

Vorlesung Metallische Funktionswerkstoffe

SS 2026



Leibniz Institute
for Solid State and
Materials Research
Dresden



Dielektrika IV

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

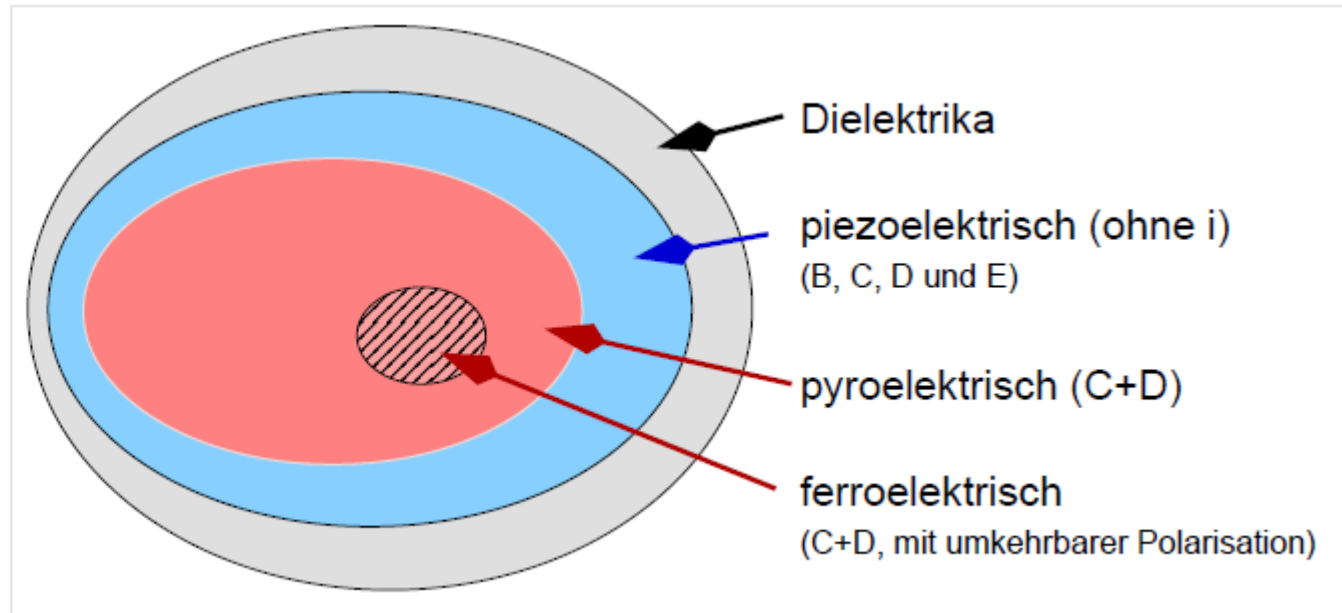
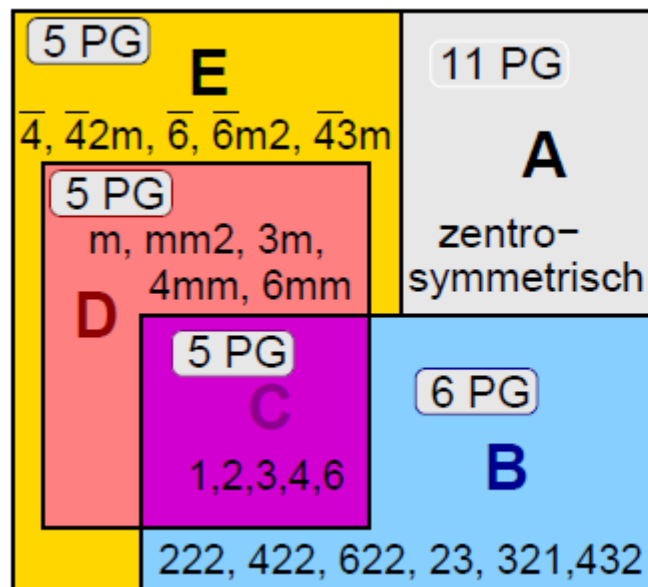
- Grundlegende Definitionen
- Makroskopische Beschreibung
- Mikroskopische Beschreibung
- Frequenzabhängigkeit dielektrischer Eigenschaften
- Grundlegende funktionale Effekte in dielektrischen Materialien
 - Piezoelektrizität
 - Pyroelektrizität
 - Elektrokalorik
 - Ferroelektrizität

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

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

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

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

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	Elektrokalorischer Effekt	Magnetokalorischer Effekt	Mechano-kalorischer 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

Abhängigkeit der Polarisierung von anderen Einflussfaktoren

Beispiel: Struktureller Phasenübergang in PbTiO_3

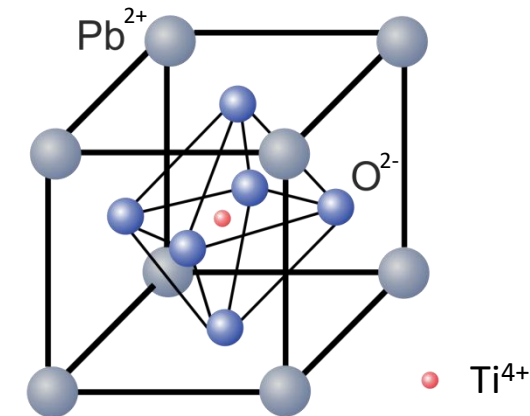
Verschiebung der O^{2-} gegenüber Ti^{4+} und Pb^{2+} Ionen bei strukturellem Übergang

Displaziver / Verschiebungsübergang

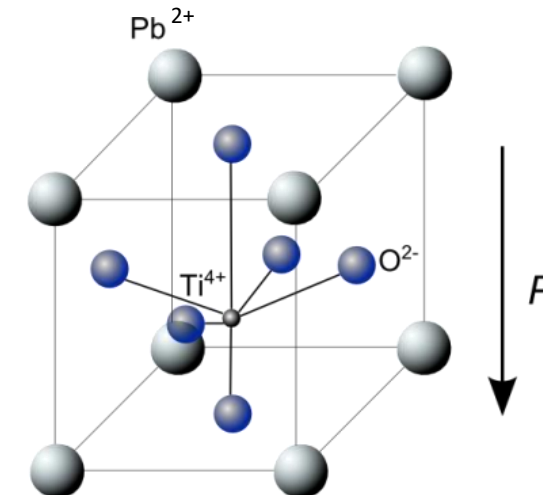
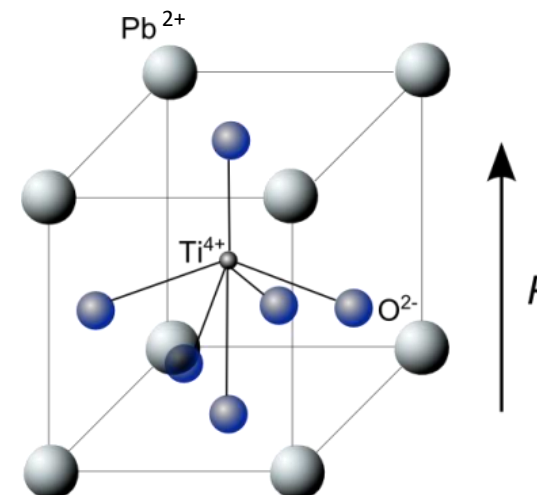
- Permanenter Dipol
- Struktur hat **polare Achse** (Rotation um 180° führt nicht zur identischen Zelle)

6 verschiedene Möglichkeiten der Strukturtransformation

Kubische Struktur:



Tetragonale Struktur:



Dielektrika mit besonderer Funktionalität

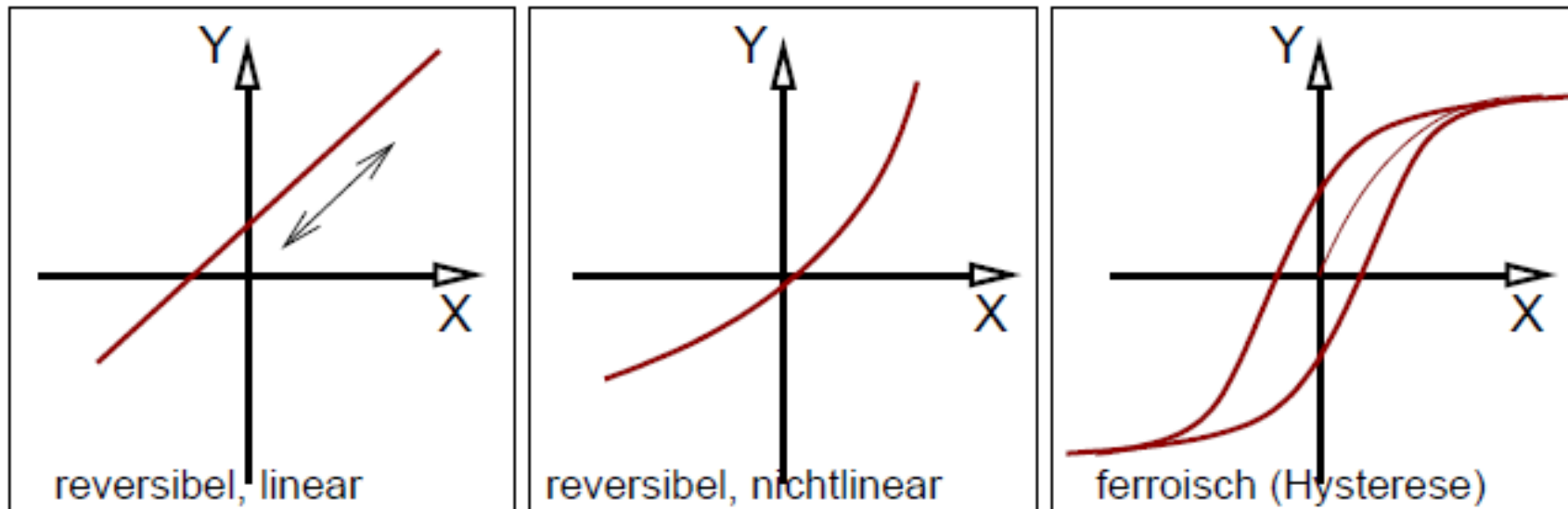
Ferroelektrizität

Bisher lineare Effekte

$$\vec{P} = \underbrace{\epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}}_{\vec{D}} - \epsilon_0 \vec{E}$$

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

Spontane, schaltbare Polarisation führt zu ferroischen Effekten



→ Analogie zum Ferromagnetismus oder harten Supraleitern

Ferroelektrizität

Polarisationshysterese

Material mit schaltbarer Polarisation

Definition der Kenngrößen:

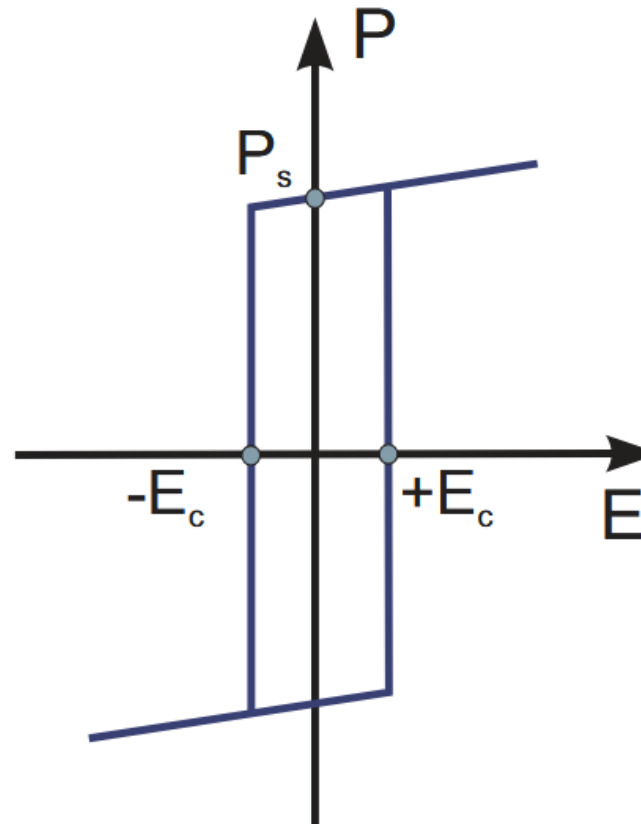
E_c ... Koerzitivfeldstärke

P_s ... Sättigungspolarisation

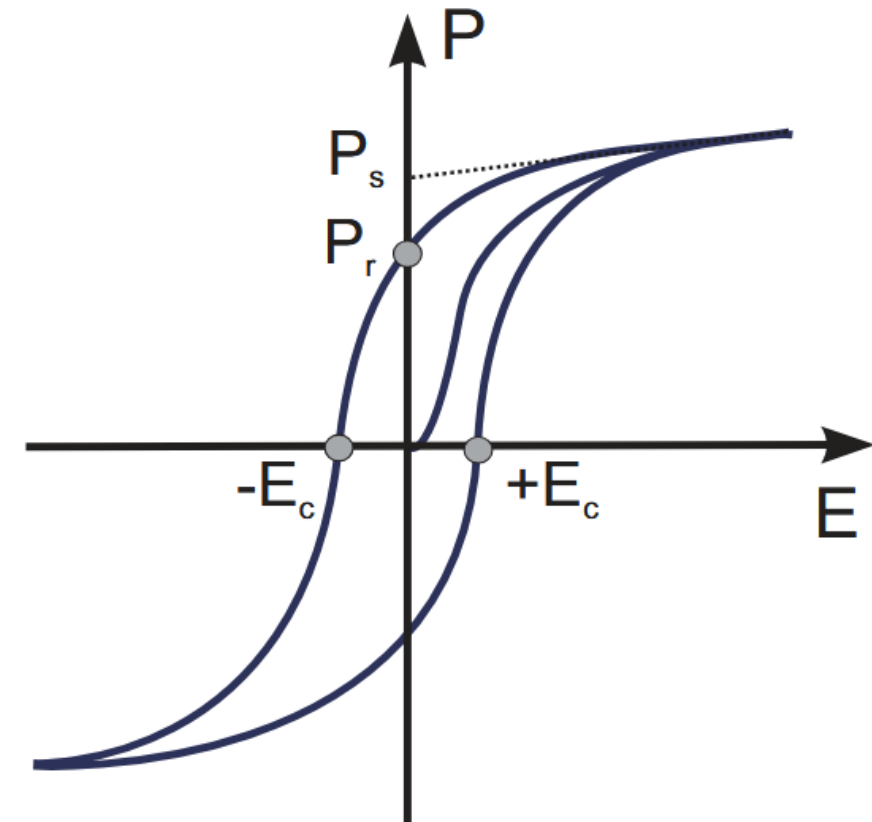
P_r ... remanente Polarisation

Lineare Abhängigkeit erst bei hohen elektrischen Feldern

$$\vec{P} \sim \vec{E}$$



Einkristall

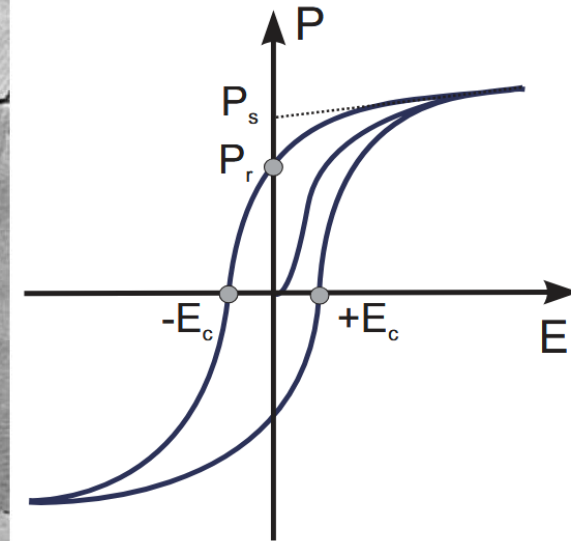
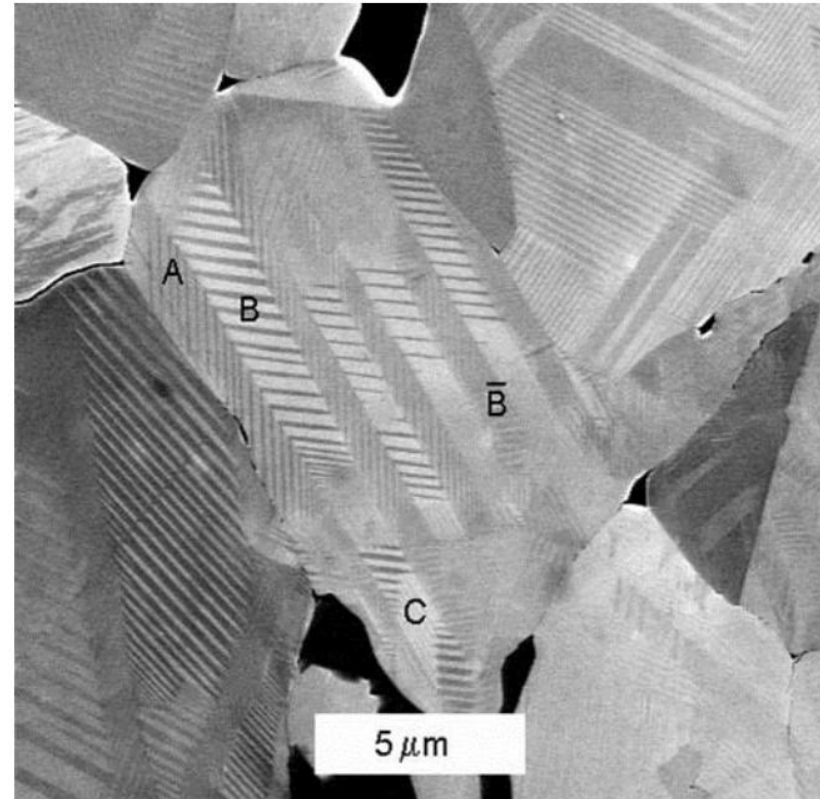
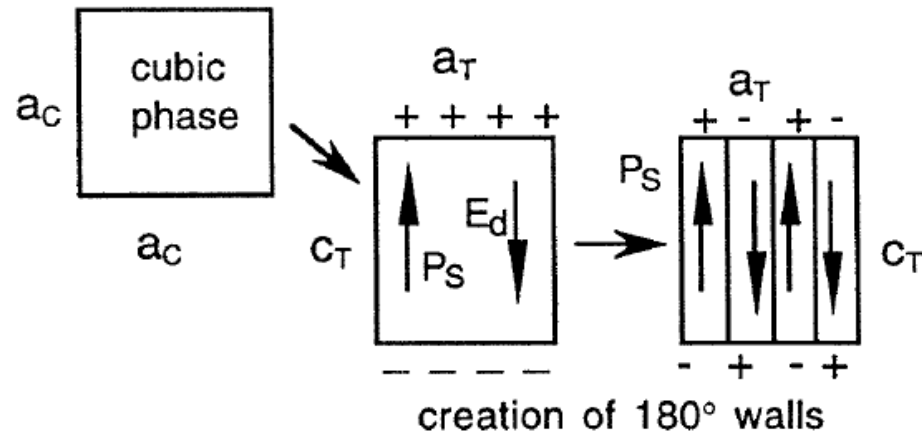


Polykristallines Material

Ferroelektrizität

Ferroelektrische Domänen

Reduktion von Streufeldern führt zur Ausbildung ferroelektrischer Domänen (Weissche Bezirke) beim Phasenübergang (Reduzierung des Depolarisationsfeldes E_d)

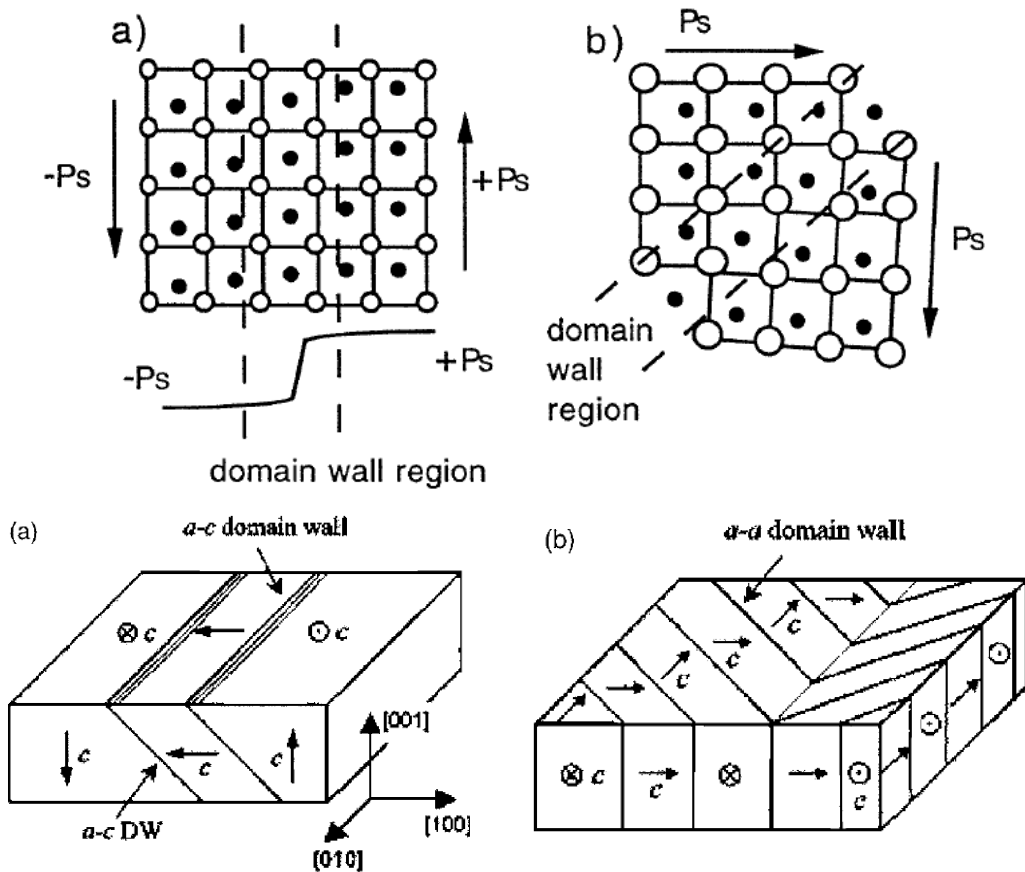


Makroskopische Kompensation der Dipolmomente in Ausgangszustand (Neukurve)

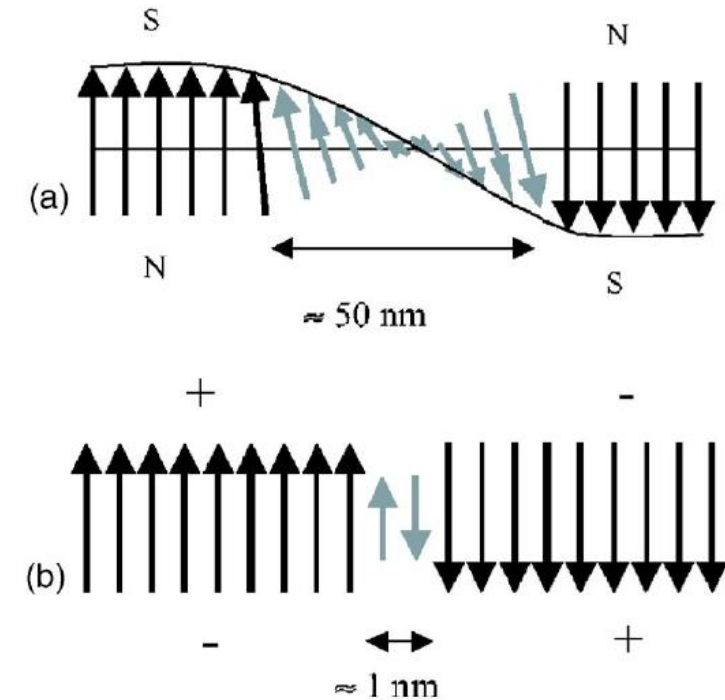
Ferroelektrizität

Domänenwände

Typischerweise Dicke von wenigen Gitterzellen



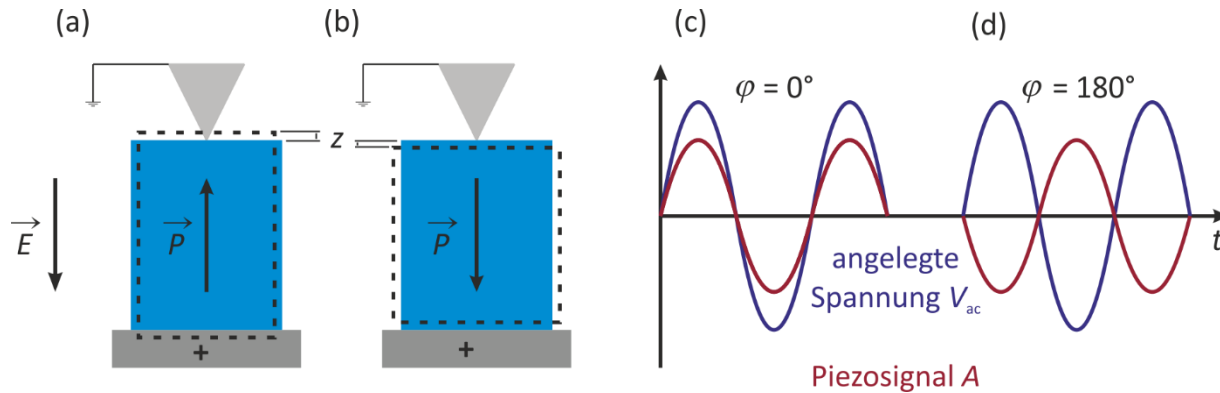
Vergleich mit Ferromagneten (180° Domänengrenze)



Kopplungsenergie zwischen elektrischen Dipolen ist deutlich geringer als Austauschwechselwirkung von Spins

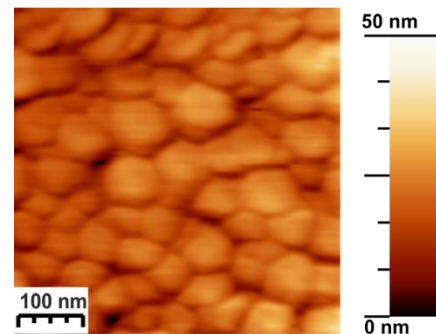
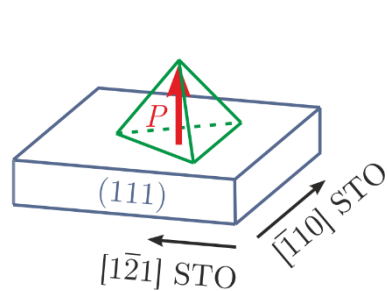
Ferroelektrizität

Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

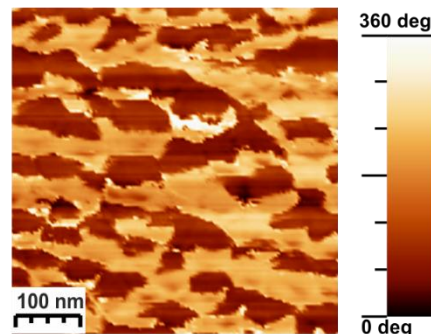


- Abbildung und Manipulation von ferroelektrischen Domänen mit leitfähiger Spitze
- Nutzung des inversen piezoelektrischen Effektes

Beispiel: PMN-PT Schichten auf SrTiO_3 Einkristallen



Topographie



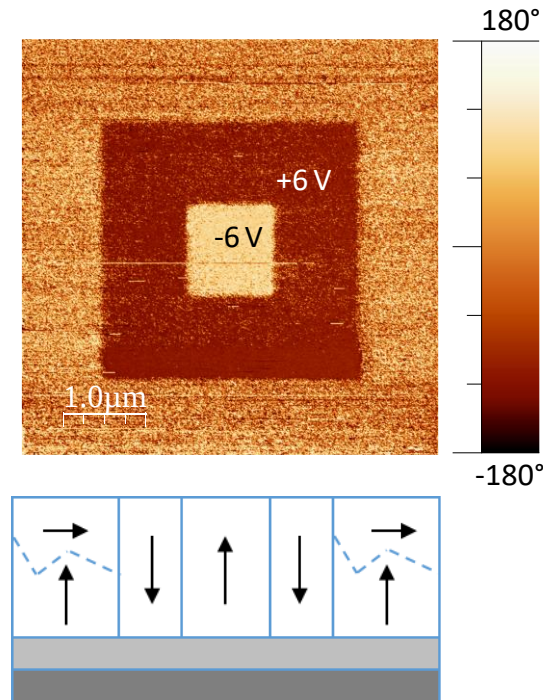
Vertikales PFM

→ Deutliche antiparallele out-of-plane Domänenstruktur

Ferroelektrizität

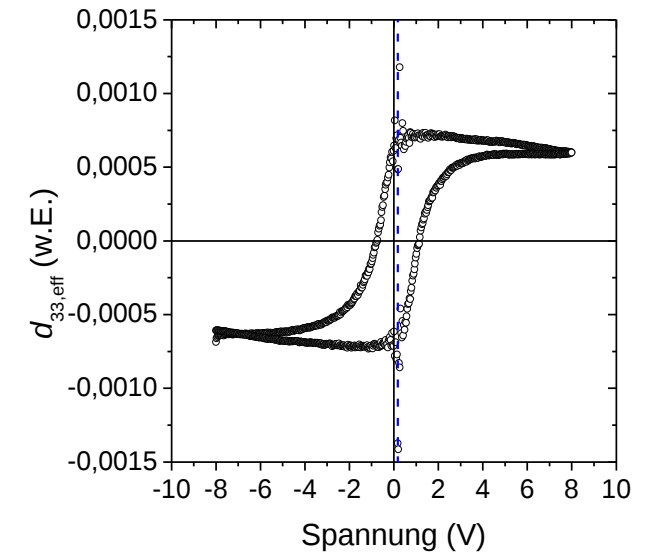
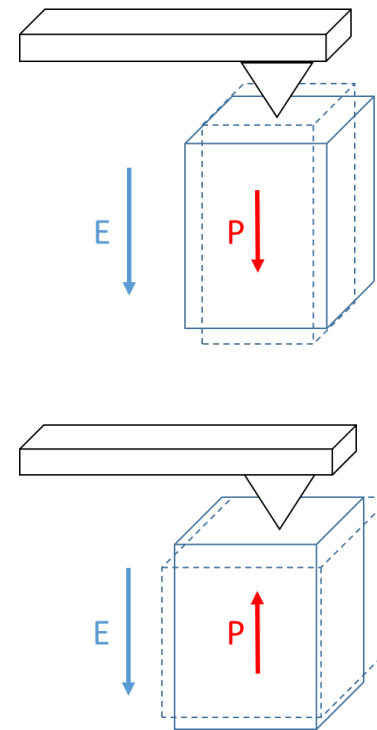
Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

Lokales Schreiben von ferroelektrischen Domänen



Epitaktische BaTiO₃-Schichten auf SrTiO₃ Einkristallen

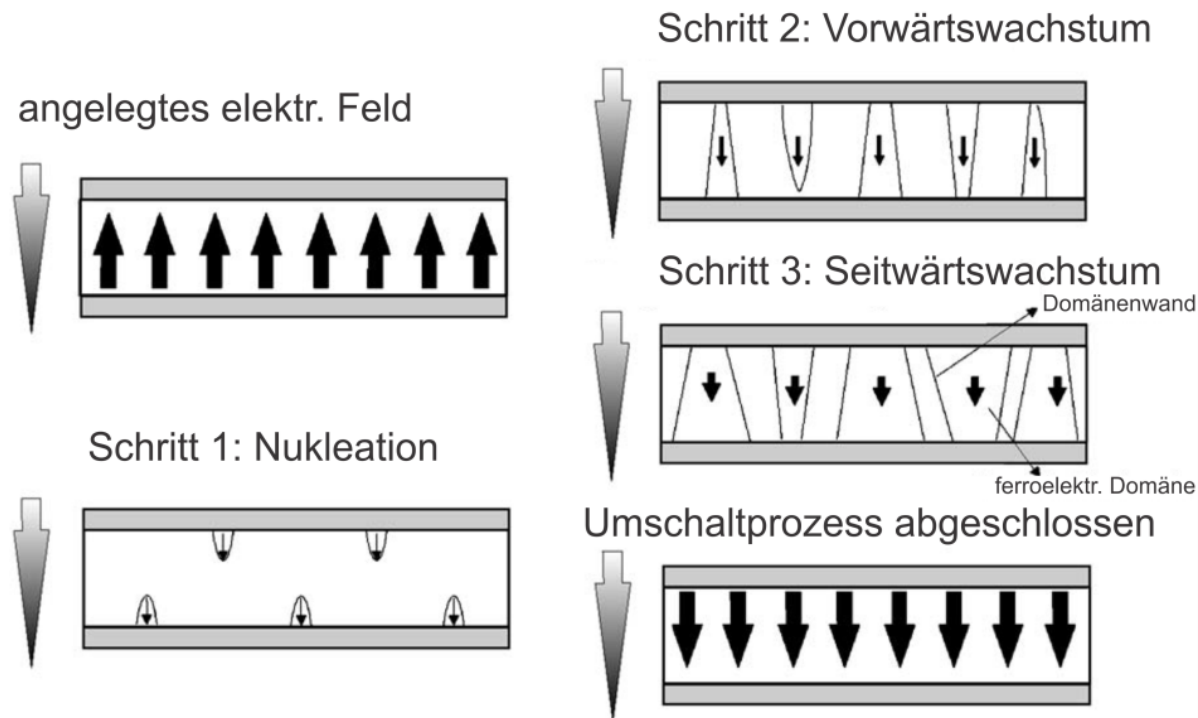
Lokales Untersuchung von ferroelektrischen Eigenschaften



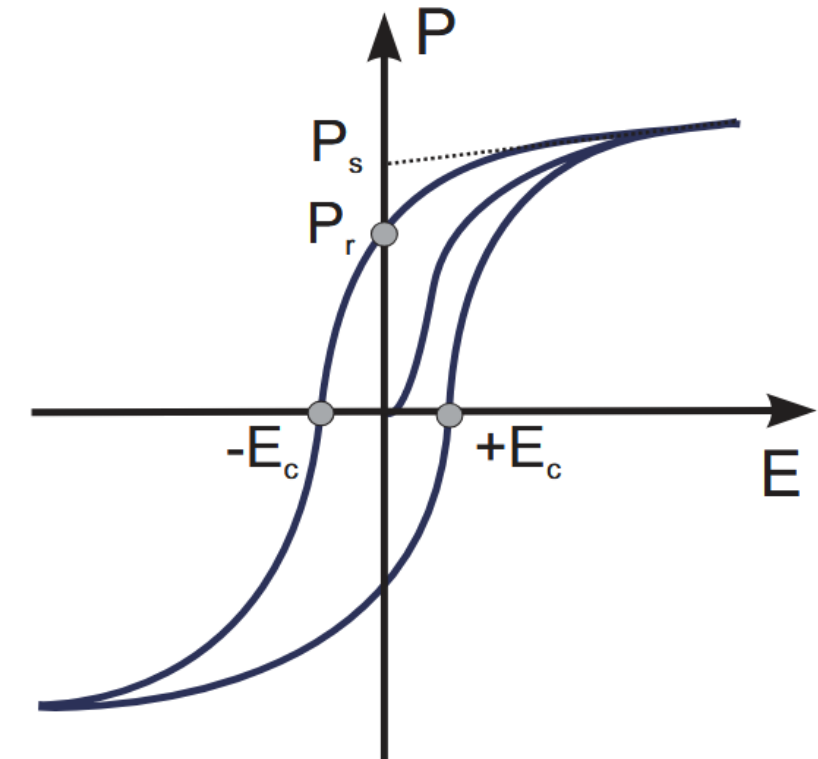
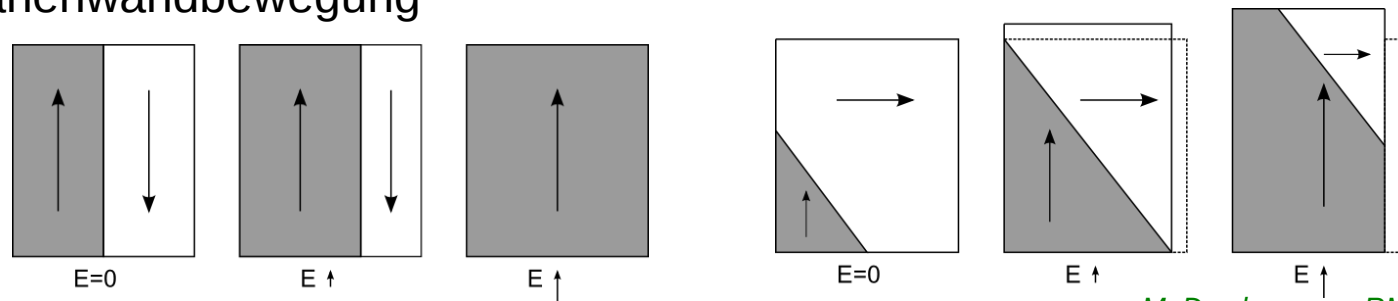
Inverser piezoelektrischer Effekt: $\Delta l = d_{33} \cdot U$

Ferroelektrizität

Schalten von ferroelektrische Domänen



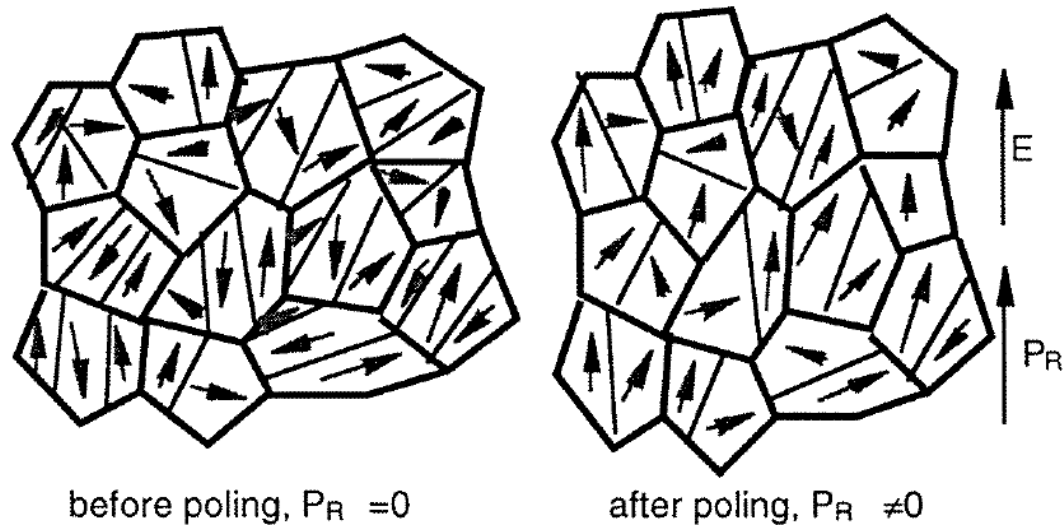
Domänenwandbewegung



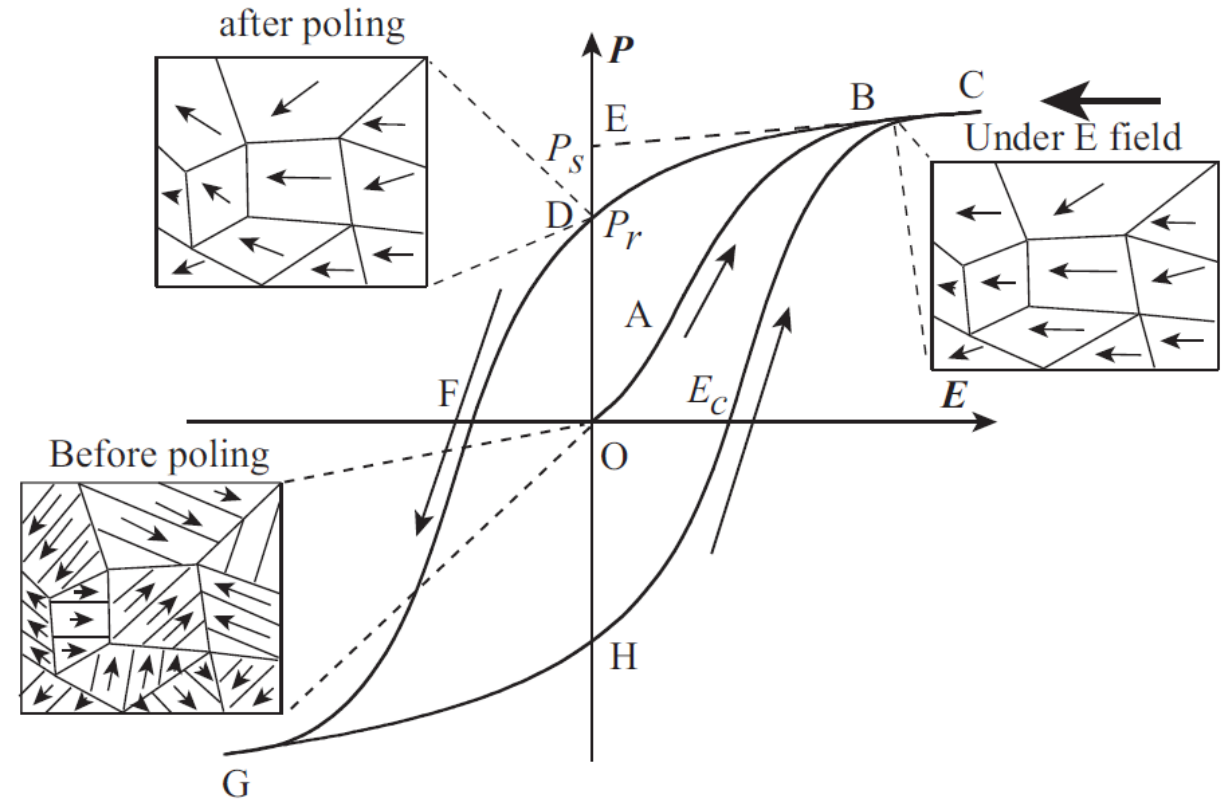
Ferroelektrizität

Polung eines ferroelektrischen Materials

Polykristallines Material

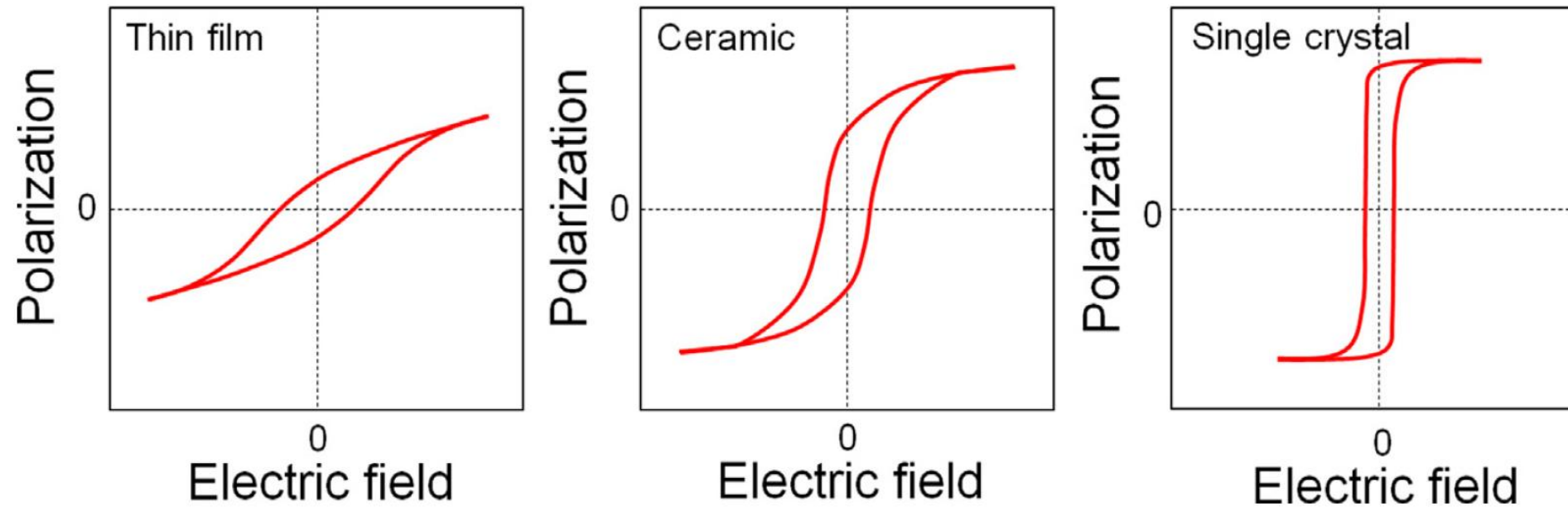


- Einstellen eines definierten Ausgangszustandes
- Polarisation ist an Kristallstruktur gekoppelt
- Keine Umordnung der Gefügestruktur!



Ferroelektrizität

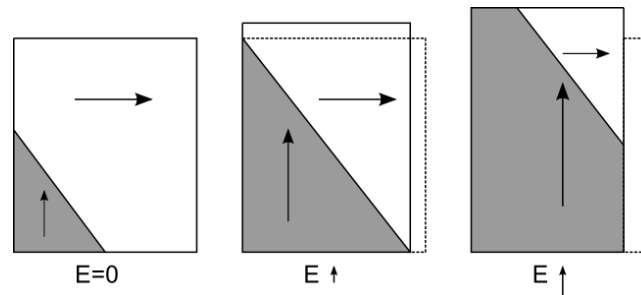
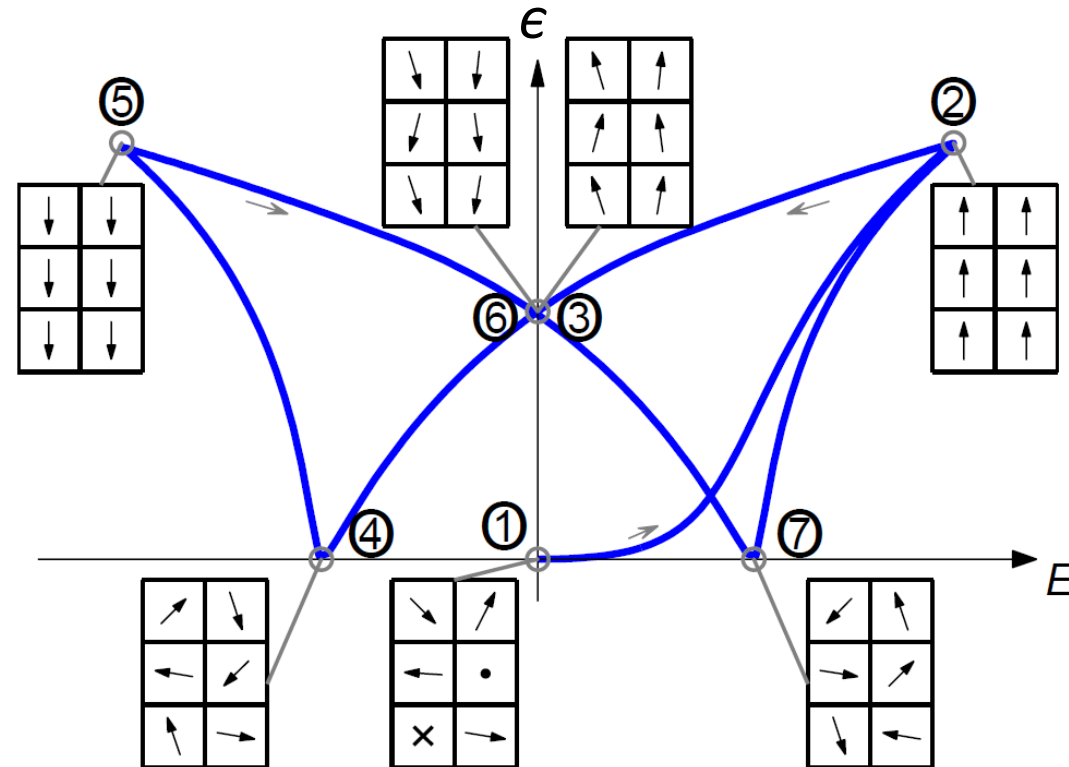
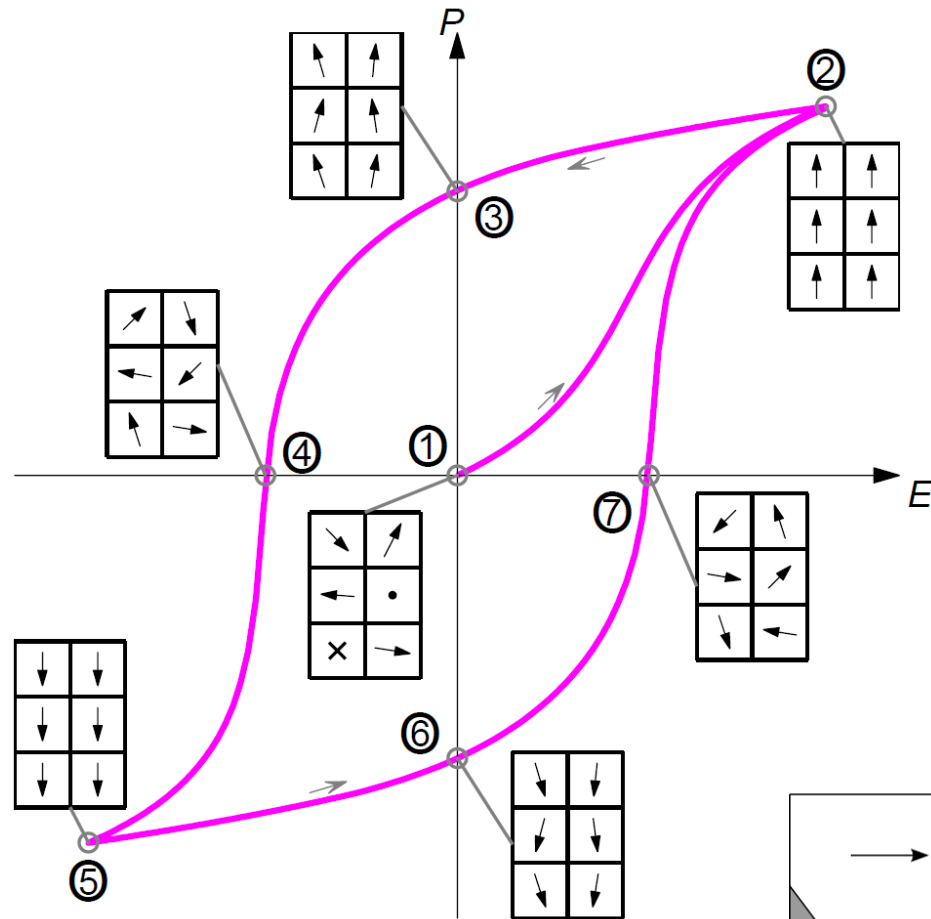
Einfluss der Geometrie auf die Hysterese



- Remanente Polarisierung am größten für Einkristalle
- Polykristallines keramisches Material: zusätzlicher Einfluss der Korngrenzen
- Schichten: Einfluss der Substratgrenzfläche

Ferroelektrizität

Dehnung ferroelektrischer Materialien

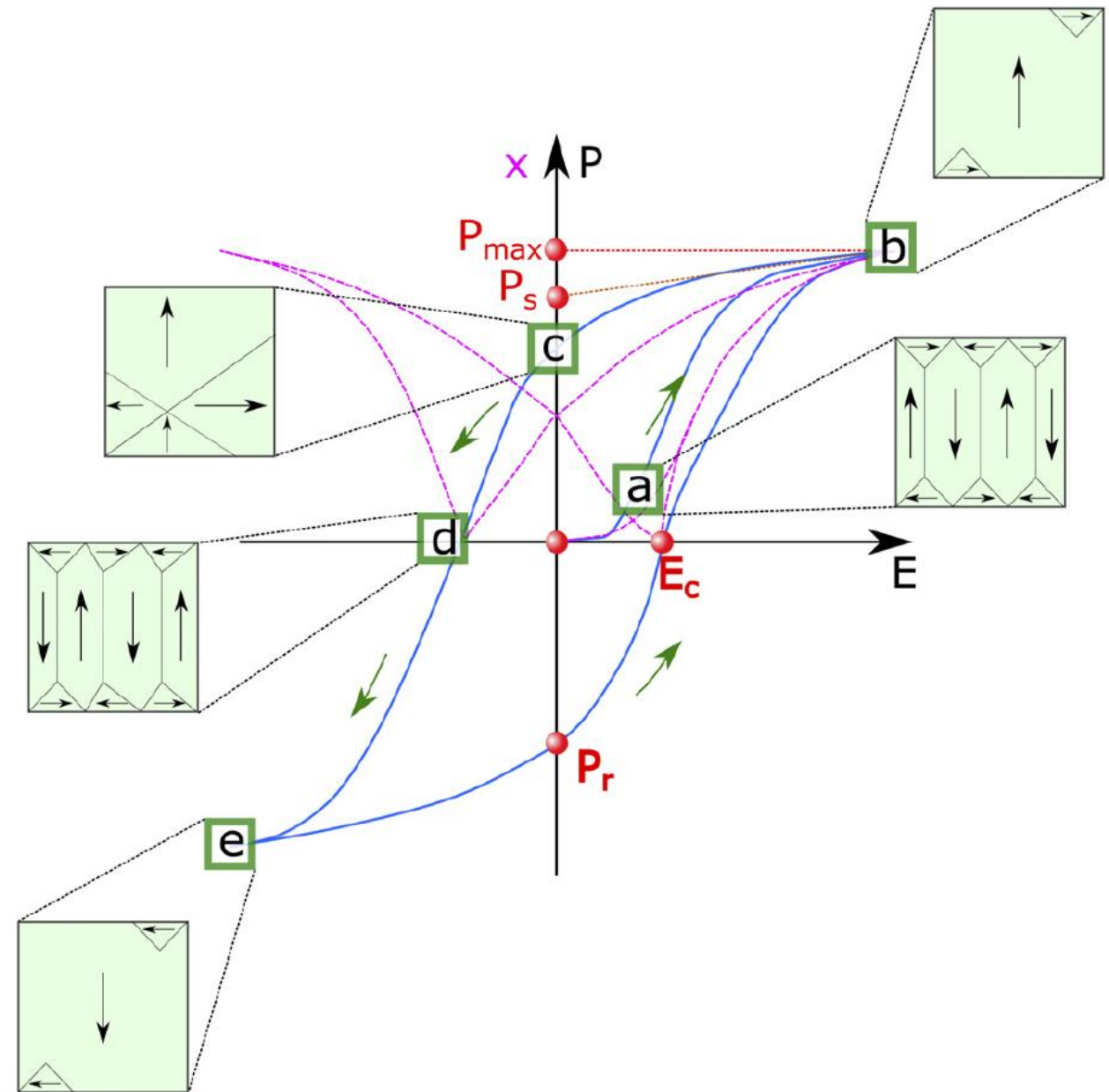
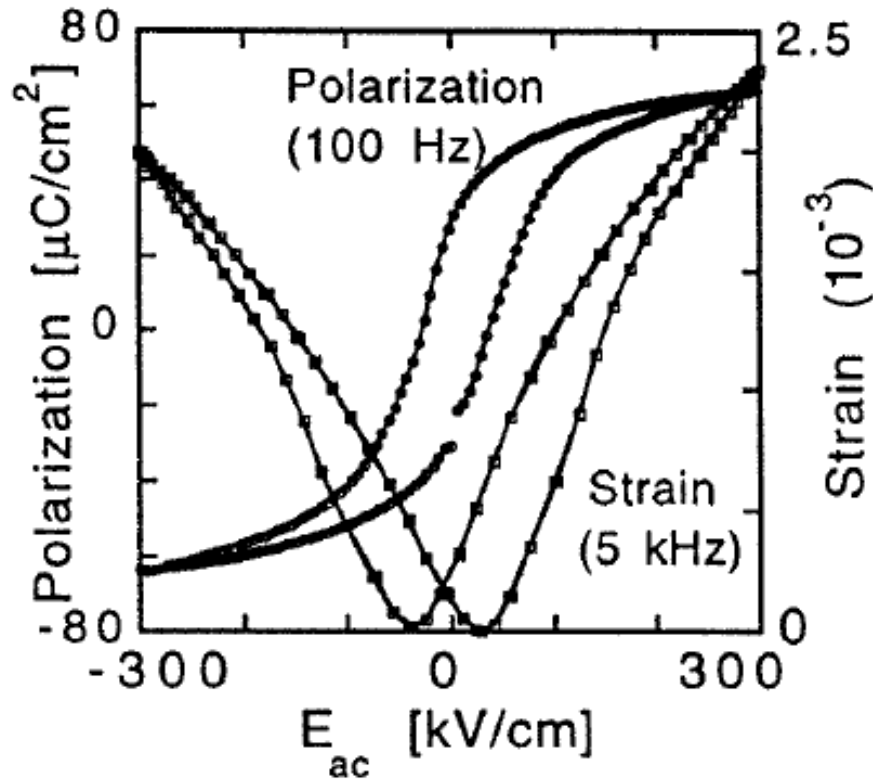


→ Typische
„Schmetterlingskurve“

Ferroelektrizität

Dehnung ferroelektrischer Materialien

Bsp.: (111)-orientierte PZT-Schicht (300 nm Dicke)

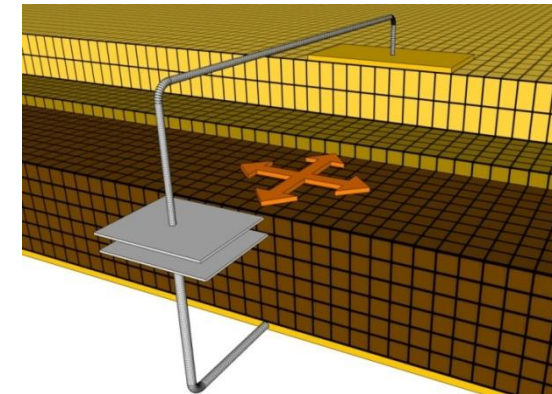


Ferroelektrizität

Dehnung ferroelektrischer Materialien

Beispiel: $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.28\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) Einkristall

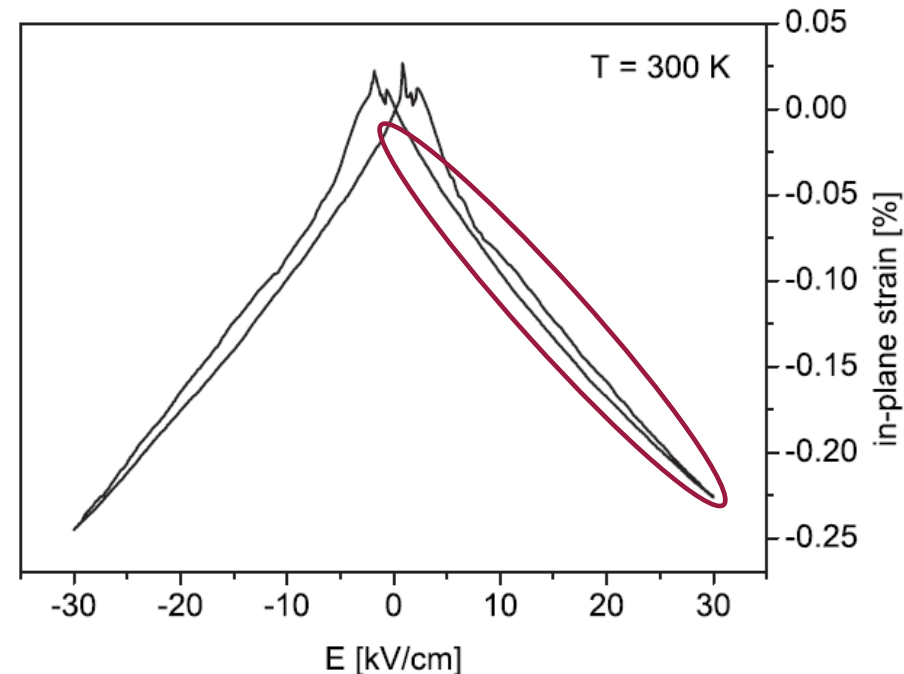
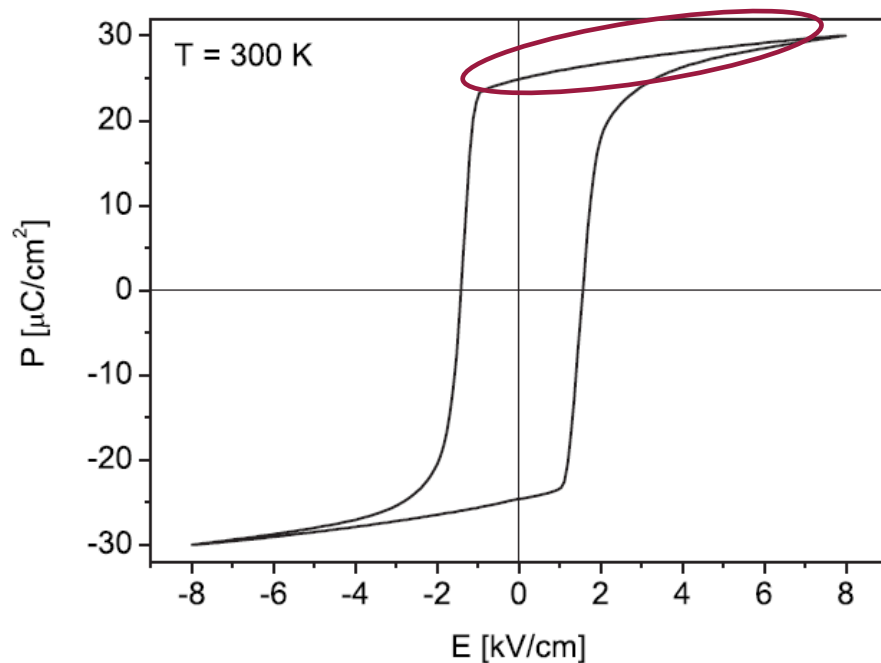
- Großer linearer Bereich, aber nur eine Polarität verwendbar
- Schalten der Polarisierung bei entgegengesetztem Feld



Funktionale
Schicht

Puffer

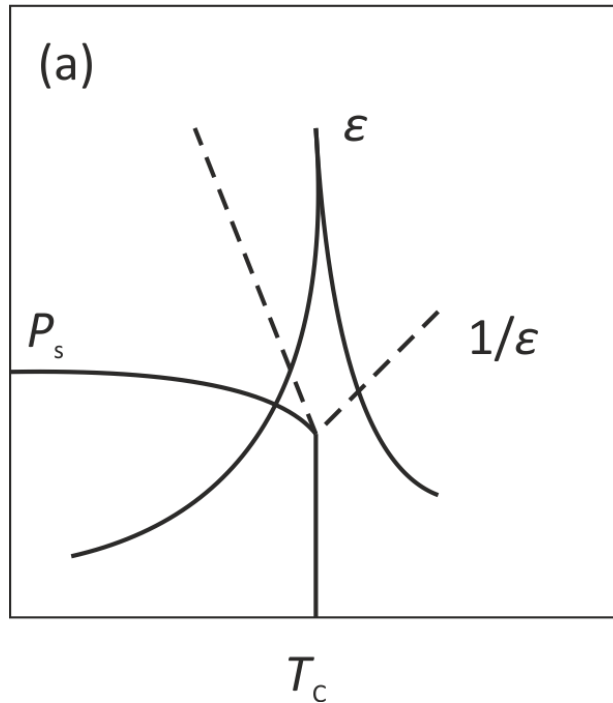
PMN-PT
Einkristall



Ferroelektrizität

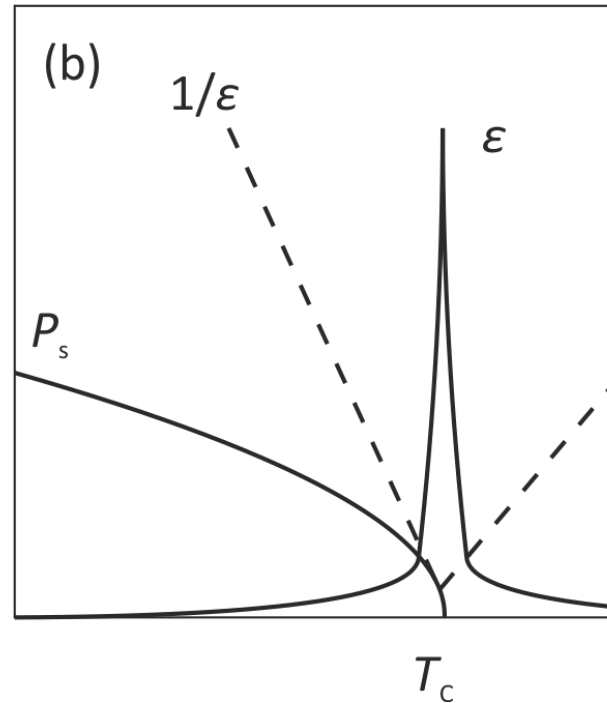
Verhalten am Phasenübergang

Phasenumwandlung
1. Ordnung



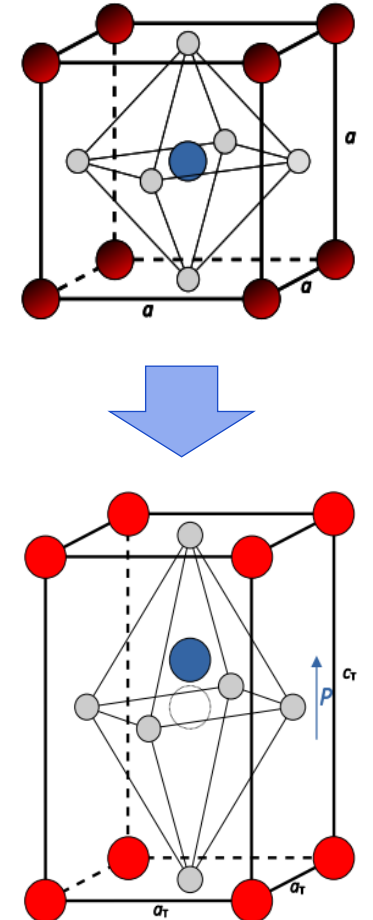
Entstehung eines spontanen
Dipols

Phasenumwandlung
2. Ordnung



Kontinuierliche Entwicklung
des Dipols

- Übergangstemperatur T_c : Curie-Temperatur
- Am Phasenübergang wird ϵ maximal



Ferroelektrizität

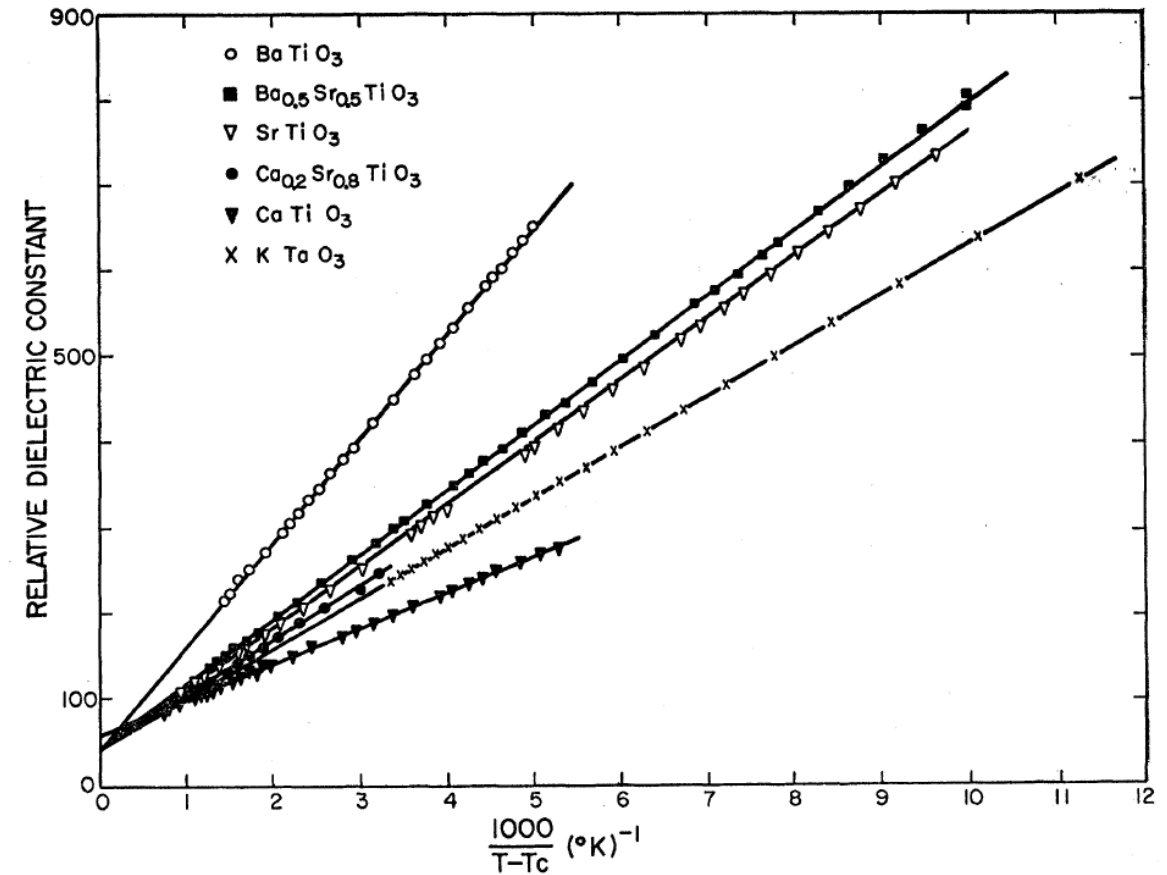
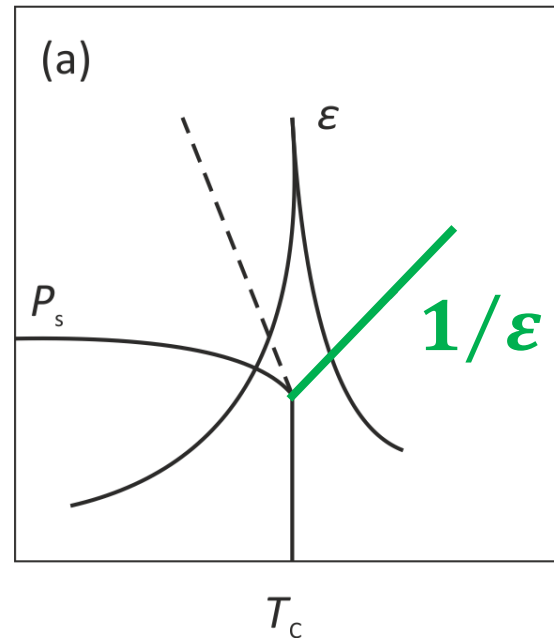
Thermodynamische Beschreibung

Für Temperaturen oberhalb der
paraelektrischen Curie-Temperatur T_c gilt:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_L + \frac{C}{T - T_c} \approx \frac{C}{T - T_c}$$

Curie-Weiss-Gesetz

C ... Curie-Konstante



Ferroelektrizität

Thermodynamische Beschreibung

Am Phasenübergang wird ϵ maximal

Unterhalb des Phasenübergangs gilt:

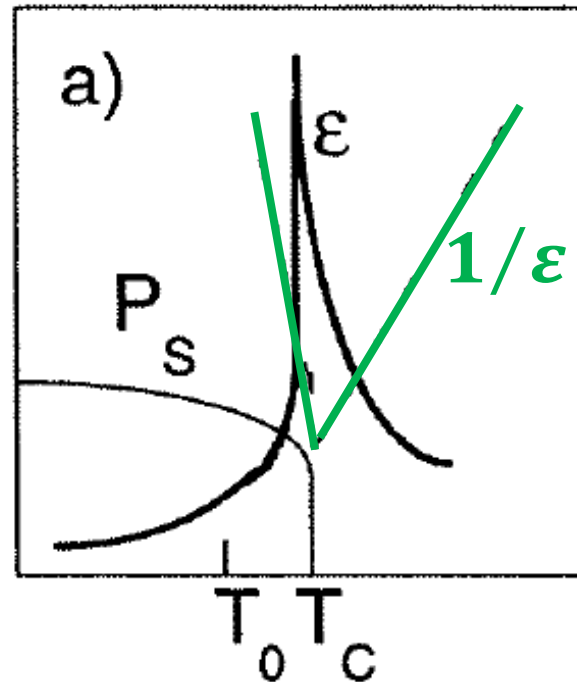
$$\frac{1}{\epsilon} \approx -2 \left(\frac{T - T_c}{C} \right)$$

Zusätzlicher spontane Verspannung am Phasenübergang 1. Ordnung:

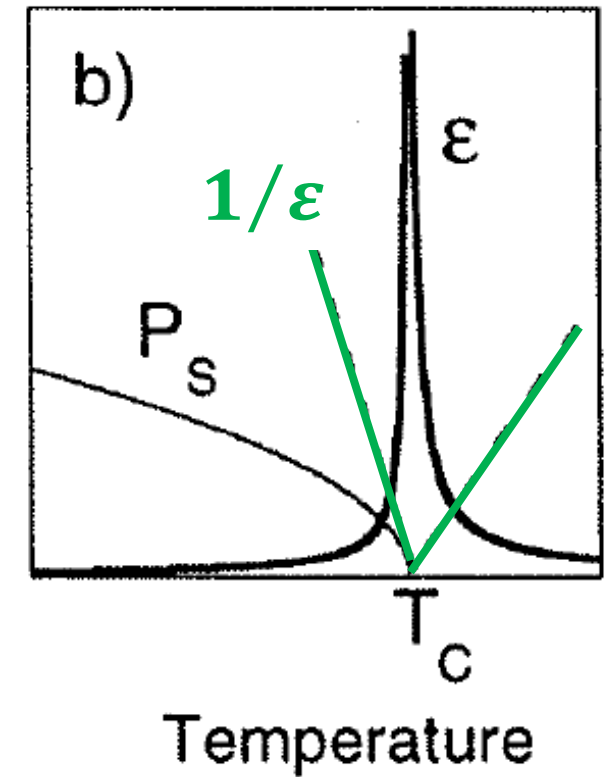
$$\epsilon_s \sim P_s^2$$

Basiert auf Elektrostriktion!

PÜ 1. Ordnung



PÜ 2. Ordnung

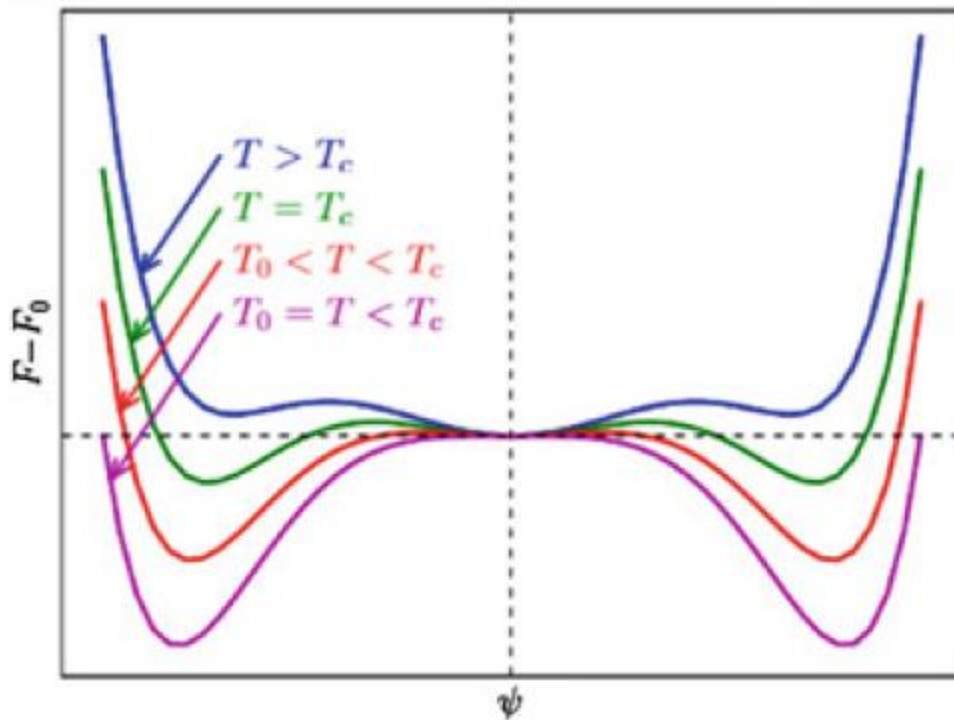


Ferroelektrizität

Thermodynamische Beschreibung

Beschreibung der Phasenübergänge mit der Landau-Ginzburg-Devonshire-Theorie

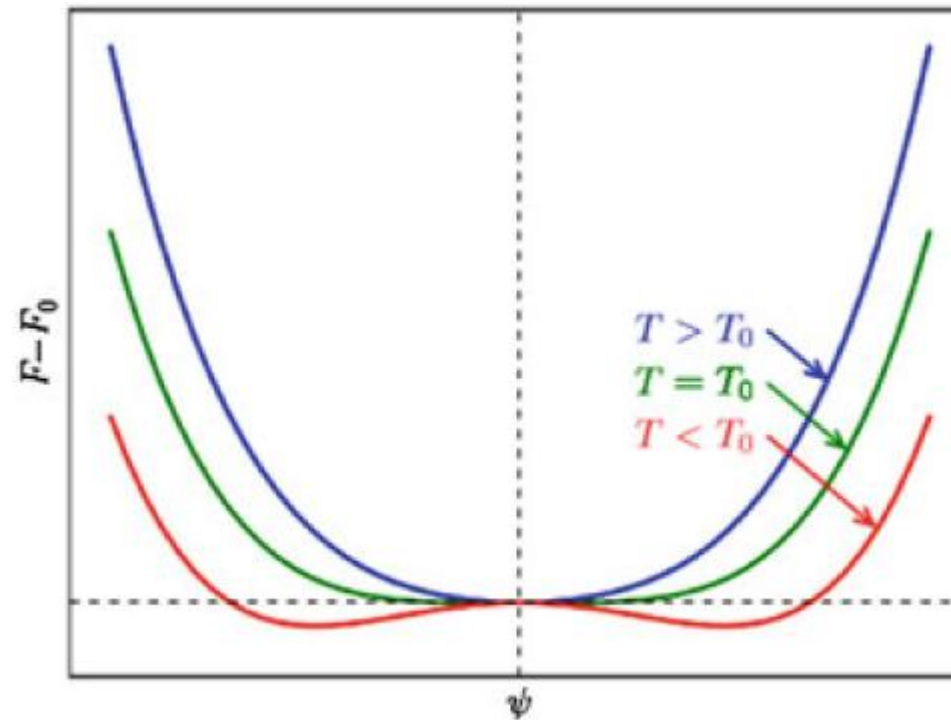
Phasenübergang 1. Ordnung



$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha_1 P^2 + \frac{1}{4}\alpha_2 P^4 + \frac{1}{6}\alpha_3 P^6$$

$$\alpha_1 = \alpha_0(T - T_0)$$

Phasenübergang 2. Ordnung



$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha_1 P^2 + \frac{1}{4}\alpha_2 P^4$$

Ferroelektrizität

Thermodynamische Beschreibung

Verwendung von Termen höherer Ordnung

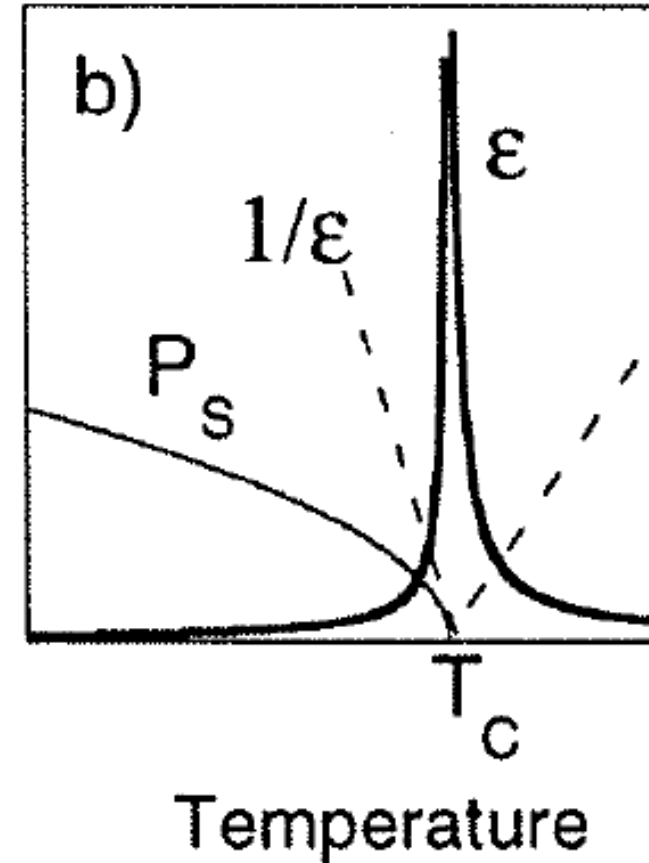
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \alpha_1 P + \alpha_2 P^3 + \alpha_3 P^5 + \dots$$

α_i ... Devonshire Koeffizienten

Für Phasenübergang 2. Ordnung gilt:

$$P_s^2 = -\frac{(T - T_c)}{\alpha_2 C} \quad (\alpha_2 > 0, T < T_c)$$

α_2 ... Konstante



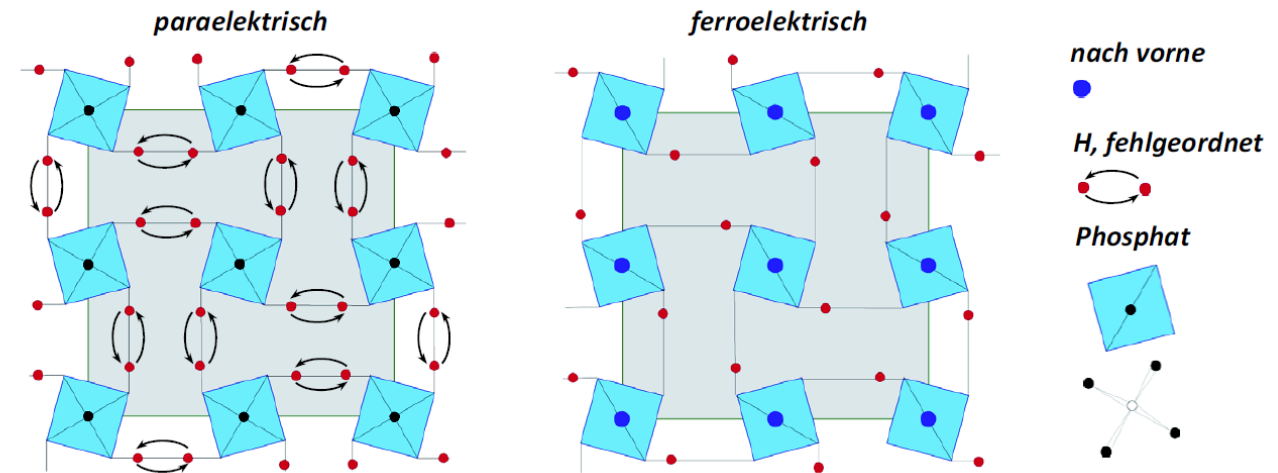
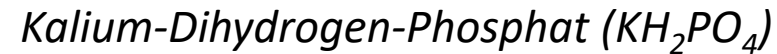
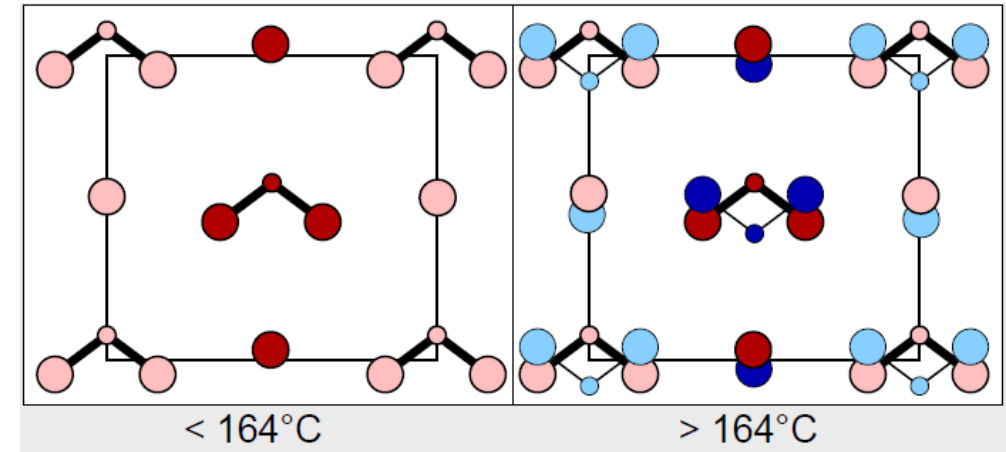
Ferroelektrische Materialien

Ordnungs-Unordnungssysteme

Komplexe Anionen, die unterschiedliche Orientierung einnehmen können

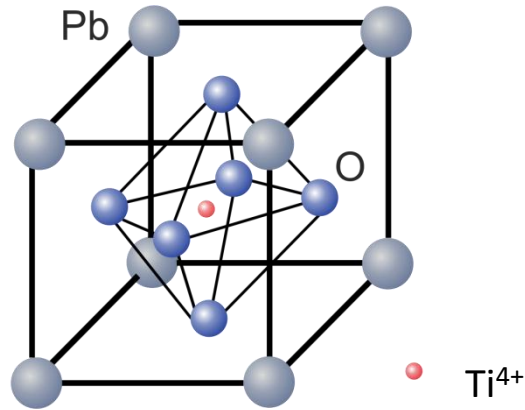
Oberhalb T_c : statistische Verteilung der Dipole

Unterhalb T_c : Nur eine Verteilung, aber schaltbar

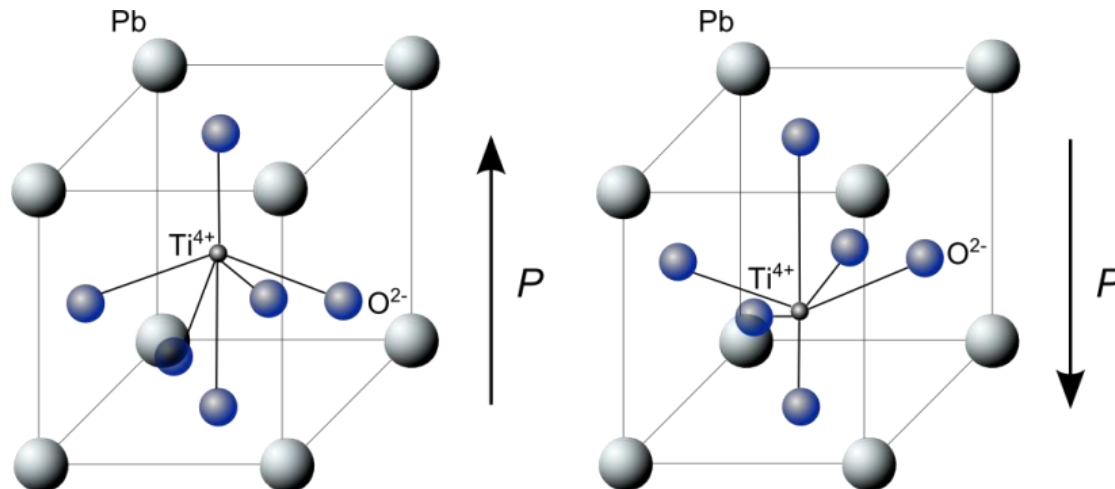


Ferroelektrische Materialien

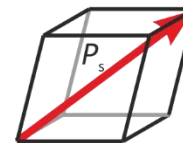
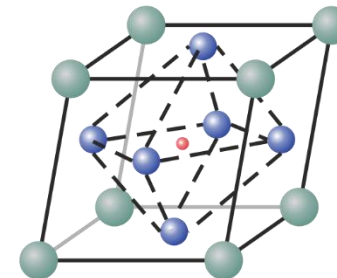
Displazive Systeme



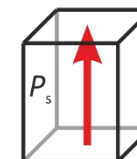
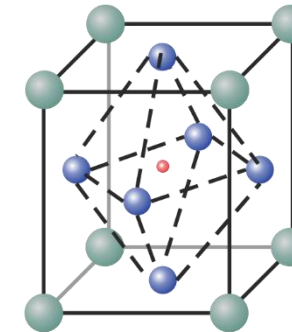
- Phasenübergang in eine andere Struktur führt zur Verschiebung der Ionengitter
- Spontane Polarisierung abhängig von Struktur der Einheitszelle



rhomboedrisch



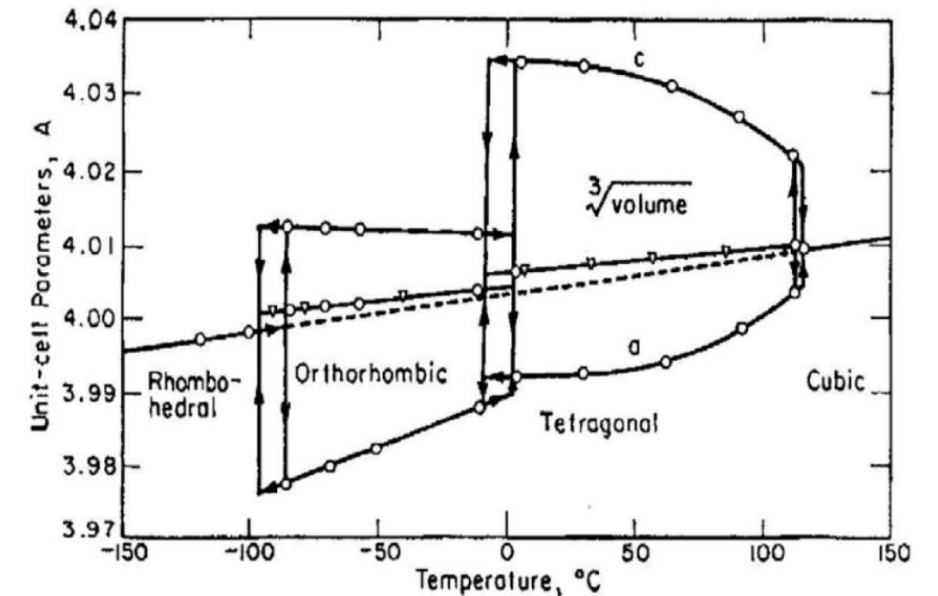
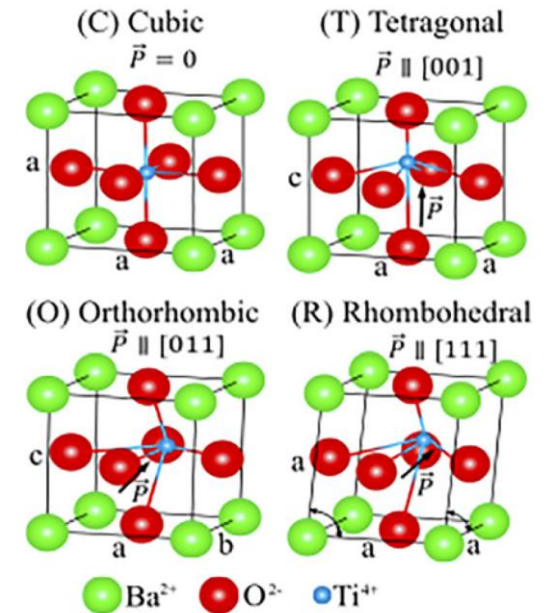
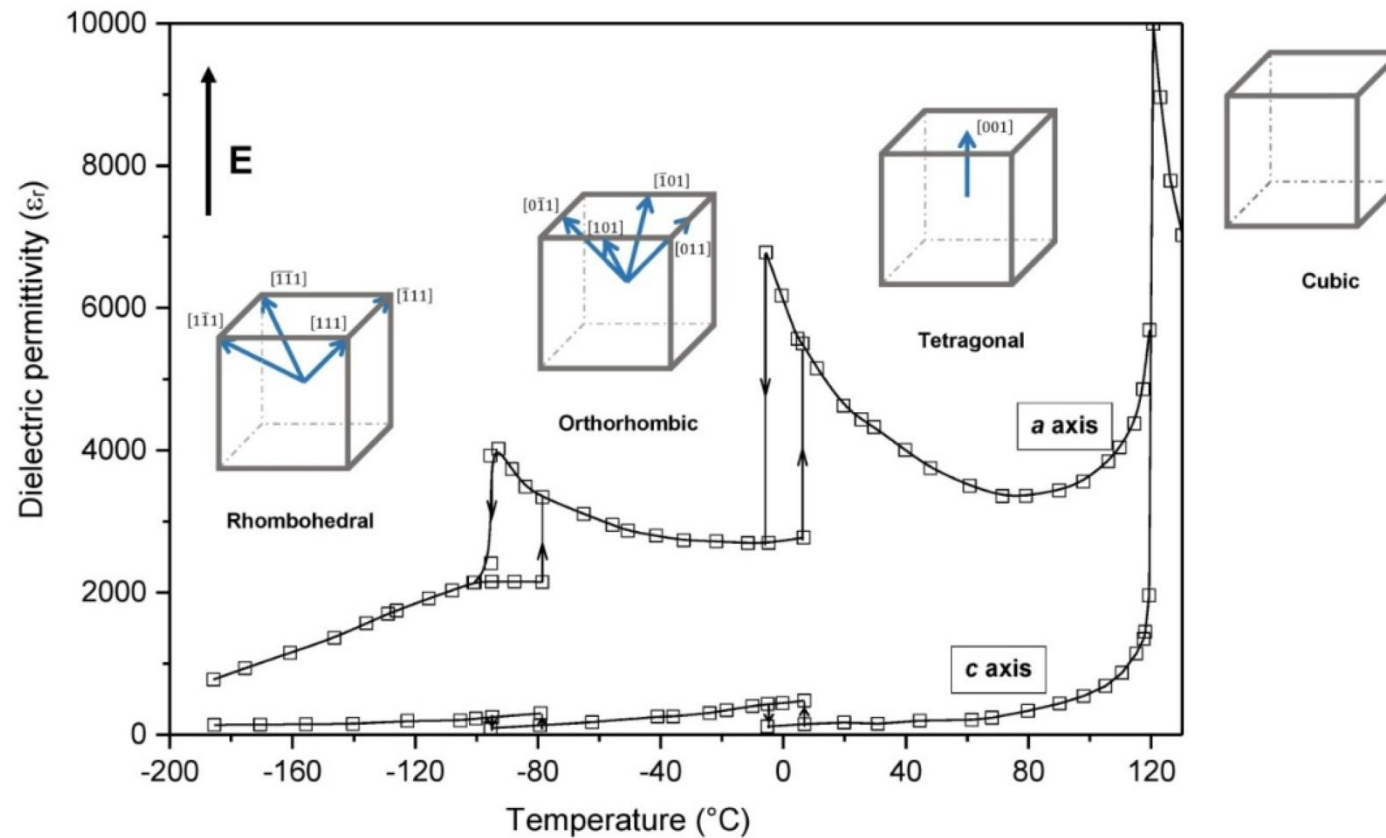
tetragonal



Ferroelektrische Materialien

Displazive Systeme: BaTiO₃

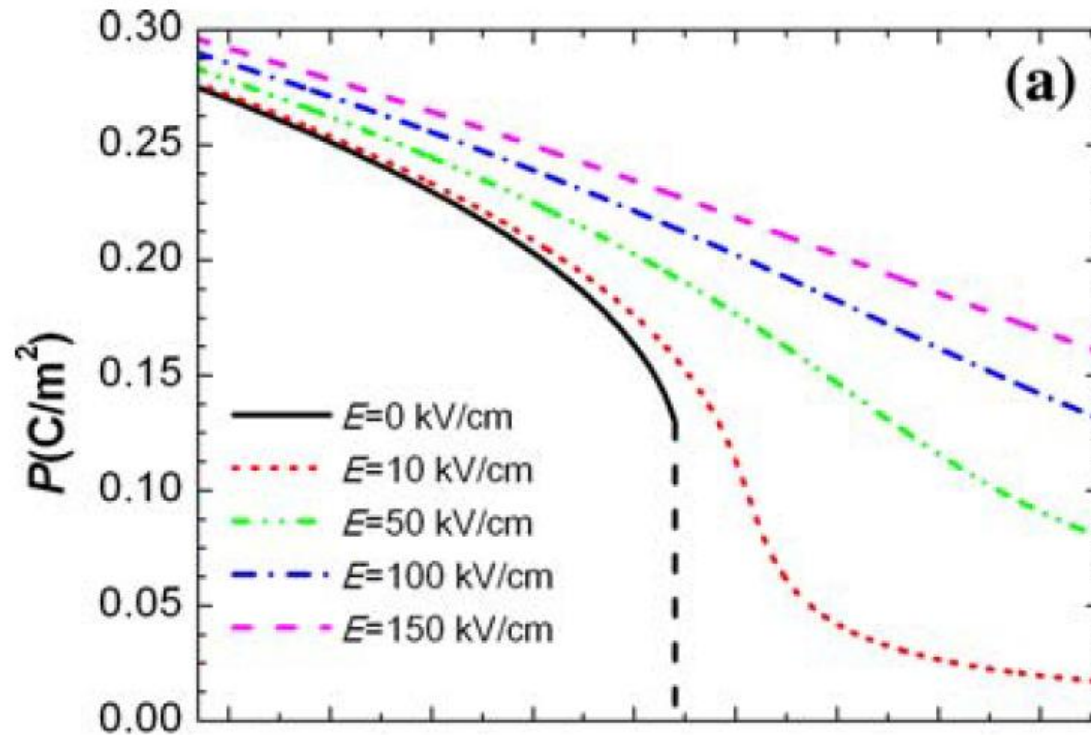
Mehrere strukturelle Übergänge mit unterschiedlicher Polarisierung



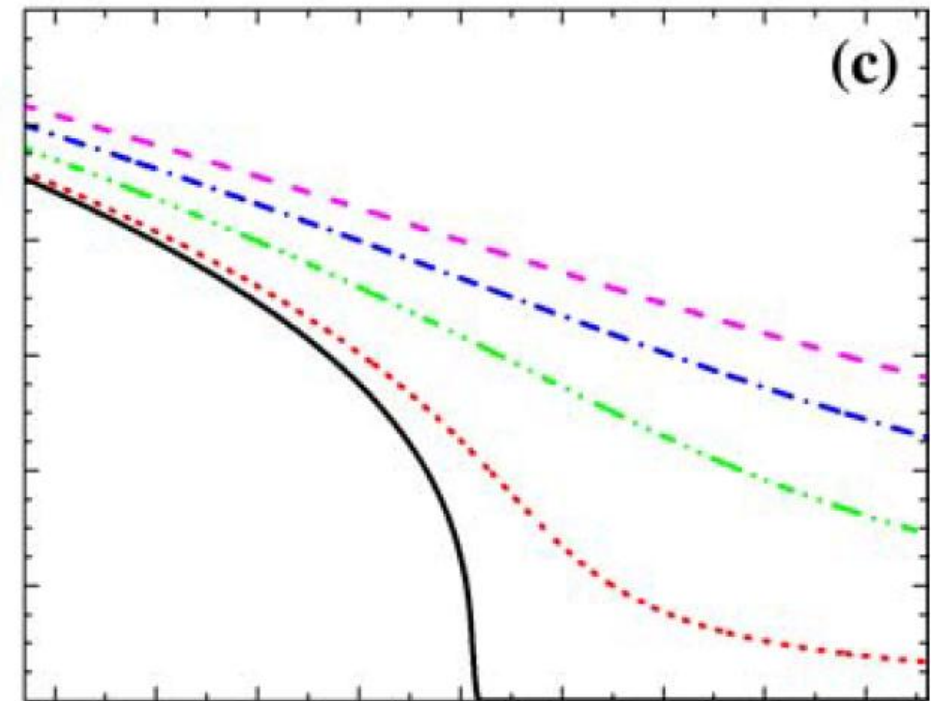
Ferroelektrische Materialien

Displazive Systeme: BaTiO_3

Einfluß der Randbedingungen:



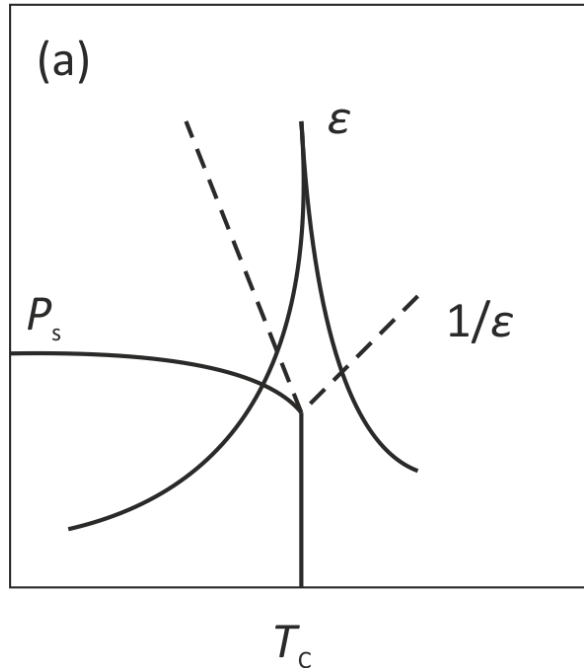
Eindomäniger Einkristall:
Phasenübergang 1. Ordnung



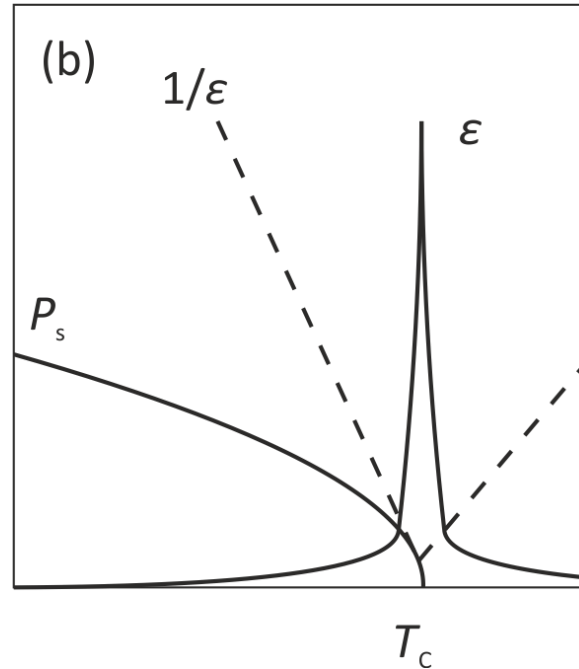
Laterale Klemmung:
Phasenübergang 2. Ordnung

Ferroelektrische Materialien

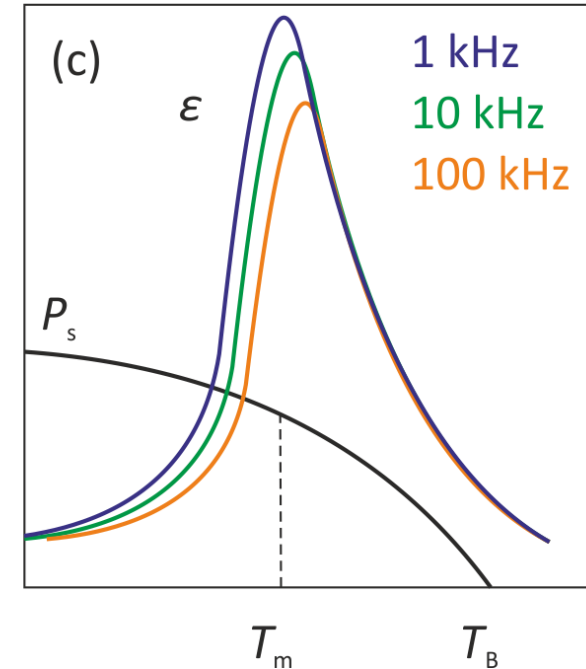
Relaxor-Ferroelektrika



Phasenübergang
1. Ordnung FE



Phasenübergang
2. Ordnung FE



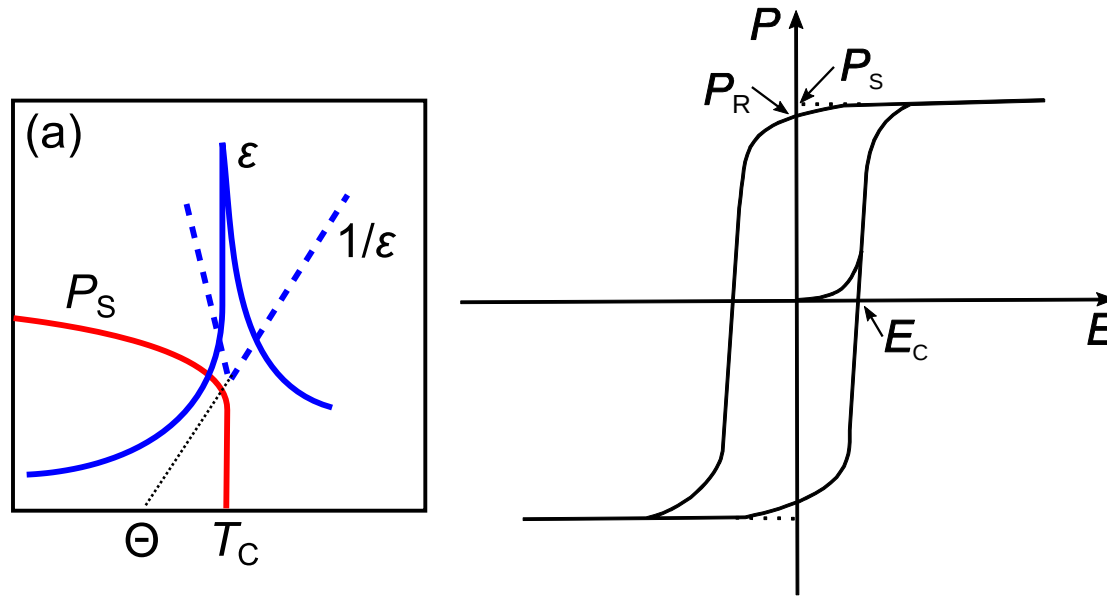
Phasenübergang
Relaxor

- Zeitabhängigkeit bei Relaxor-Materialien
- Maximum von ϵ im Bereich von T_C , aber keine Phasenumwandlung beobachtet
- Existenz einer Polarisation weit oberhalb von T_m

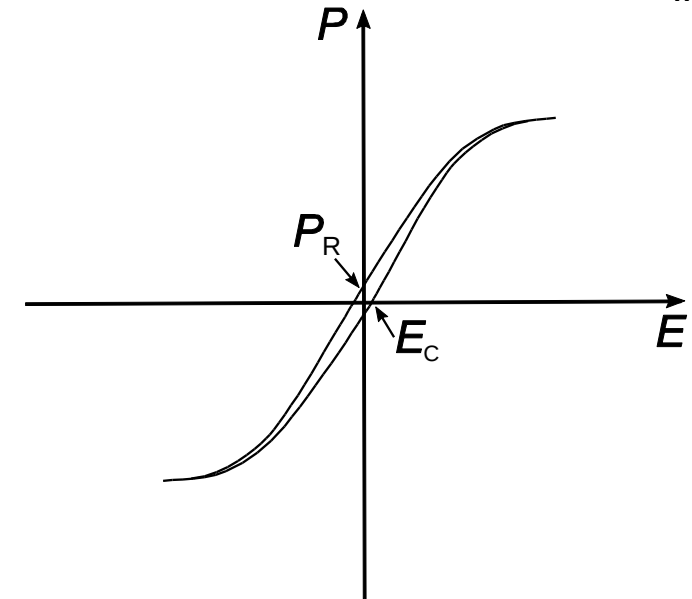
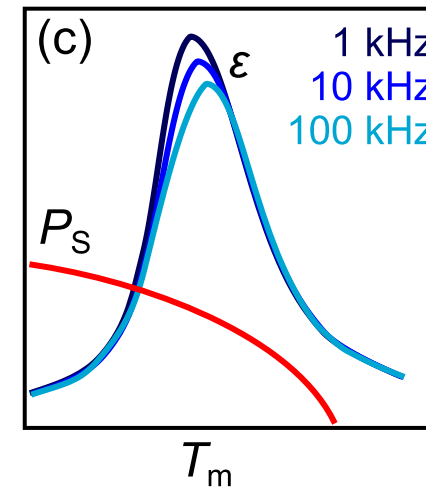
Ferroelektrische Materialien

Relaxor-Ferroelektrika: Polarisationshysteresese

Klassisches Ferroelektrika



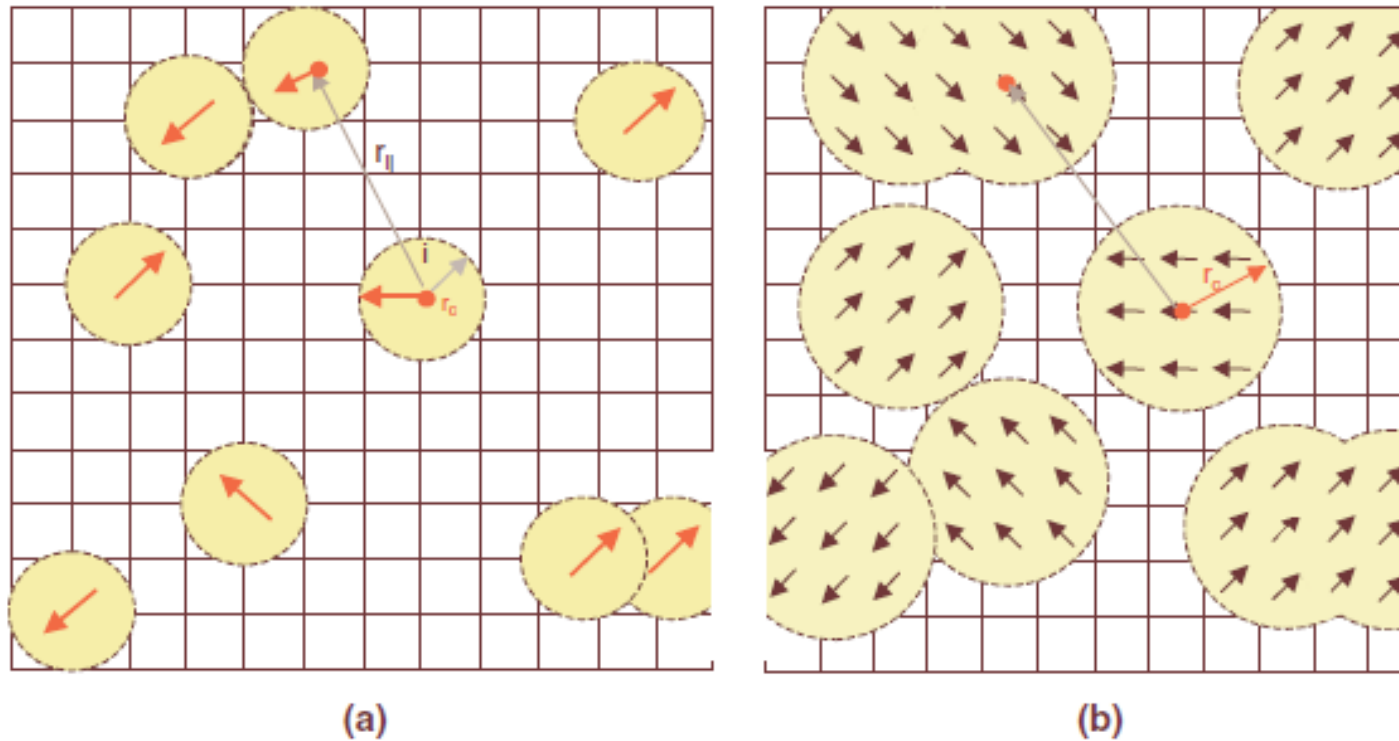
Relaxor-Ferroelektrika



Ferroelektrische Materialien

Relaxor-Ferroelektrika: Polare Nanoregionen

Heterogene Zusammensetzung (Stöchiometrievariationen) führen zu kleinen, lokalen Regionen mit gleicher Polarisierung



Ferroelektrische Materialien

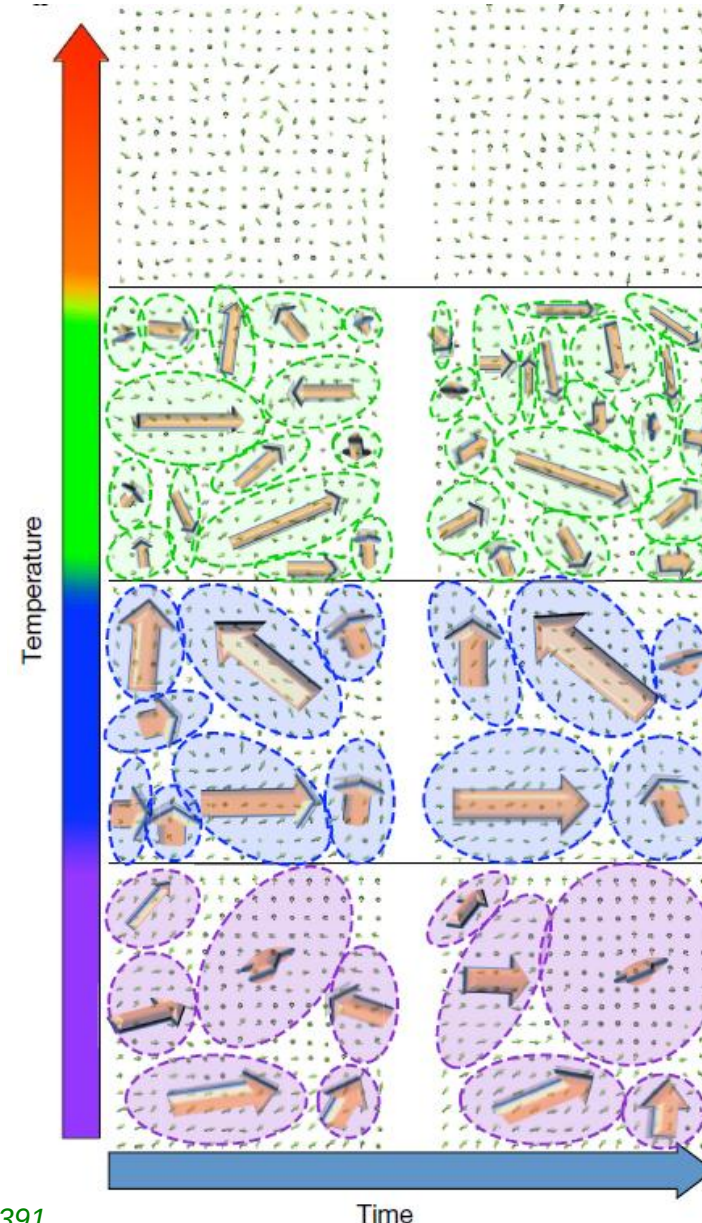
Relaxor-Ferroelektrika: Polare Nanoregionen

Paraelektrische Phase: keine Domänen

Relaxor-Phase: Fluktuierende Domänen unterschiedlicher Größe

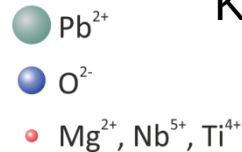
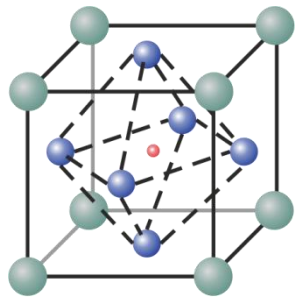
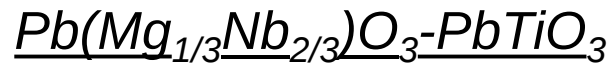
Relaxor-Phase: Koexistenz von fluktuierende und statischen Domänen

„Frozen“ Phase: statische Domänen mit langsamer Dynamik



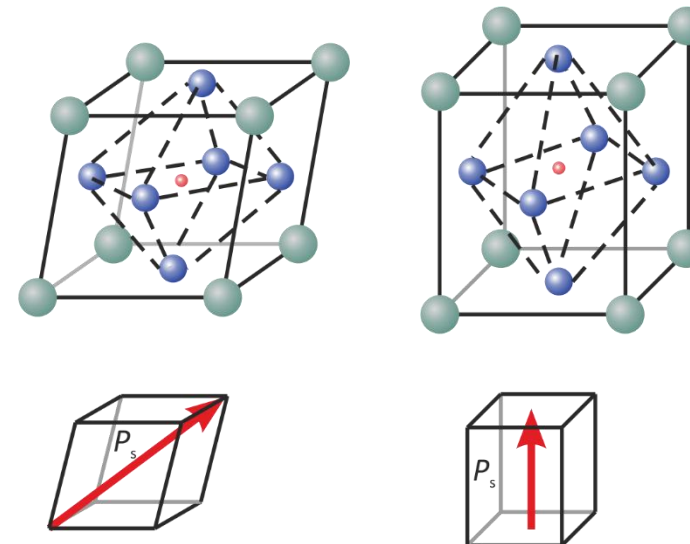
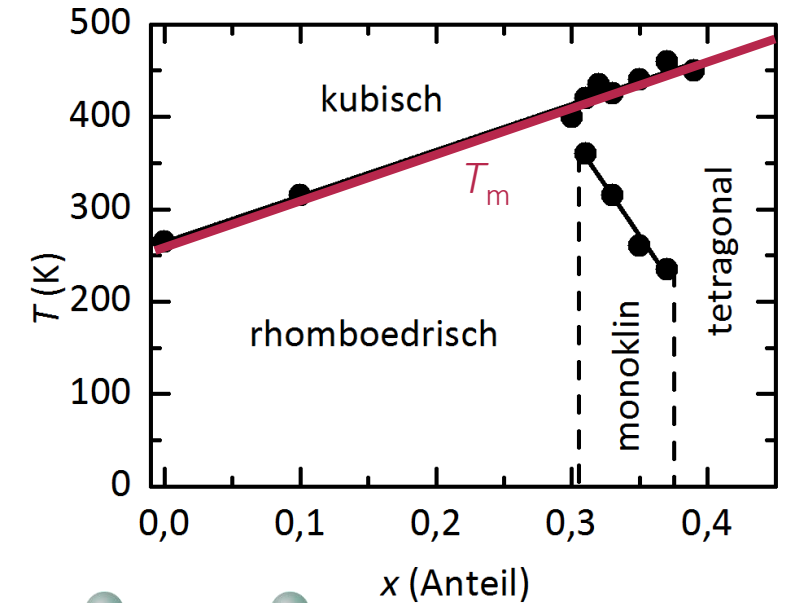
*Aktuelle
Modellvorstellung*

Ferroelektrische Materialien



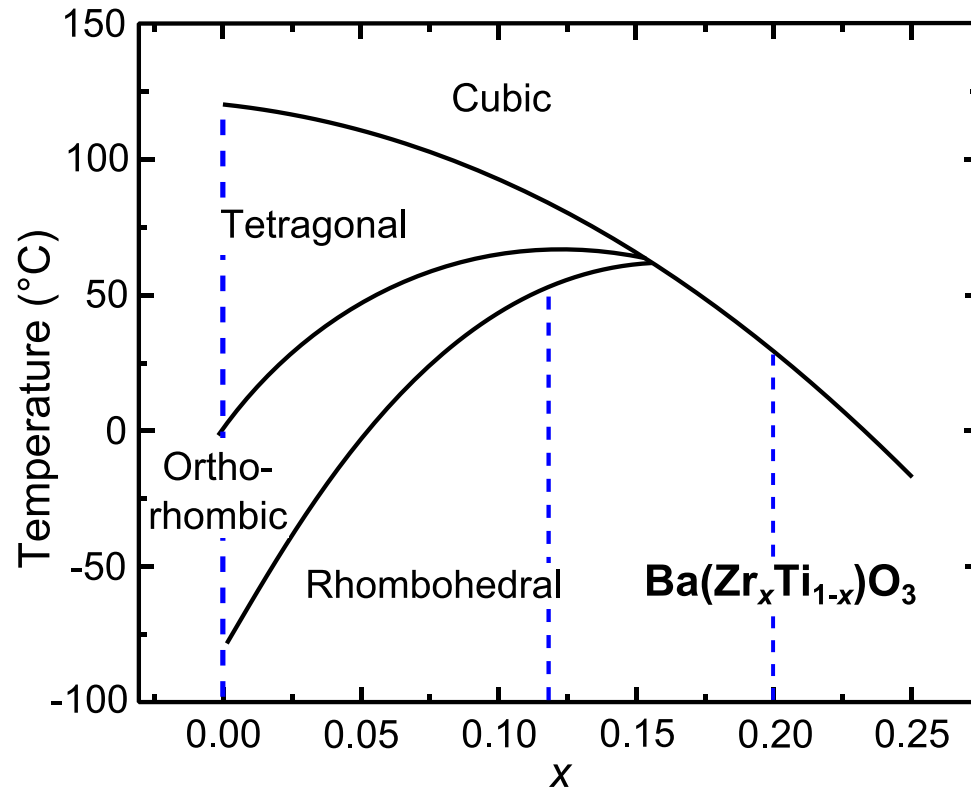
Kubische Perowskitstruktur:

- Feststofflösung aus Relaxor-Ferroelektrika $(1-x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) und Ferroelektrika $x PbTiO_3$ (PT)
- Verzerrung der kubischen Gitterzelle → Ausbildung einer spontanen Polarisation P_s parallel zu einer kristallografischen Richtung
- Morphotrope Phasengrenze bei $x \approx 0.3$: Koexistenz mehrerer struktureller Phasen



Ferroelektrische Materialien

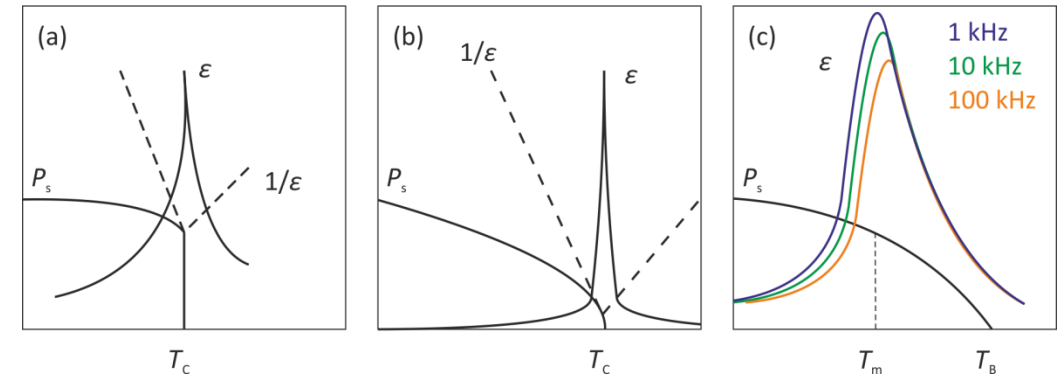
BaZrO₃-BaTiO₃



BTO
Proper FE
1st order phase
transition

Invariant
Critical
Point (ICP)

Onset of
relaxor
behavior



BaZrO₃ Gehalt

- Veränderung der Art des Phasenüberganges
- Veränderung der Curie-Temperatur
- Starker elektrokalendarischer Effekt: $\Delta T = -7$ K bei RT ($\Delta E = 19.5$ MV/m; $x = 0.2$)
- Bleifreie Verbindung

Ferroelektrische Materialien

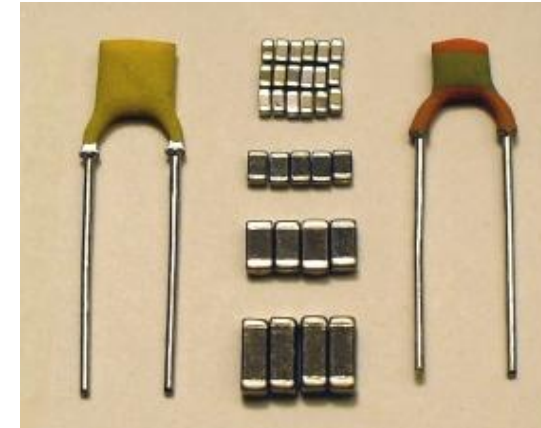
Anwendungen

Datenspeicher:



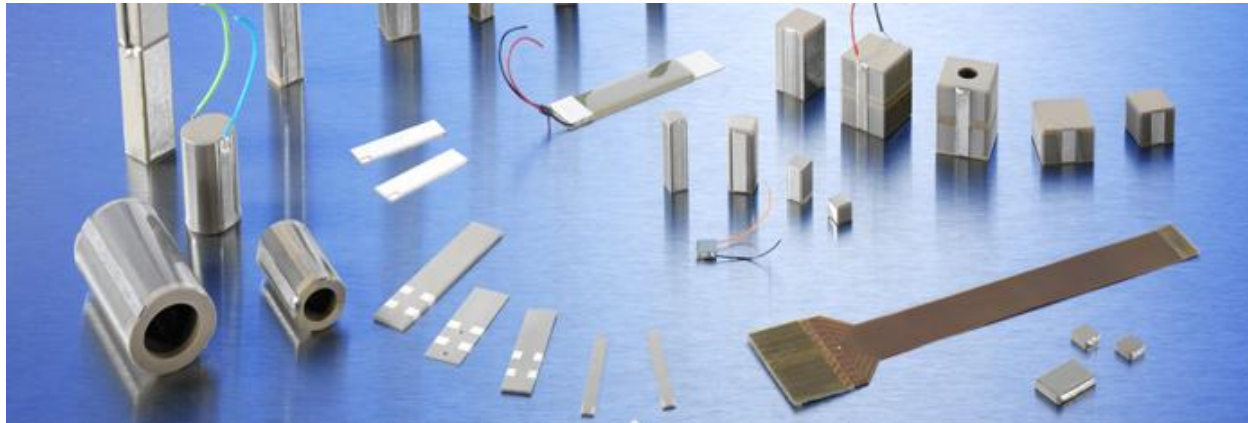
[1]

Kondensatoren:



[2]

Piezoaktorik:

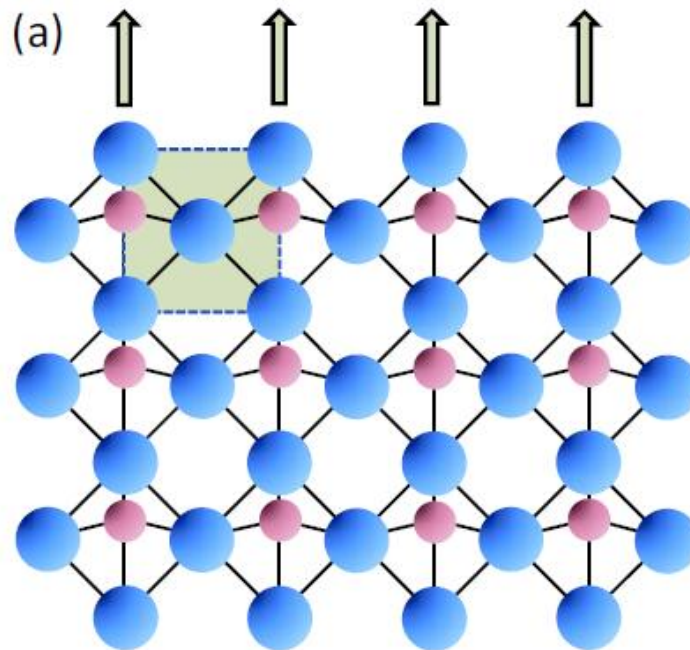
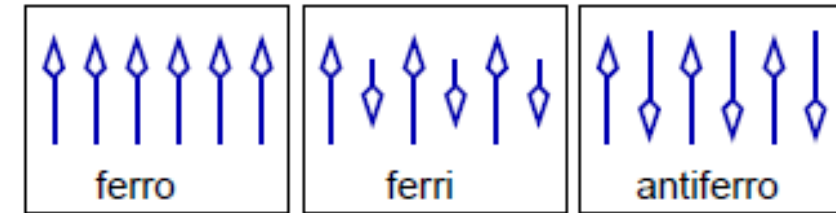


[3]

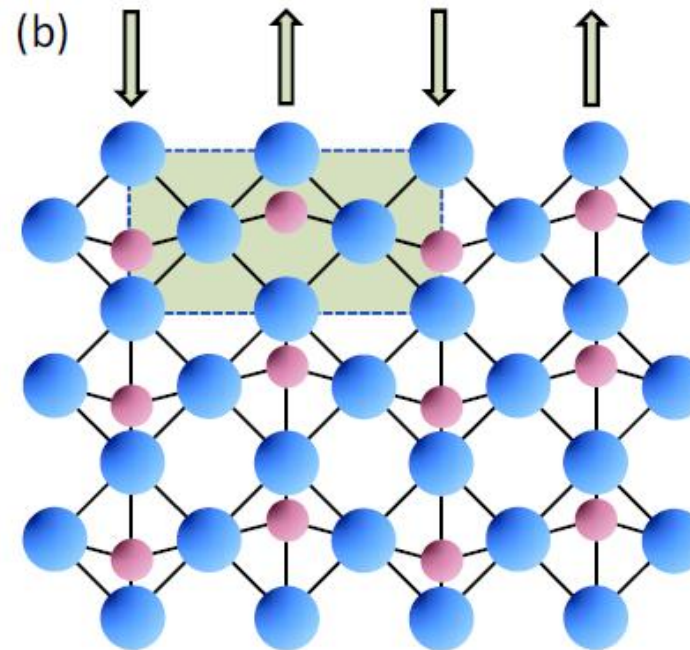
Ferroelektrika sind haben auch immer piezoelektrische und pyroelektrische Eigenschaften!

Antiferroelektrizität

- Überlagerung mehrerer Teilgitter mit geordneten elektrischen Dipolen
- Oberhalb T_c beide Teilgitter unpolarisiert und gleichwertig



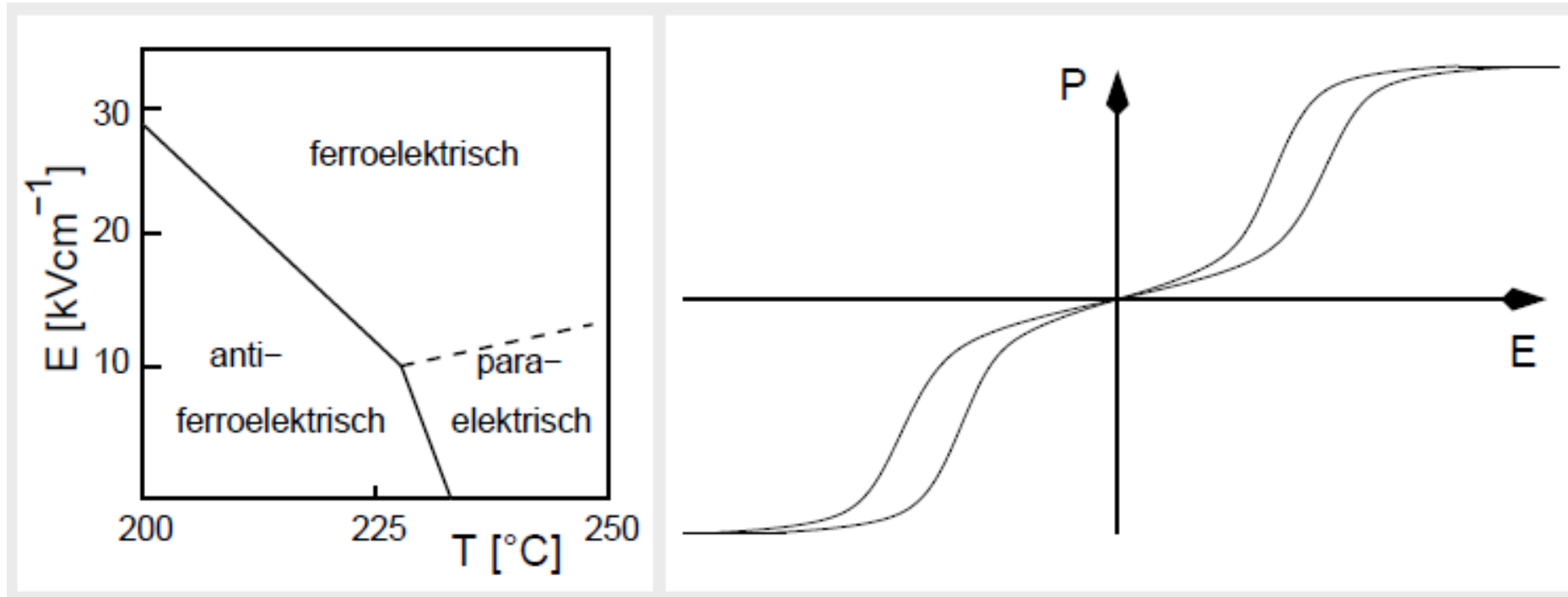
Ferroelektrika



Antiferroelektrika

Antiferroelektrizität

- Spontane Polarisation = 0
- Keine Hysterese



Beispiel PbZrO_3

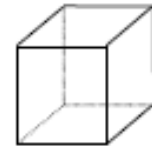
→ Übergang Ferroelektrizität – Antiferroelektrizität führt zur Doppelhysterese

Dielektrika mit besonderer Funktionalität

Zusammenfassung

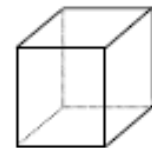
Piezoelektrizität:

vor der Belastung



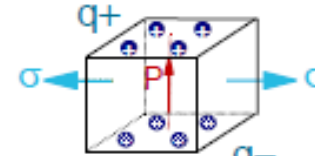
$$P = 0 / P_r$$

vor der Belastung



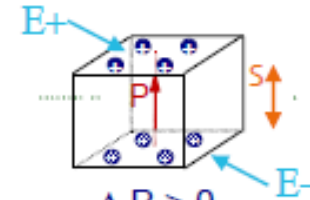
$$P = 0 / P_r$$

mech. Belastung



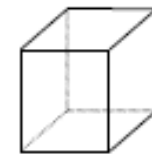
$$\Delta P > 0$$

Elektr. Belastung



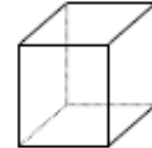
$$\Delta P > 0$$

nach der Belastung



$$P = 0 / P_r$$

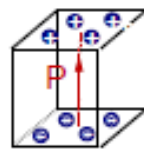
nach der Belastung



$$P = 0 / P_r$$

Pyroelektrizität:

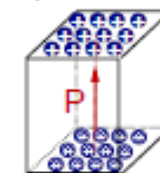
$T = RT$



$$P_s$$

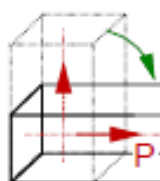
$E = 0$

Temperaturerhöhung



$$\Delta P_s = p \Delta T$$

E-Feld



$T = RT$



$$P_s$$

$E = 0$

Ferroelektrizität:

