

Vorlesung Metallische Funktionswerkstoffe

SS 2026



Leibniz Institute
for Solid State and
Materials Research
Dresden



Dielektrika III

Dr. Ruben Hühne

*Arbeitsgruppe Funktionale Oxidschichten und Supraleiter
Institut für Metallische Werkstoffe
IFW Dresden, Helmholtzstrasse 20, D-01069 Dresden, Germany
Mail: r.huehne@ifw-dresden.de*

Inhalt

- Grundlegende Definitionen
- Makroskopische Beschreibung
- Mikroskopische Beschreibung
- Frequenzabhängigkeit dielektrischer Eigenschaften
- Grundlegende funktionale Effekte in dielektrischen Materialien
 - Piezoelektrizität
 - Pyroelektrizität
 - Elektrokalorik
 - Ferroelektrizität

Dielektrische Eigenschaften

Bisher makroskopische Beschreibung allein in Abhängigkeit vom elektrischen Feld:

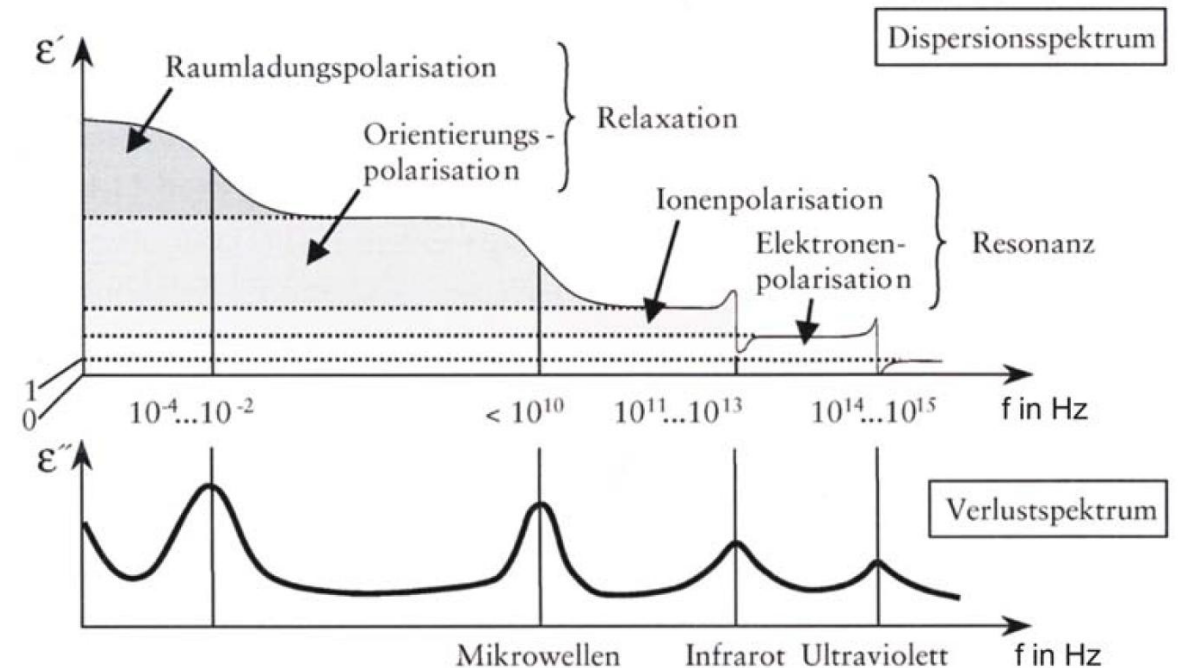
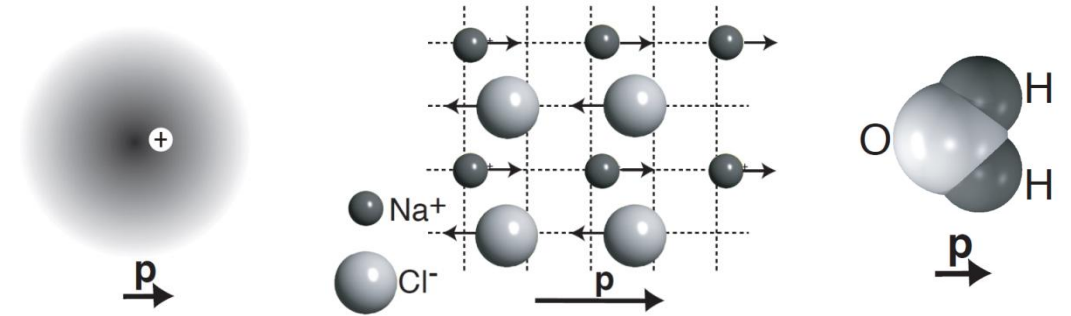
$$\vec{P}(t) = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}(t)$$

$$\vec{D}(t) = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}(t)$$

Polarisationseffekte durch E-Feld

- Verschiebungspolarisation
- Ionenpolarisation
- Orientierungspolarisation
- Raumladungspolarisation

Im allgemeinen lineare Antwort auf Feld



Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Abhängigkeit der Polarisierung von anderen Einflussfaktoren

Beispiel: Struktureller Phasenübergang in PbTiO_3

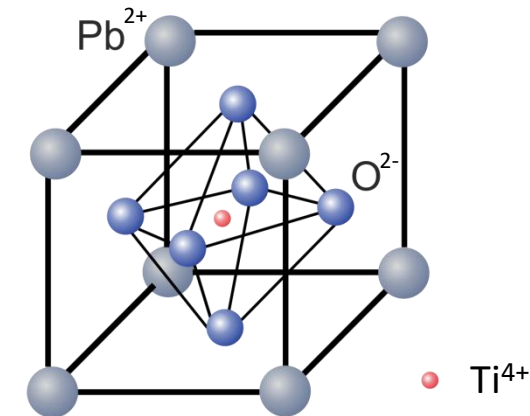
Verschiebung der O^{2-} gegenüber Ti^{4+} und Pb^{2+} Ionen bei strukturellem Übergang

Displaziver / Verschiebungsübergang

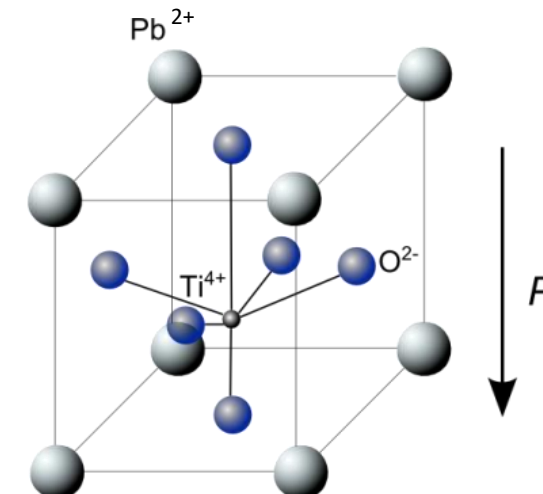
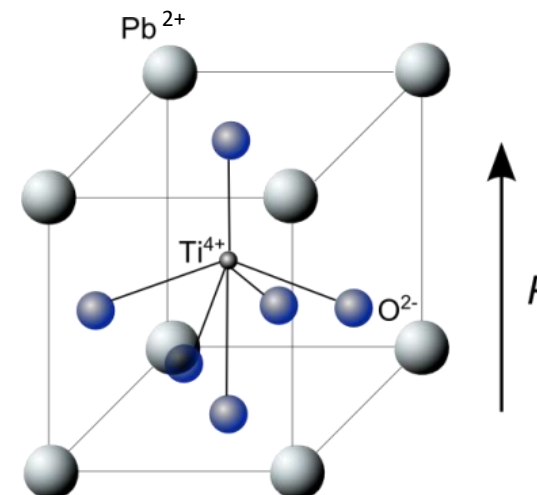
- Permanenter Dipol in Elementarzelle
- Struktur hat **polare Achse** (Rotation um 180° senkrecht zu der Achse führt nicht zur identischen Zelle)

6 verschiedene Möglichkeiten der Strukturtransformation

Kubische Struktur:



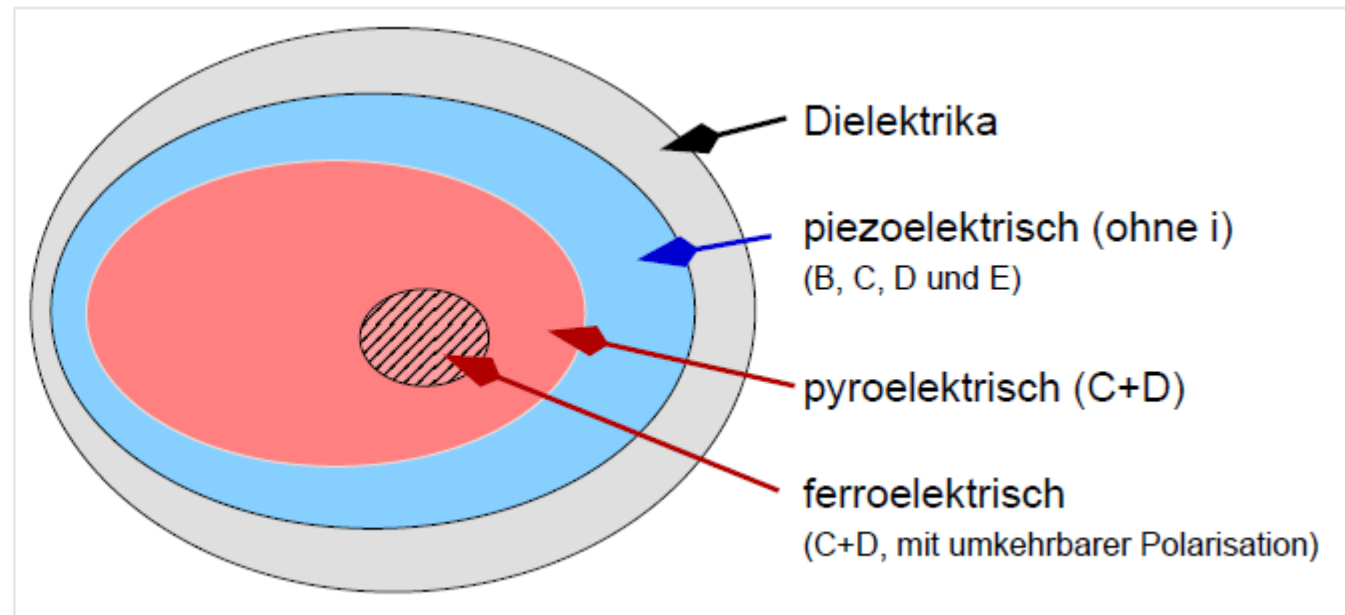
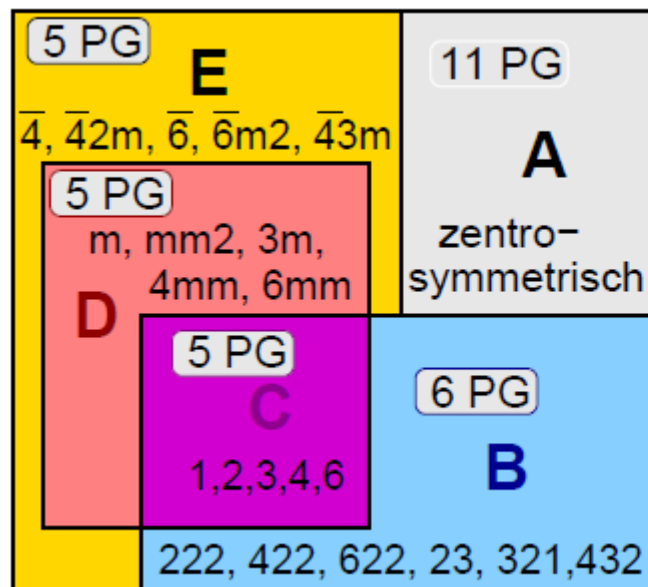
Tetragonale Struktur:



Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Makroskopische Polarisierung wird nicht durch elektrisches Feld erzeugt, sondern durch **strukturelle Änderungen der Gitterzelle** (Phasenübergang, Druck...)

Kristallographische Voraussetzungen



Piezoelektrika: Ionenverschiebung durch Druck erzeugt Dipole

Pyroelektrika: weisen polare Achse in Struktur auf, Dipolmoment temperaturabhängig

Ferroelektrika: permanente Dipole, zusätzlich im Feld umkehrbare Polarisation

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Allgemeinere Beschreibung:

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}, T, \sigma \dots)$$

Polarisation kann durch die zusätzlichen Einflussfaktoren induziert werden

- Strukturelle Phasentransformation bei Abkühlen kann zu permanenten Dipolen führen: typisch für Ferroelektrika (nichtlineare Effekte)
- Realisierung von Dipolen durch Deformation der Gitterzelle: Piezoelektrika

Zusammenhang zwischen Polarisation und zusätzlichen externen Einflussgrößen:

- Temperatur: pyroelektrischer Effekt
- Magnetfeld: magnetoelektrischer Effekt
- Mechanische Spannung: piezoelektrischer Effekt

„Sekundäreffekte“

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Einflussfaktoren auf die Polarisierung

Zusammenhang zwischen Polarisierung und zusätzlichen externen Einflussgrößen:

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}, T, \vec{H}, \vec{\sigma} \dots)$$

Modifizierung funktionaler Eigenschaften durch **reziproke Effekte**

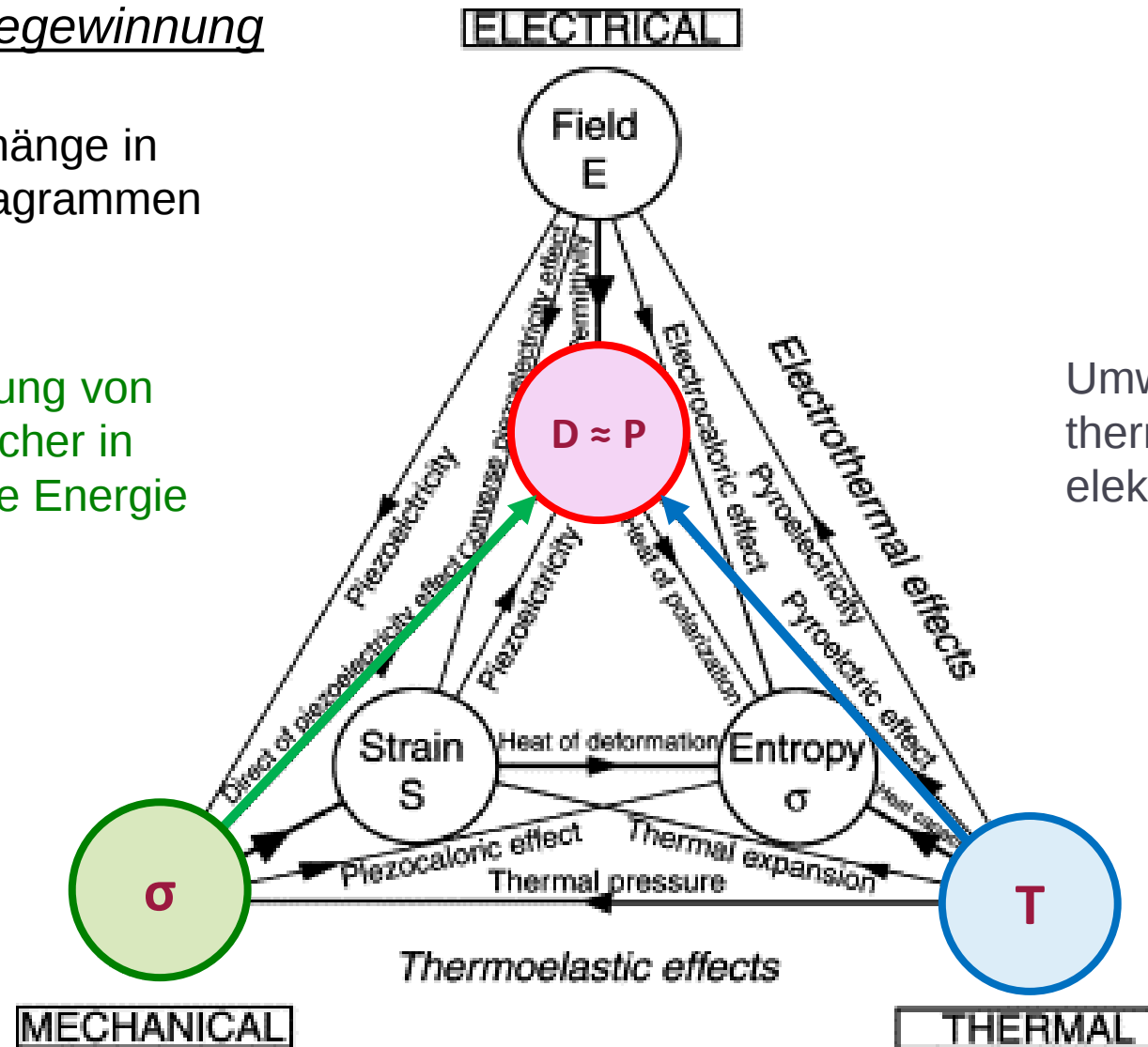
	Temperatur T	Elektr. Feld E	Magnetfeld H	Mech. Spannung σ
Entropie S	Wärmekapazität	Elektrokalendarischer Effekt	Magnetokalendarischer Effekt	Mechano-kalendarischer Effekt
Polarisation P	Pyroelektrischer Effekt	Elektr. Suszeptibilität	Magneto-elektrischer Effekt	Piezoelektrischer Effekt
Magnetisierung M	Pyromagnetischer Effekt	Elektromagn. Effekt	Magn. Suszeptibilität	Piezomagn. Effekt
Mech. Dehnung ϵ	Thermische Ausdehnung	Inverser piezo-elektr. Effekt	Inverser piezomagn. Effekt	Elastizitätskoeffizienten

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Möglichkeiten der Energiegewinnung

Darstellung der Zusammenhänge in sogenannten Heckmann-Diagrammen

Umwandlung von
mechanischer in
elektrische Energie



Umwandlung von
thermischer in
elektrische Energie

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Thermodynamische Beschreibung für elastisches Dielektrikum

$$dU = TdS + \sigma_{ij}d\epsilon_{ij} + E_idD_i \quad \text{reversible Änderung der inneren Energie } U$$

$$G = U - TS - \sigma_{ij}\epsilon_{ij} - E_iD_i \quad \text{Freie Enthalpie im elastischen Dielektrikum}$$

$$dG = -SdT - \epsilon_{ij}d\sigma_{ij} - D_idE_i$$

σ ... mech. Spannung
 ϵ ... Dehnung

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\sigma,E} \quad \epsilon_{ij} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E} \quad D_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{T,\sigma}$$

Bildung des totalen Differentials

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,\sigma} dE_i$$

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Thermodynamische Beschreibung für elastisches Dielektrikum

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\sigma, E}$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma, E}}_{\text{Wärme- kapazität}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, E}}_{\text{mechanokalorischer Effekt}} d\sigma_{ij} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma}}_{\text{elektrokalorischer Effekt}} dE_i$$

$$\epsilon_{ij} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, E}$$

$$d\epsilon_{ij} = \underbrace{\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, E}}_{\text{thermische Ausdehnung}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T, E}}_{\text{elastische Nachgiebigkeit}} d\sigma_{kl} + \underbrace{\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T, \sigma}}_{\text{inverser piezo-elektrischer Effekt}} dE_k$$

$$D_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma}$$

$$dD_i = \underbrace{\left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E}}_{\text{pyroelektrischer Effekt}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{T, E}}_{\text{piezoelektrischer Effekt}} d\sigma_{jk} + \underbrace{\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right)_{T, \sigma}}_{\text{dielektrischer Permittivität}} dE_j$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_k \partial \sigma_{ij}} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_{ij} \partial E_k} \right)_T = \left(\frac{\partial D_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, E}$$

Beispiel für eine Maxwell-Beziehung

Direkter und inverser piezoelektrischer Effekt sind thermodynamisch äquivalent

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Thermodynamische Beschreibung für elastisches Dielektrikum

Integration führt zu linearen Gleichungen für kleine Änderungen des Feldes und der mechanischen Spannung gegenüber dem spannungs- und feldlosen Zustand

$$\Delta S = \frac{c^{\sigma E}}{T} \Delta T + \alpha_{ij}^{TE} \sigma_{ij} + p_i^{T\sigma} E_i$$

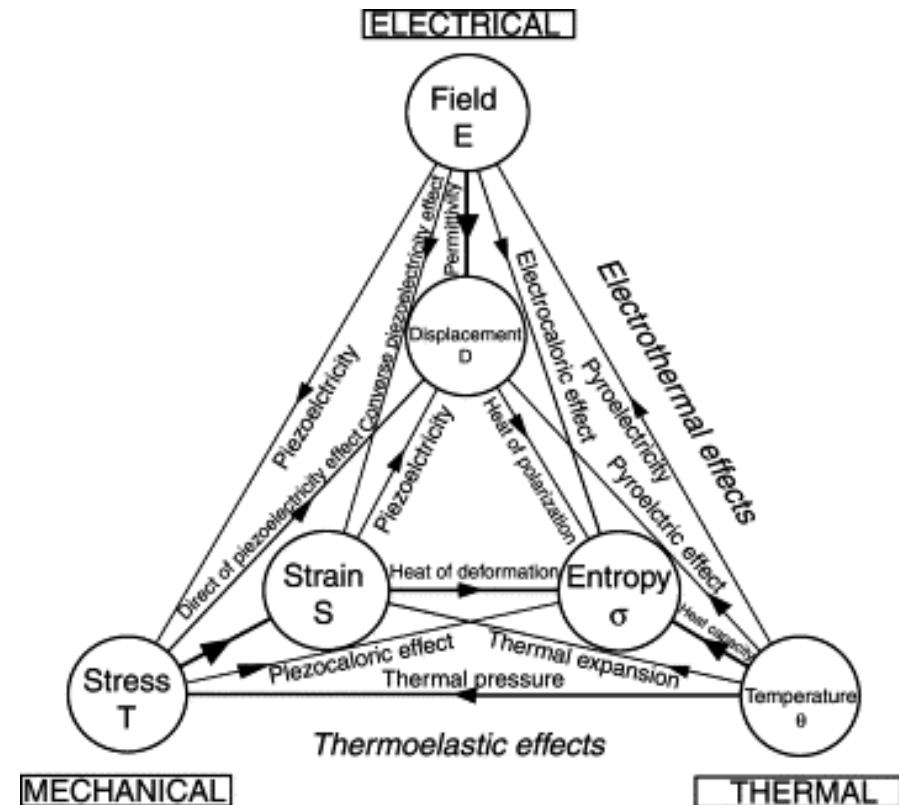
Wärme-
kapazität
mechano-
kalorischer Effekt
elektrokalorischer
Effekt

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij}^{\sigma E} \Delta T + s_{ijkl}^{TE} \sigma_{kl} + d_{kij}^{T\sigma} E_k$$

thermische
Ausdehnung
elastische
Nachgiebigkeit
inverser piezo-
elektrischer Effekt

$$D_i = p_i^{\sigma E} \Delta T + d_{ijk}^{TE} \sigma_{jk} + \epsilon_{ij}^{T\sigma} E_j$$

pyroelektrischer
Effekt
piezoelektrischer
Effekt
dielektrischer
Permittivität



Dielektrika mit besonderer Funktionalität

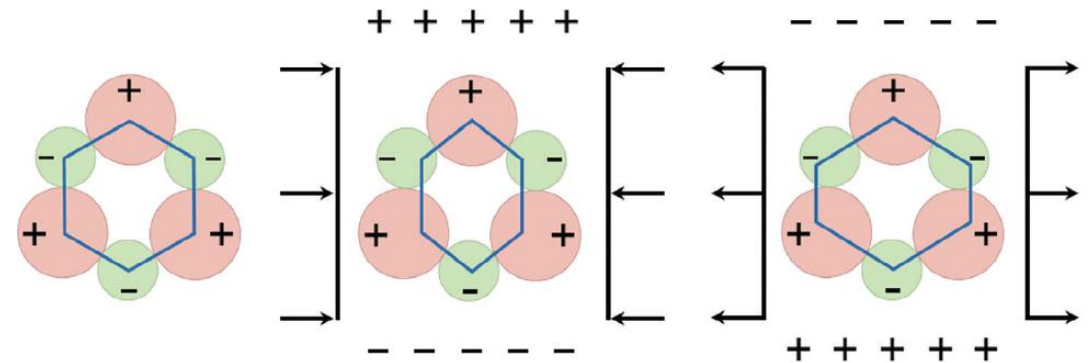
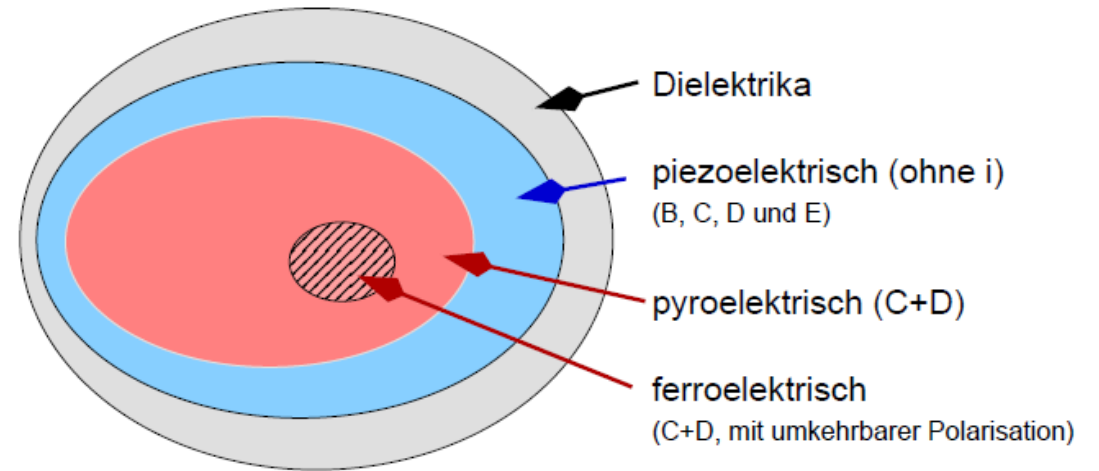
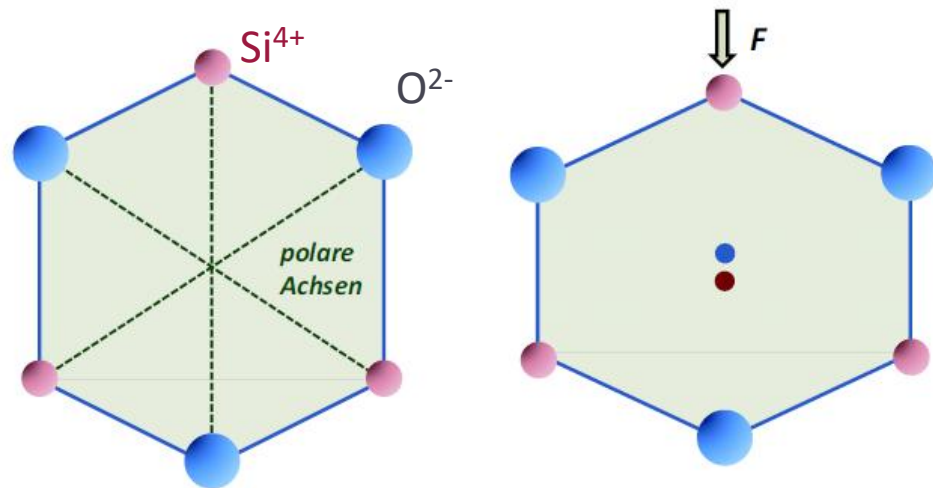
Einflussfaktoren auf die Polarisierung

Zusammenhang zwischen Polarisierung und zusätzlichen externen Einflussgrößen:

	Temperatur T	Elektr. Feld E	Magnetfeld H	Mech. Spannung σ
Entropie S	Wärmekapazität			
Polarisation P		Elektr. Suszeptibilität		Piezoelektrischer Effekt
Magnetisierung M			Magn. Suszeptibilität	
Mech. Dehnung ϵ		Inverser piezo- elektr. Effekt		Elastizitäts- koeffizienten

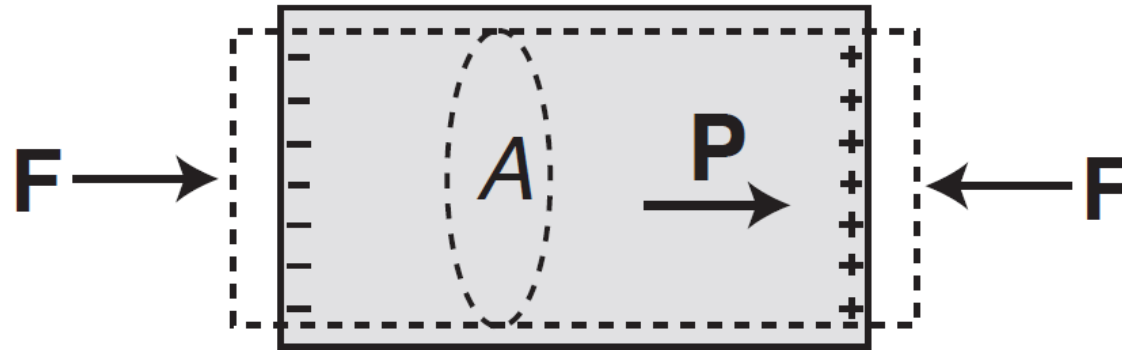
Piezoelektrischer Effekt

- 1880 von Jacques & Pierre Curie entdeckt
- Bei mechanischen Druck entsteht elektrische Ladung auf der Oberfläche → Polarisation
- Bekanntestes Beispiel: Quarz (SiO_2)
- Kristallstruktur darf kein Inversionszentrum aufweisen



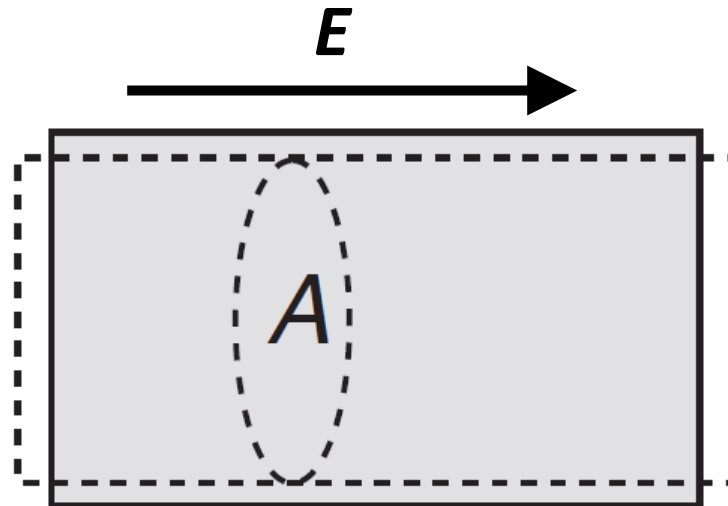
Piezoelektrischer Effekt

Piezoelektrischer Effekt



Elastische Verformung führt zu einer Änderung der Polarisation

Inverser piezoelektrischer Effekt



Elektrisches Feld führt zu elastischen Dehnung

Piezoelektrischer Effekt

Materialgleichungen

Dielektrische Verschiebung

$$\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}$$

Allgemeinere Formulierung

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j$$

ϵ_{ij} ... Dielektrizitätstensor

Hooksches Gesetz

$$\sigma = Y \epsilon$$

σ ... mech. Spannung

ϵ ... Dehnung

Y ... Elastizitätsmodul
(Young's modulus)

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

$$\sigma_m = \sum_{n=1}^6 C_{mn} \epsilon_n$$

C_{ijkl} ... elastische Moduln, Komponenten des Elastizitätstensors

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl}$$

$$\epsilon_m = \sum_{n=1}^6 S_{mn} \sigma_n$$

S_{ijkl} ... elastische Konstanten, Komponenten des Nachgiebigkeitstensors

Piezoelektrischer Effekt

Materialgleichungen

→ Kopplung beider Eigenschaften (isotherm)

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} + \mathbf{d} \sigma$$

$$\epsilon = s \sigma + (\mathbf{d})^t \mathbf{E}$$

Allgemeinere Formulierung (isotherm)

$$D_i = \sum_{j=1}^6 d_{ij}^E \cdot \sigma_j + \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ik}^\sigma \cdot E_k$$

$$\epsilon_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij}^E \cdot \sigma_j + \sum_{k=1}^3 (d_{ij})^t \cdot E_k$$

d_{ij} ... piezoelektrische
Verzerrungskoeffizienten

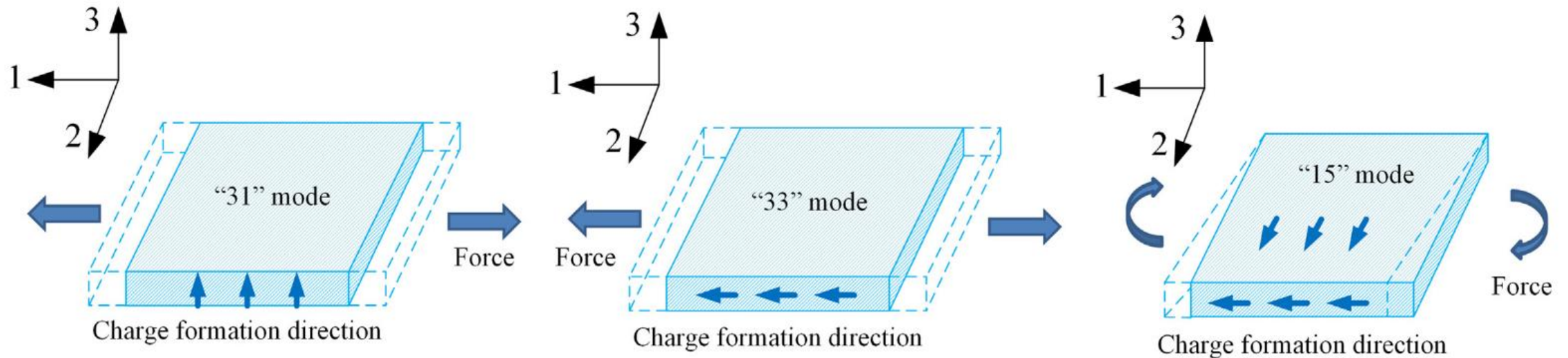
Van Dyke Matrix von
 α -Quartz

s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{14}^E	0	0	d_{11}	0	0
s_{12}^E	s_{11}^E	s_{13}^E	$-s_{14}^E$	0	0	$-d_{11}$	0	0
s_{13}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	0	0	0	0	0	0
s_{14}^E	$-s_{14}^E$	0	s_{44}^E	0	0	d_{14}	0	0
0	0	0	0	s_{44}^E	$2s_{14}^E$	0	$-d_{14}$	0
0	0	0	0	$2s_{14}^E$	s_{66}^E	0	$-2d_{11}$	0
d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0	ϵ_{11}^T	0	0
0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$	0	ϵ_{11}^T	0
0	0	0	0	0	0	0	0	ϵ_{33}^T

Piezoelektrischer Effekt

Materialgleichungen

Kopplungsmoden in Piezoelektrika



Kopplungsfaktoren

$$k^2 = \frac{\text{Teil der elektrischen Energie, der in mechanische Energie gewandelt wird}}{\text{eingekoppelte elektrische Energie}}$$



Beispiel Längsschwingung:

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T s_{33}^E}$$

Elektrostriktiver Effekt

Inverser piezoelektrischer Effekt: Lineare Abhängigkeit von E

$$\epsilon_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij}^E \cdot \sigma_j + \sum_{k=1}^3 (d_{ij})^t \cdot E_k$$

Elektrostriktion: Nichtlineare Kopplung zwischen elastischen und elektrischen Feldern

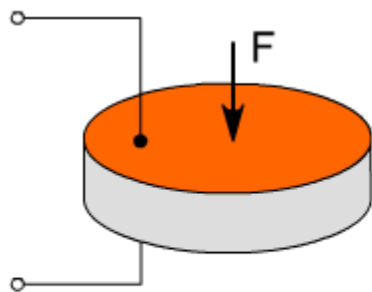
$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} M_{ijkl} E_k E_l \quad M_{ijkl} \dots \text{elektrostriktive Koeffizienten}$$

Existiert in allen Materialien unabhängig von der Symmetrie!

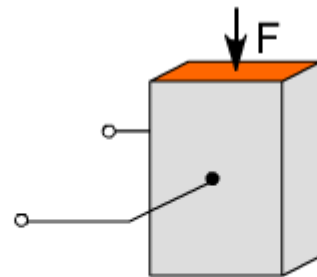
Piezoelektrischer Effekt

Anwendungen

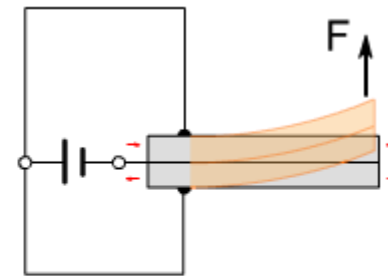
- Quarzoszillatoren in Uhren und Mikrowaagen
- Mikrofone, Lautsprecher
- Aktuatoren (z.B. Ultraschalluntersuchungen, Aerosolerzeugung, Mikropositionierung, Tintenstrahldrucker)
- Sensoren (z.B. Druck, Kraft, Beschleunigung)
- SAW-Bauelemente (z.B. Filter im Mobiltelefon)



Dickenschwinger



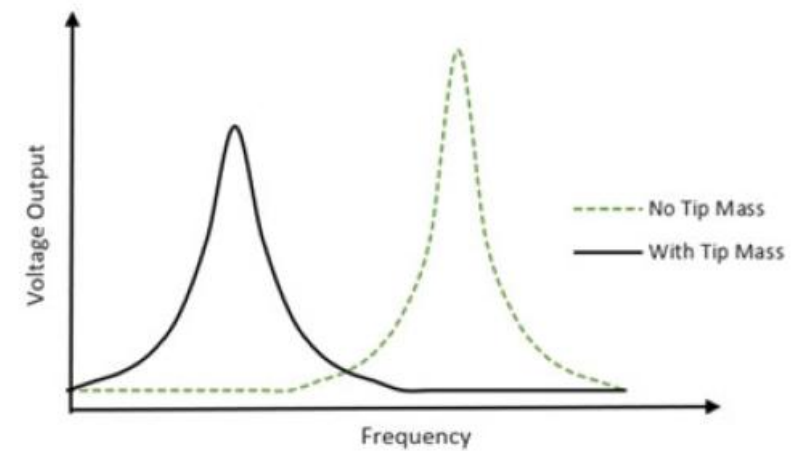
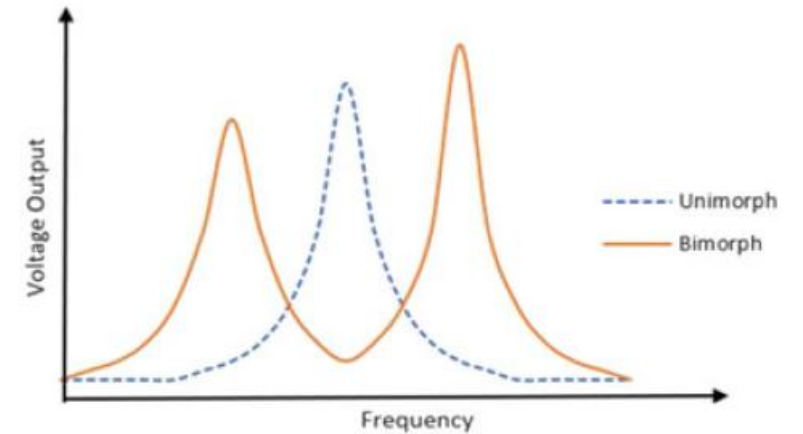
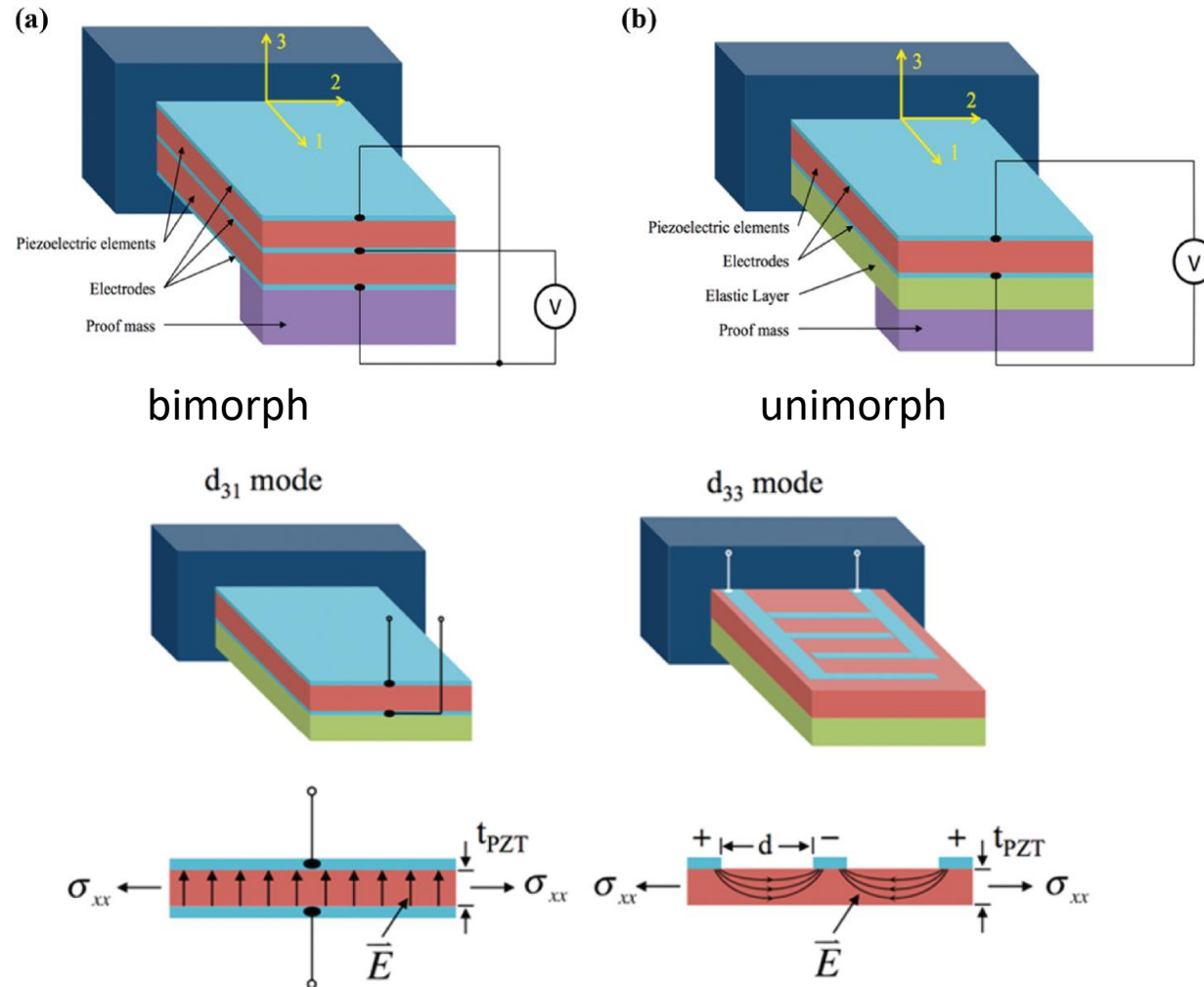
Querdehnelement



Bimorph

Piezelektrischer Effekt

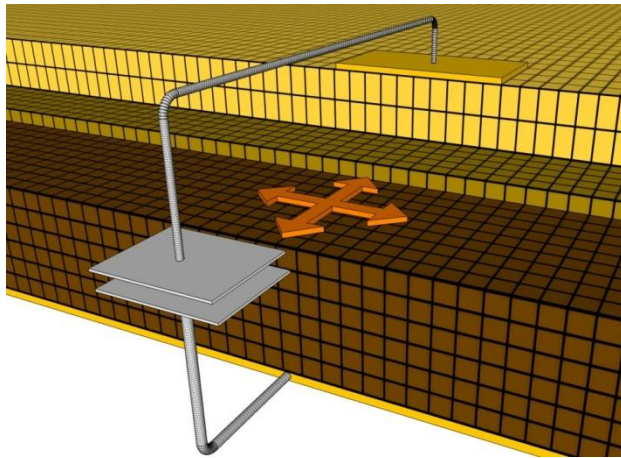
Energiegewinnung



Inverser piezoelektrischer Effekt

Untersuchung epitaktischer Schichten

Herstellung der Schichtarchitektur mit PLD

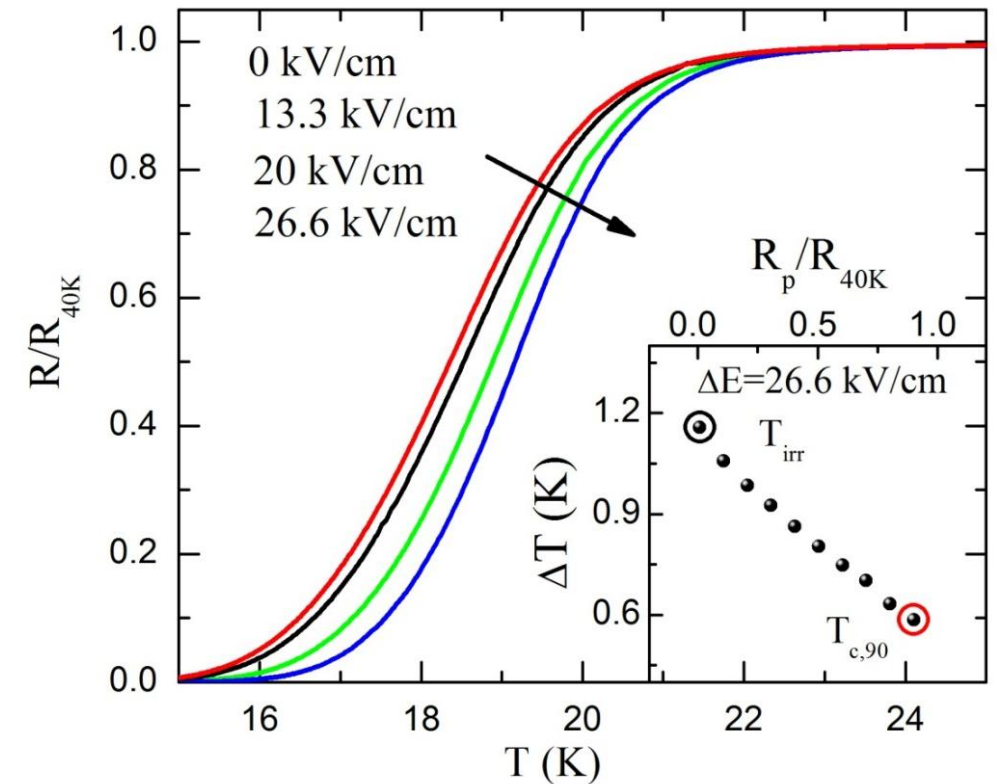


$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$

MgO/Fe

(001) orientierter
PMN-PT Einkristall

- Epitaktische Schichten auf einkristallinen Piezokristallen
- Änderung des Gitterparameters durch elektrisches Feld (inverser piezoelektrischer Effekt) führt zu biaxialen Spannungen in der Schicht
- Spannung kann dynamisch über das elektrische Feld geändert werden



Abhängigkeit der supraleitenden
Übergangstemperatur von der Dehnung:

$$\kappa_T \approx \Delta T_c / \epsilon_{ab} = 17 \text{ K}/\%$$

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

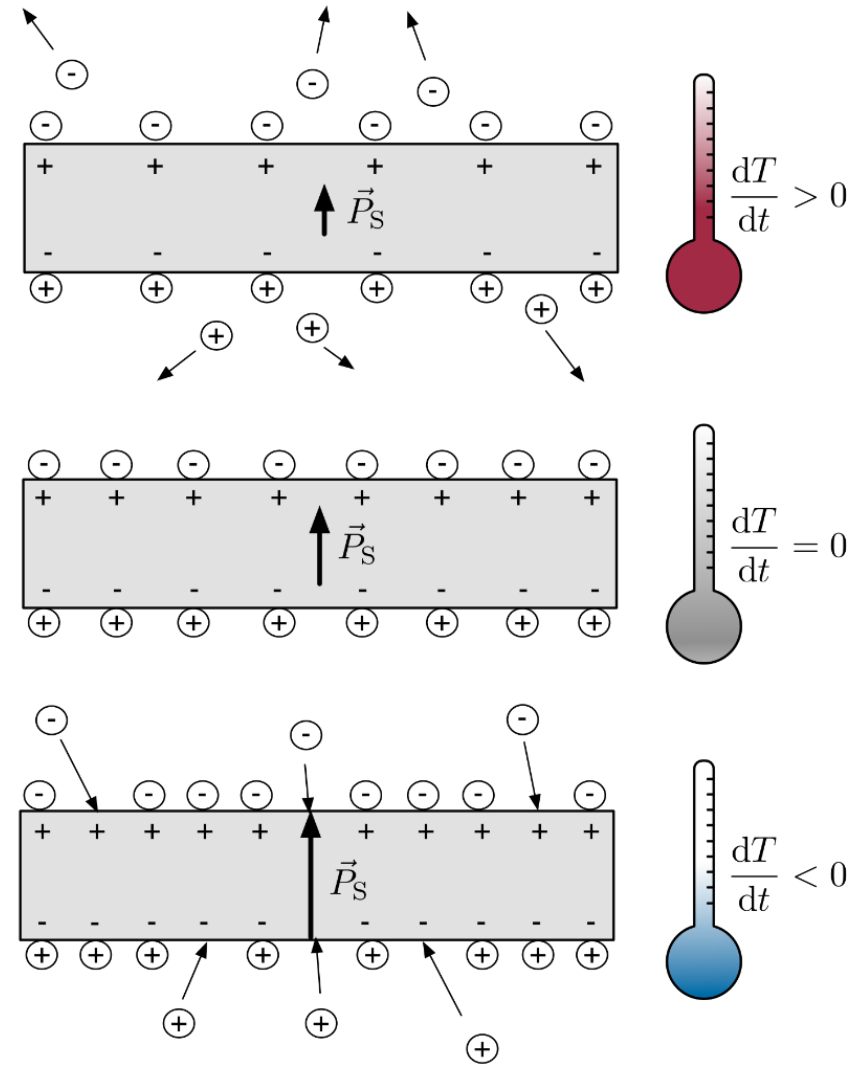
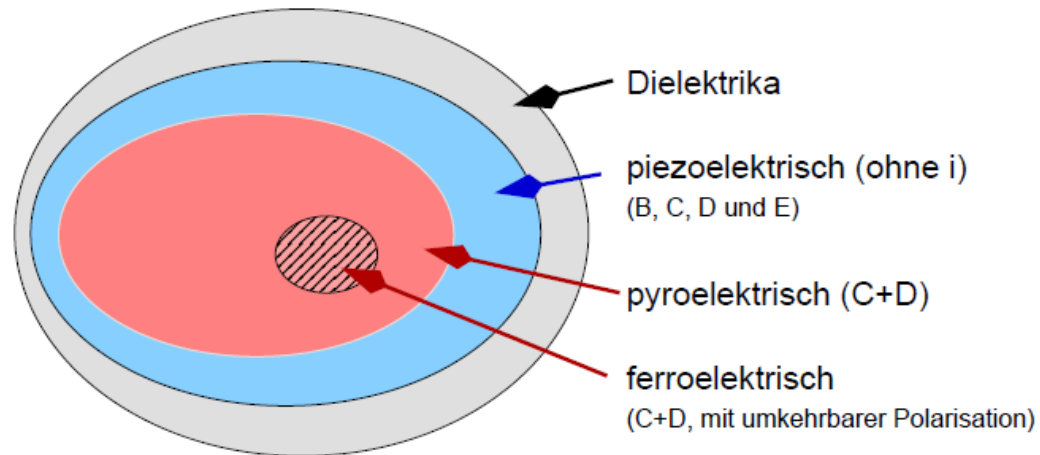
Einflussfaktoren auf die Polarisierung

Zusammenhang zwischen Polarisierung und zusätzlichen externen Einflussgrößen:

	Temperatur T	Elektr. Feld E	Magnetfeld H	Mech. Spannung σ
Entropie S	Wärmekapazität			
Polarisation P	Pyroelektrischer Effekt	Elektr. Suszeptibilität		Piezoelektrischer Effekt
Magnetisierung M			Magn. Suszeptibilität	
Mech. Dehnung ϵ		Inverser piezo-elektr. Effekt		Elastizitätskoeffizienten

Pyroelektrischer Effekt

- Polarisation ändert sich mit der Temperatur und führt zu Ladungen auf der Oberfläche
- Voraussetzung: Permanente Dipol ist in der Kristallstruktur vorhanden
- Oft nur als Ladungsdifferenz messbar



Pyroelektrischer Effekt

Mikroskopische Ursache

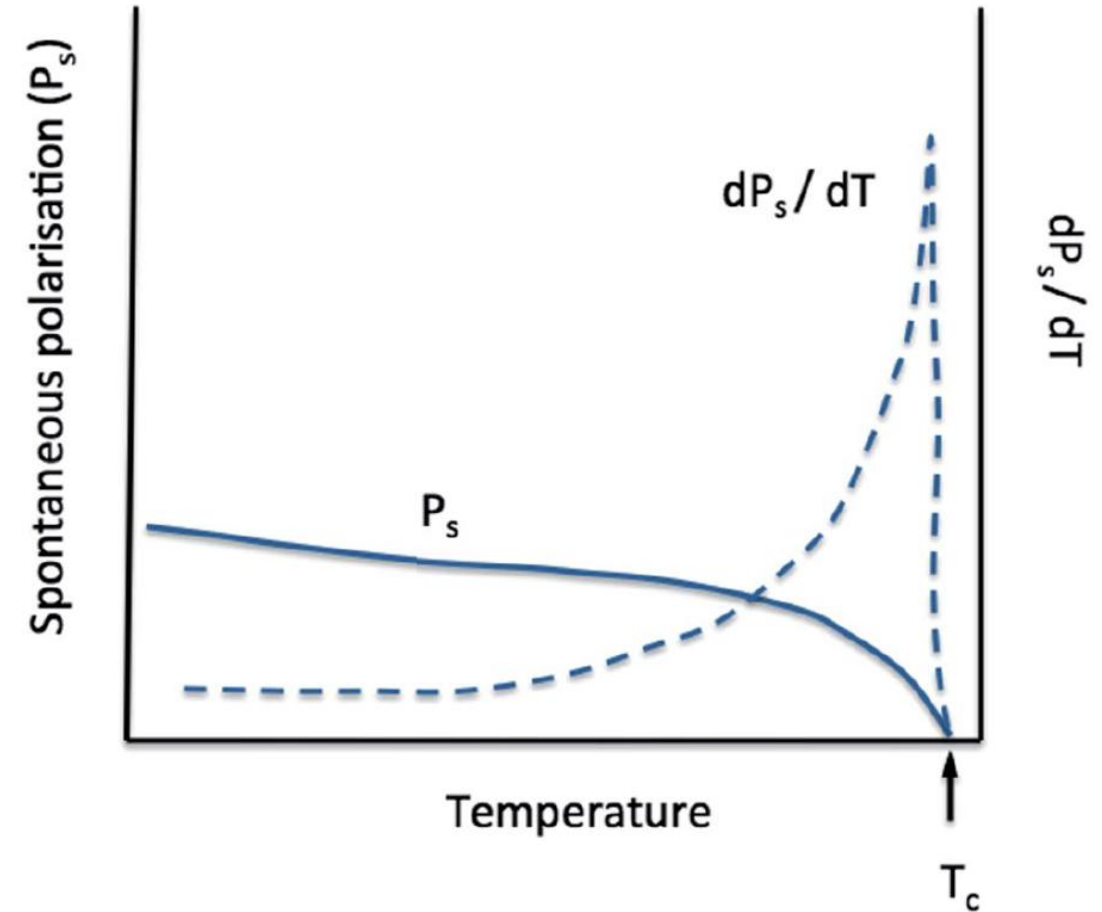
- Spontanes Dipolmoment ist temperaturabhängig
- Polarisation muss nicht schaltbar sein

Beispiele:

- ZnO
- Triglycinsulfat ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}$)
- Ferroelektrika

→ Materialien mit linearen Effekten erwünscht

$$\Delta P = p \cdot \Delta T$$



Pyroelektrischer Effekt

Materialgleichungen

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} + \vec{P}_s$$

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial T} = \underbrace{\epsilon_0 \vec{E} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}} + \underbrace{\frac{\partial \vec{P}_s}{\partial T}} + \underbrace{\frac{\partial d_{ij} \sigma_{ij}}{\partial T}} + \dots$$

Feldinduzierte
pyroelektrische
Effekt

$$\vec{p}_{\text{prim}} = \frac{\partial \vec{P}_s}{\partial T}$$

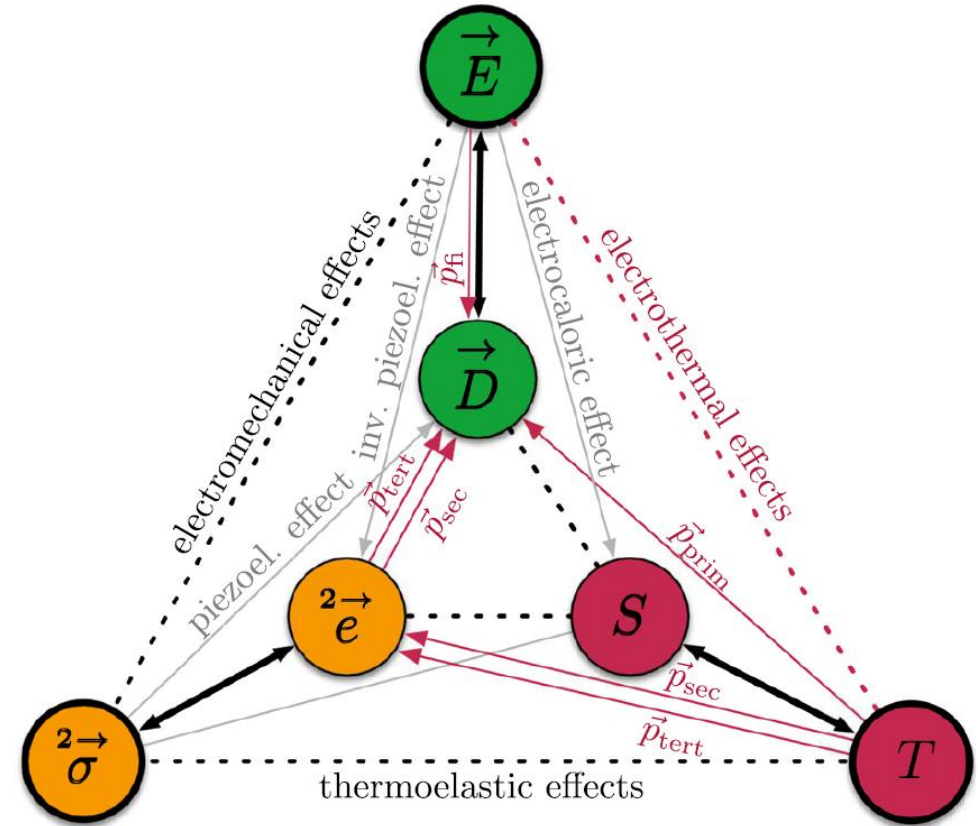
primärer
pyroelektrischer
Koeffizient

$$\vec{p}_{\text{sec}} = d_{ij} c_{ij} \alpha_i$$

sekundärer
pyroelektrischer
Koeffizient

→ Materialien mit linearen Effekten erwünscht

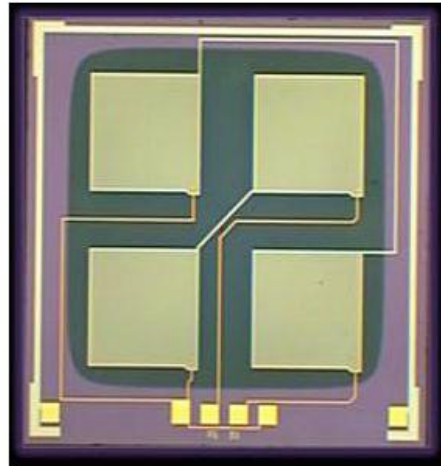
$$\Delta \vec{P} = \vec{p} \cdot \Delta T$$



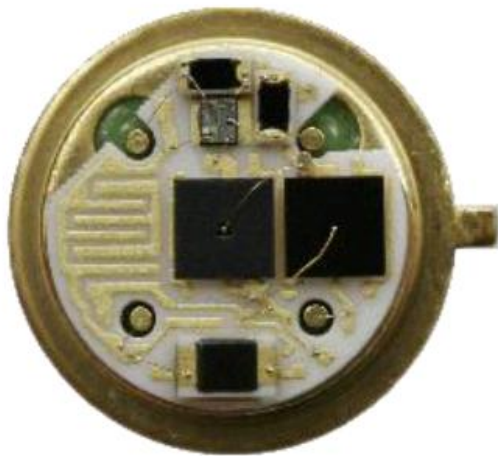
Pyroelektrischer Effekt

Anwendungen

Pyroelektrischer Detektor,
Dünnschichttechnologie



Pyroelektrischer Detektor,
Hybridbauweise



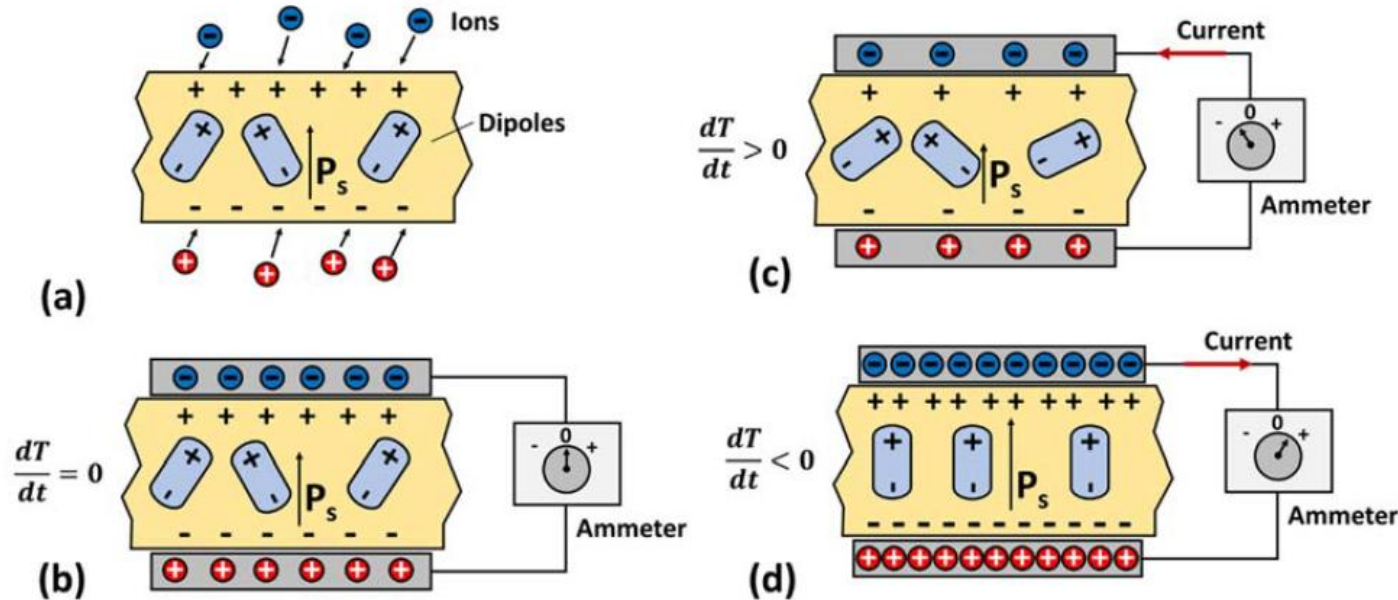
Bauthermografie



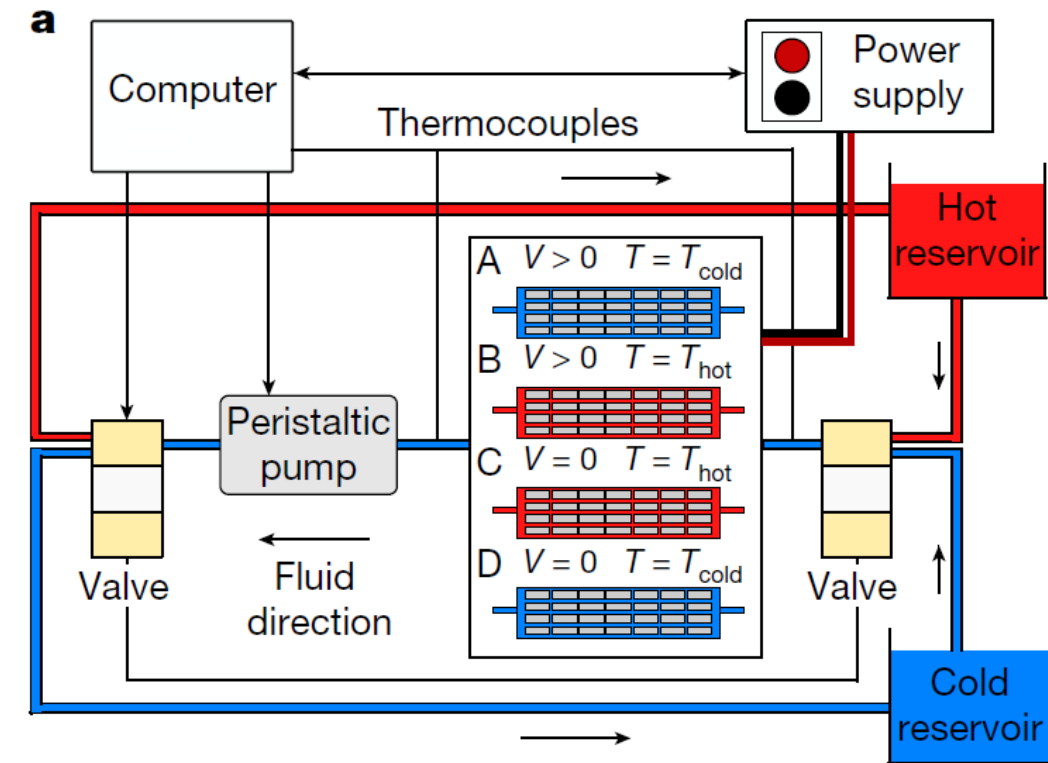
Pyroelektrischer Effekt

Energiegewinnung

→ Notwendig: Kontinuierliche Temperaturänderungen



Zum Vergleich: Thermoelektrischen Materialien benötigen Temperaturgradient!



Pyroelektrisches Modul mit $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$
Multilagendensatoren

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Einflussfaktoren auf die Polarisierung

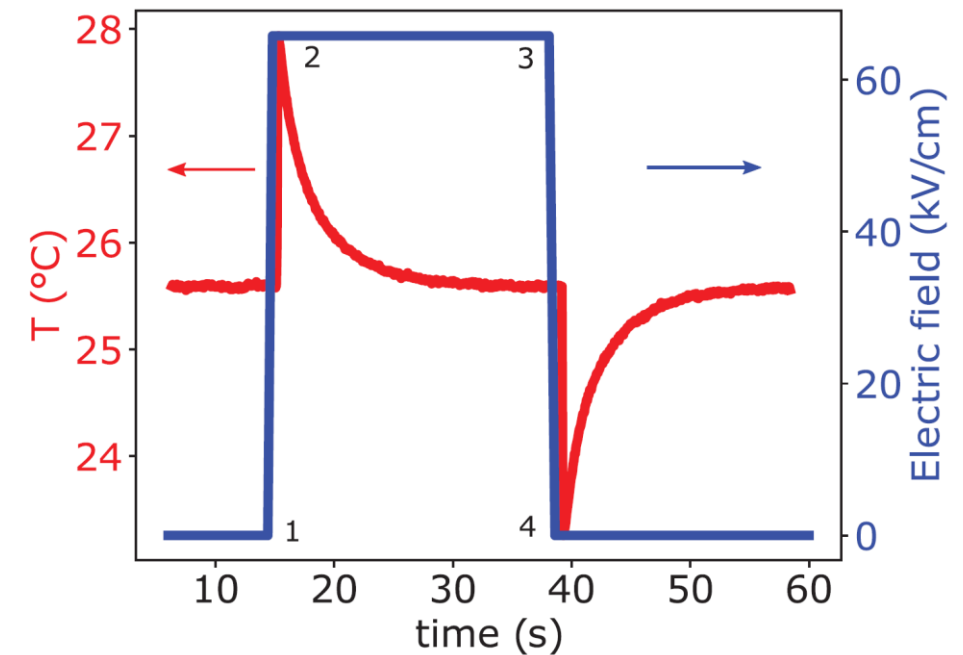
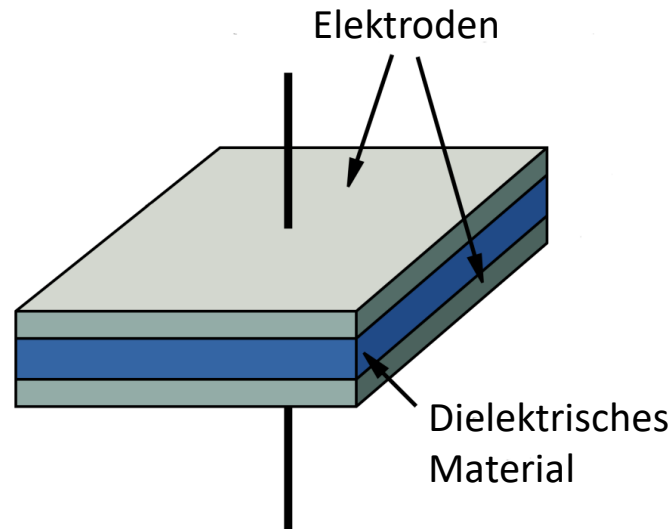
Zusammenhang zwischen Polarisierung und zusätzlichen externen Einflussgrößen:

	Temperatur T	Elektr. Feld E	Magnetfeld H	Mech. Spannung σ
Entropie S	Wärmekapazität	Elektrokalerischer Effekt		
Polarisation P	Pyroelektrischer Effekt	Elektr. Suszeptibilität		Piezoelektrischer Effekt
Magnetisierung M			Magn. Suszeptibilität	
Mech. Dehnung ϵ		Inverser piezo-elektr. Effekt		Elastizitätskoeffizienten

Elektrokalorischer Effekt

Definition

Adiabatische Temperaturänderung eines dielektrischen Materials, wenn ein elektrisches Feld geändert wird



Elektrokalorischer Effekt in einem $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ Multilagenkondensator

Jahr	Ereignis
1930	Elektrokalorischer Effekt in Rochellesalz beobachtet
2006	Entdeckung eines großen elektro-kalorischen Effektes in $\text{Pb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{TiO}_3$ Dünnschichten

Elektrokalorischer Effekt

Thermodynamische Beschreibung

Umkehrung des pyroelektrischen Effektes

$$p_i = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma} \quad \text{Maxwell-Beziehung}$$

Grundgleichungen:

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \quad \text{Wärmekapazität}$$

$$dS = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E} dE_j$$

$$dT = - \frac{T}{C} \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E} dE_j$$

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E} dE$$

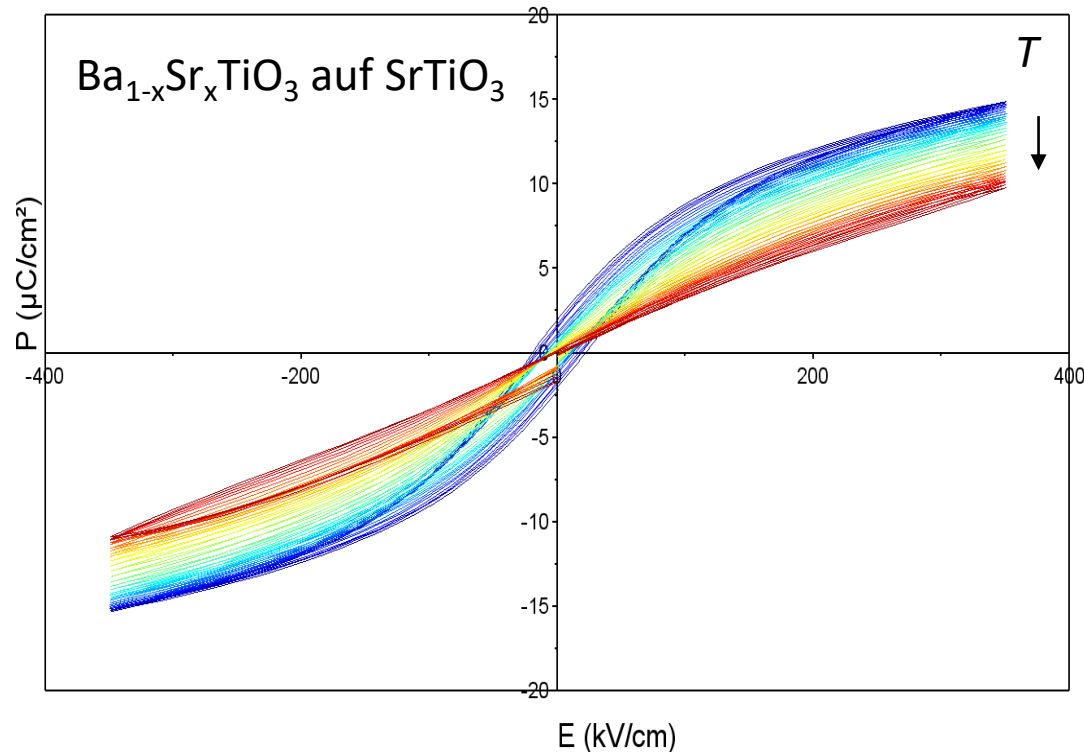
$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C} \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E} dE$$

Elektrokalorischer Effekt

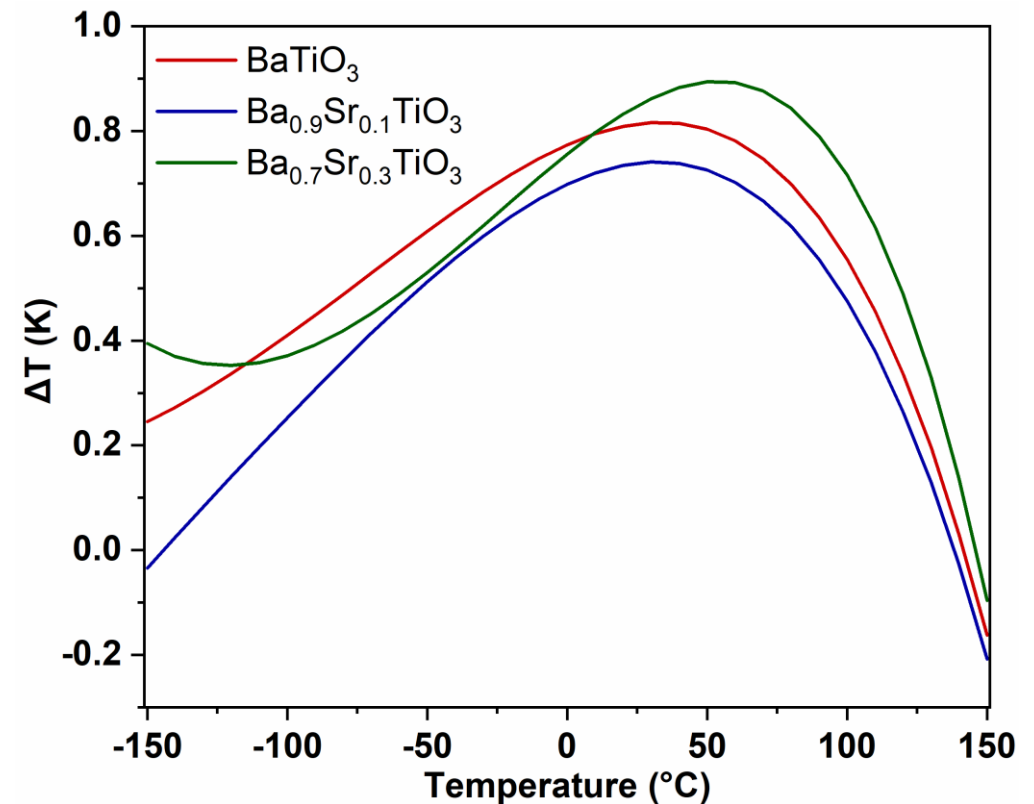
Bestimmung der Temperaturänderung

Indirekte Methode:

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C(E, T) \rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$$

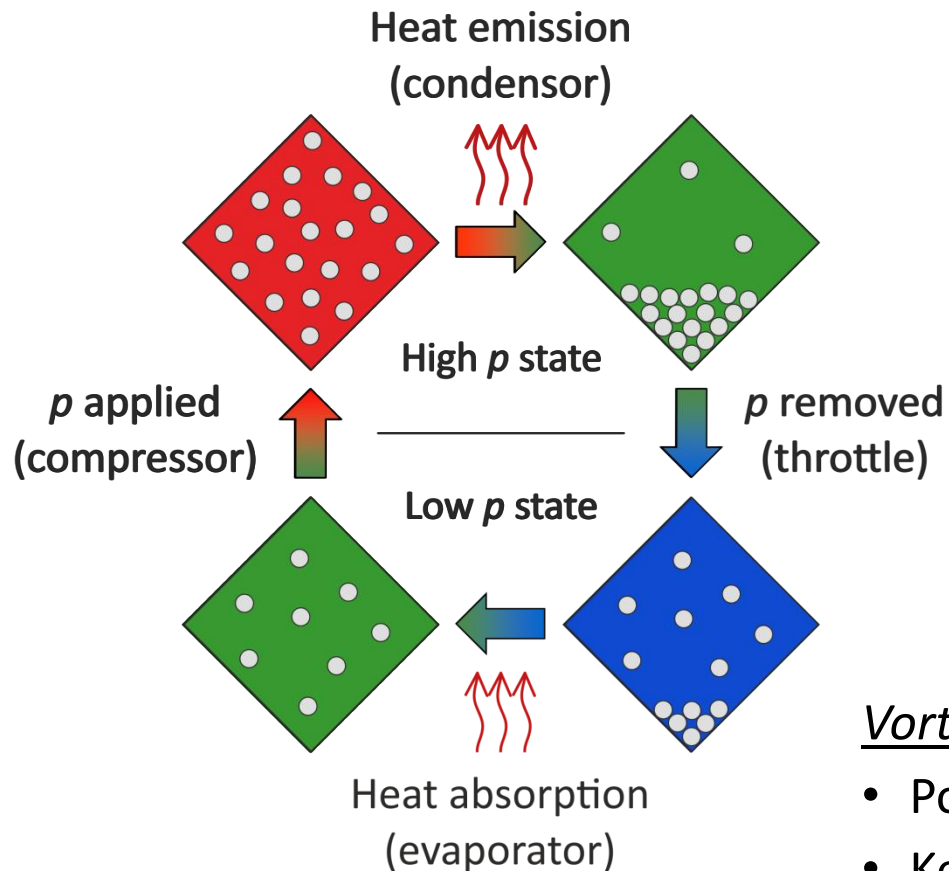


$$\vec{P} \approx \vec{D} \text{ für } \epsilon_r \gg 1$$



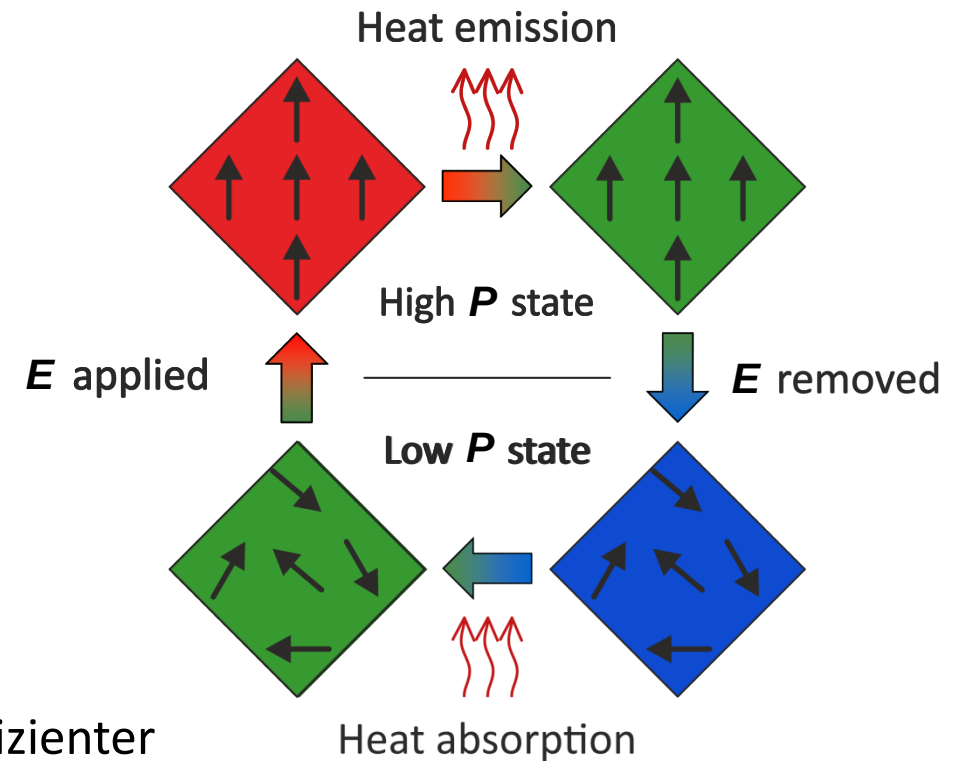
Elektrokalorischer Effekt

Elektrokalorische Kühlung



Vorteile

- Potentiell energieeffizienter
- Keine schädlichen Gase
- Geringere Lärmbelastung



Elektrokalorischer Effekt

Elektrokalorische Kühlung

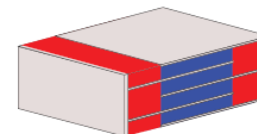
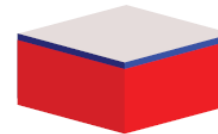
Massivmaterial:

- kleiner EC Effekt durch niedriges Durchschlagsfeld ($< 50 \text{ kV/cm}$, auf Grund von Defekten)
- Ineffizienter Wärmetransport
 - Geringes Oberflächen- zu Volumenverhältnis
 - Geringe thermische Leitfähigkeit

Dünnschichten:

- Höheres ΔT durch höhere Durchschlagfestigkeit
- Besseres Oberflächen- zu Volumenverhältnis
- Kleines aktives Volumen
- Thermische Masse des Substrates

Kompromiss: Multilagenkondensatoren (MLC)



● EC active

● EC inactive

● electrodes

$\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (PZT) Dünnschicht

