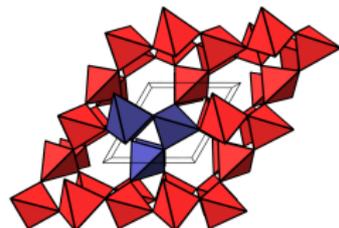
- ▶ RG $P3_121$; PG 321 (Gruppe B)

► Hydrothermal-Synthesen

- ▶ Lösungskristallisation mit H_2O bei hohem T u. p
- ▶ Autoklaven: Füllungsgrad und T bestimmen p
- ▶ für Oxide, die sich bei diesen Bedingungen in Wasser lösen
- ✓ auch metastabile Phasen möglich
- ✓ Wachstum schneller als bei Flux-Züchtung

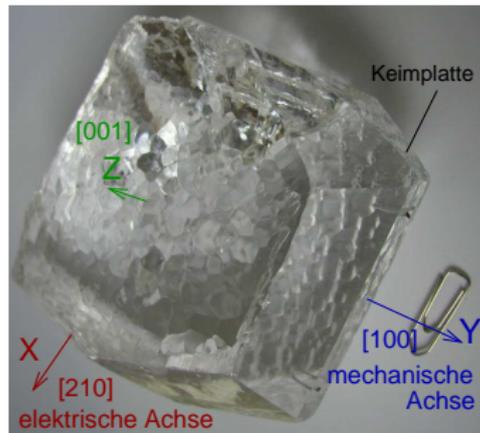
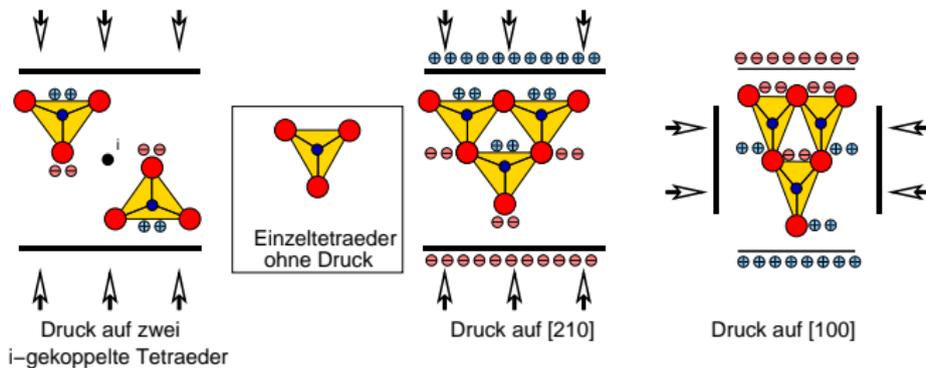
► Synthese von α -Quarz

- ▶ Verfahren von G. Spezia (1905)* bis heute unverändert im Einsatz
- ▶ 0.5 M NaOH; Füllungsgrad 80-85 %; $p = 2000$ at
- ▶ Auflösen bei 400 °C
- ▶ Abscheidung bei 360 °C an parallel (001) geschnittenen Keimplatten
 - ▶ (001) wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig'



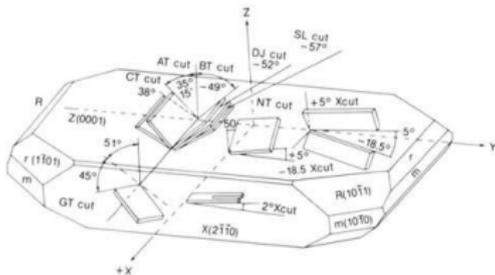
* G. Spezia, Atti. R. Accad. Sci. Torino **40**, 254 (1905).

Quarz: Eigenschaften und Anwendung



Tensor und Verwendung

- ▶ 'Piezoelektrische Moduln' d_{ijk}
(symmetrischer Tensor 3. Stufe)
- ▶ für Quarz:
 - ▶ von den 18 unabhängigen Moduln bleiben wegen hoher Symmetrie nur:
 - ▶ $d_{111} = 2.91 \cdot 10^{-12} \text{ As/N}$
 - ▶ $d_{123} = -0.727 \cdot 10^{-12} \text{ As/N}$



Anwendungen

- ▶ Mikrophone
- ▶ Lautsprecher
- ▶ Zigarettenanzünder
- ▶ Frequenzgeber (Uhren, Rechner)
- ▶ Aktuatoren
- ▶ ...



verschiedenen Schnitte bei Quarzen¹

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Pyroelektrika: Physikalisches Prinzip, Materialien, Anwendungen

▶ Prinzip

- ▶ spontane elektrische Polarisation bei gleichmäßiger Erwärmung
- ▶ auf Gegenflächen \perp zur polaren Achse entgegengesetzte Ladungen
- ▶ im Unterschied zur Ferroelektrizität nicht umkehrbar

▶ kristallographische Voraussetzungen

- ▶ Punktgruppen C + D
(d.h. wie Ferroelektrika, aber Polarisation muss nicht umkehrbar sein)

▶ linearer Effekt: $P \propto T$

▶ wegen Belegung der geladenen Flächen des Kristalls nur Differenzen meßbar

$$\Delta P_S = \pi \Delta T$$

▶ $\frac{\pi}{\epsilon}$ möglichst groß \mapsto Ferroelektrika mit großem ϵ ungeeignet

▶ Materialien:

- ▶ ZnO (Wurtzit) (s.o.)
- ▶ Triglycinsulfat (TGS) ($[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}]_2[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]\text{SO}_4^{2-}$)

▶ Verwendung: IR-Detektoren

Übersicht: Physikalische Eigenschaften von Festkörpern

Grundlagen Dielektrika

Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisation)

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Allgemeines, Physikalische Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Zusammenfassung, Literatur

Zusammenfassung

- ▶ anorganische Materialien (Salze) mit elektrischer Polarisierbarkeit
- ▶ Struktur/Kristallographie – Eigenschaft – Anwendung
- ▶ Pulver – Keramik – Einkristall
- ▶ Materialklasse: meist Metalloxide mit Tetraeder/Oktaederstrukturen
- ▶ direkte lineare Effekte $P \leftrightarrow E$
 - ▶ Dielektrika in Kondensatoren
 - ▶ 'gute' Materialien sind häufig gleichzeitig Ferroelektrika
- ▶ nichtlineare primäre Effekte \mapsto Ferroische Eigenschaften
 - ▶ Hysterese von E/P
 - ▶ PTC-Thermistoren (Keramiken)
 - ▶ Elektrooptische Kristalle (NLO)
 - ▶ hohes $\epsilon \mapsto$ Dielektrika in Kondensatoren
- ▶ lineare sekundäre Effekte
 - ▶ Piezo/Pyroelektrika \mapsto Energie-'Umwandlung'

Literatur

- ▶ A. R. West: Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Wiley, 2014.
- ▶ D. R. Askeland: Materialwissenschaften, Spektrum.
- ▶ L. J. Gauckler, K. Conder: Ingenieurkeramik I, II und III, Vorlesungsskript, ETH Zürich.
- ▶ Lehrbücher der Physik
- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik, z. B.
 - ▶ Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg.
 - ▶ R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, De Gruyter, 2014.
 - ▶ G. Grosso, G. P. Parravicini: Solid State Physics, Academic Press.