

3.2.1. Dielektrika

3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern



Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen** ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern** ✓
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. **Übersicht** ✓
 - 3.2. **Polarisationseffekte (statischer Response)**
 - 3.2.1. **Dielektrika** ▶▶
 - 3.2.2. **Magnetmaterialien**
 - 3.3. **Transporteffekte (dynamischer Response)**
 - 3.3.1. **Metalle**
 - 3.3.2. **Halbleiter**
 - 3.3.3. **Supraleiter**
 - 3.3.4. **Ionenleiter**
 - 3.4. **Optische Eigenschaften**

- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. 8.6. bis 8.10.)
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 9)
- ▶ D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021 (Kap. 19.9. bis 19.11.)
- ▶ L. J. Gauckler, K. Conder: Ingenieurkeramik I, II und III, Vorlesungsskript, ETH Zürich.
- ▶ W. D. Callister, R. W. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering. An integrated approach, 5. Ed., 2015. (Kap. 12.18. bis 12.25)
- ▶ R. E. Newnham, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure; Oxford University Press, 2005. (Kap. 8, 9, 12).
- ▶ 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.

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

① Grundlagen Dielektrika

② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)

③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)

Prinzipien

Ferro-Elektrika

Antiferro-Elektrika

Ferri-Elektrika

Anwendungen

④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'

Piezoelektrika

Pyroelektrika

Übersicht: Polarisations-Effekte¹ (Wdh. Kap. 3.1.)

Mengen größe $Y \downarrow$	Feldgröße X			
	Temperatur T [K]	elektrisches Feld E_i [V/m]	Magnetfeld H_i [Vs/m ²]	mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ [N/m ²]
Entropie S [J/m ² s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalo- rischer Ef- fekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Polarisation P_k [As/m ²]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszeptibili- tät $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magneto- elektrischer 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
Magneti- sierung M_k [A/m]	pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$	elektromagnetischer Ef- fekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Suszepti- bilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Mo- duln
mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$	thermische Aus- dehnung $\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ thermischer Ver- zerrungstensor	reziproker piezoelektri- scher Effekt (Elektro- striktion) $\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ piezoelektrische Moduln	reziproker piezomagne- tischer Effekt $\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ piezomagnetische Mo- duln	Spannungstensor (Spannungs-Dehnungs- Verhalten) $\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitätsmoduln, YOUNG-Modul

¹ thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Materialkonstanten

- ▶ Festkörper erfährt elektrische Polarisierung

(2. Spalte der tabellarischen Übersicht, s.o. und Kap. 3.1.)

2:2 direkt: durch E -Feld \mapsto einfache Suszeptibilität + ferroische Effekte

1:2 indirekt: bei T -Änderung \mapsto pyroelektrischer Effekt

4:2 indirekt: bei mechanischer Spannung \mapsto piezoelektrischer Effekt (+ invers)

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)
- **Piezo/Pyro-Elektrika**: elektrische Polarisierung nicht durch E -Feld verursacht (indirekte Effekte, Nichtdiagonale)

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

- ▶ elektrische Potentialdifferenz (E -Feld, [V/m])
↳ Polarisation P (in [As/m²] bzw. [C/m²]) 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 (dimensionslos)
- ▶ $\chi_e = \epsilon_r - 1$ 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

- 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 ϵ_r (ohne Ableitung) \mapsto **CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung**

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

(P_m : molare Polarisation; M_m : molare Masse; ρ : Dichte)

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 ϵ_r (ohne Ableitung) \mapsto **CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung**

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

(P_m : molare Polarisation; M_m : molare Masse; ρ : Dichte)

- **zusätzlich permanente Dipole**:

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

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

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:

$$\alpha_s \gg \alpha_d \gg \alpha_i \gg \alpha_e$$

je nach Substanz besteht α aus verschiedenen Anteilen:

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

- ▶ α_e : elektronische Polarisierung
- ▶ α_i : Ionenpolarisierbarkeit (Verschiebungsgruppe)
- ▶ α_d : Dipolpolarisierbarkeit (Ordnungs/Unordnung-Gruppe)
- ▶ α_s Raumladungspolarisierbarkeit

meist gilt:

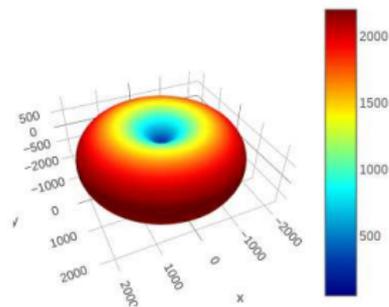
$$\alpha_s \gg \alpha_d \gg \alpha_i \gg \alpha_e$$

- ▶ **Frequenzen**, bei denen Umkehrung der Polarisierung nicht mehr folgen kann
 - α_e 10^{15} Hz: (E¹: Ende bei Röntgen-Frequenzen)
 - α_i 10^{12} Hz (THz)
 - α_d 10^9 Hz (GHz) \mapsto E: Mikrowellen; A²: Ultraschall
 - α_s 10^6 Hz (MHz) \mapsto E: Radiofrequenzen; A: Ultraschall
 - alle 10^3 Hz (kHz): alle können folgen \mapsto A: Hörfrequenz: 20 Hz bis 20 kHz)
- ▶ ! wegen Frequenzabhängigkeit $\mapsto \alpha =$ komplexe Grösse + 3×3-Tensor

¹ E=elektromagnetisch; ² A=akustisch: Hörfrequenz Mensch 20 Hz - 20 kHz; Ultraschall: 20 kHz - 10 GHz

Materialien, Dielektrizitätszahlen ϵ typischer Materialien

- ▶ elektrische Isolatoren
- ▶ häufig Ferroelektrika, die als einfache Dielektrika verwendet werden (z.B. Perowskite; zu diesen Materialien, s.u. bei Ferroelektrika)
- ▶ typische Werte für $\epsilon_r \Rightarrow$
 - ! χ und ϵ richtungsabhängig (3×3-Tensoren mit der in Kap. 3.1. besprochenen Symmetrie)
- ▶ z.B. Indexfläche für BaTiO_3 , PG 4mm:



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

Anwendungen einfacher Dielektrika

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

$$Q = CU$$

- ▶ für die Kapazität C [F] (Fähigkeit zur Ladungsspeicherung):

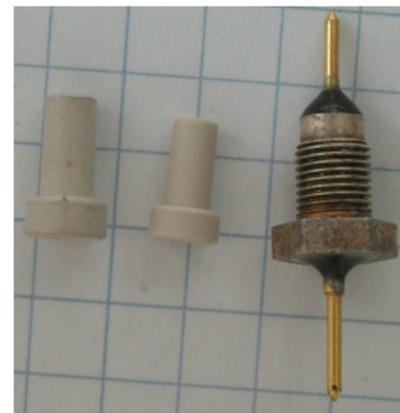
$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

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

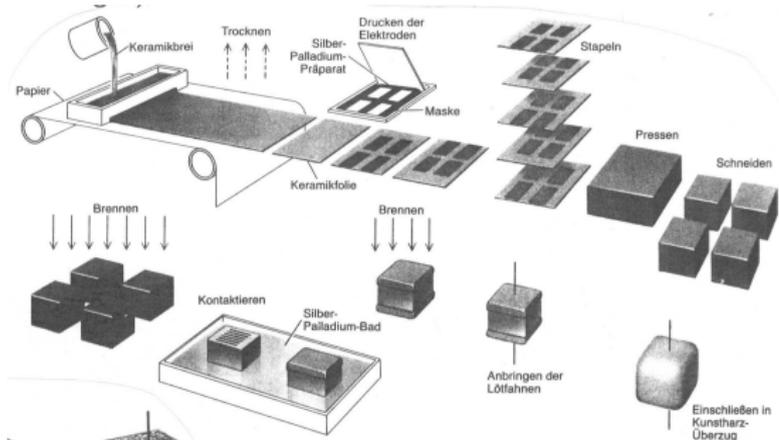
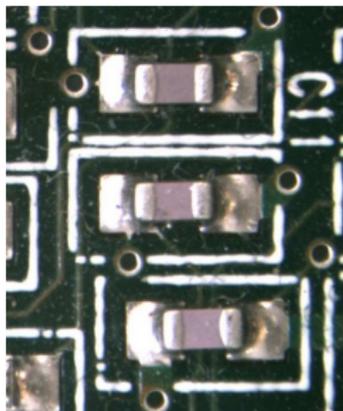


Anwendungen einfacher Dielektrika

- ▶ 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, Herstellung I: Keramische Vielschicht-Kondensatoren (MLC)



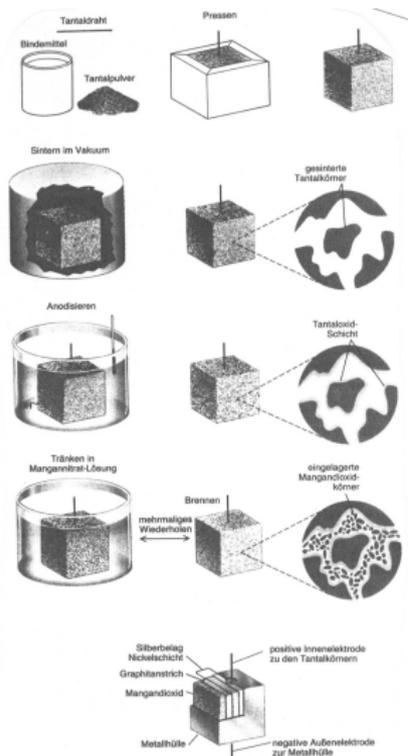
► Herstellungsprozess

- Keramikklei: 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 $T = 1000 - 1400$ °C (Zersetzung des org. Bindemittels)

► **Endprodukt:** 0.5 mm bis 1 cm groß; $A = 100 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

► damit: große Fläche und gutes Dielektrikum

Bauarten, Herstellung II: Elektrolyt-Kondensatoren (Elko)



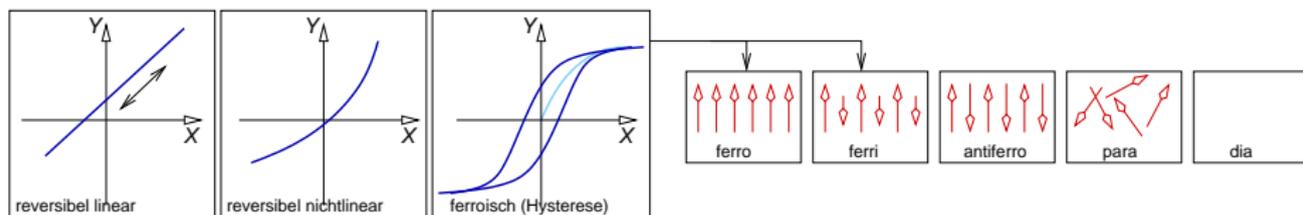
- ▶ eher schlechte Dielektrika (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5)
- ▶ aber sehr dünn (A ca. $10\times$ größer als bei MLCs)
- ▶ Ta-Klotz aus verpresstem Ta-Pulver als Elektrode schalten
- ▶ Ta direkt oxidieren (da Ta_2O_5 zu unregelmäßig durch anodische Oxidation) \mapsto 0.1 bis $0.2 \mu\text{m}$ dicke Schicht
- ▶ 2. Elektrode = MnO_2 (aus MnNO_3 bei 300°C)
- ▶ MnO_2
 - 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: nur in eine Polungsrichtung verwendbar (die der Anodisierung, d.h. \oplus auf Ta-Elektrode)

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

Nichtlinearität \mapsto Ferroische Eigenschaften (Wdh. 3.1.)

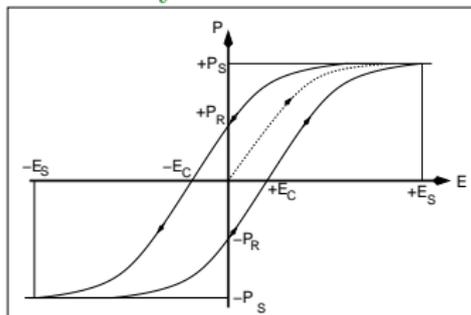


für elektrische Felder (X ; \vec{E} in [V/M]) und elektrische Polarisation (Y ; \vec{P} in [As/m²])

- ▶ **'dia:'** keine Polarisation möglich \mapsto entfällt !
- ▶ **'para:'** Polarisation möglich, aber nicht vorhanden
 - alle Dipole statistisch verteilt
 - Hochtemperaturform-Formen ($> T_{C,N}$) aller weiteren Ausrichtungen \downarrow
- ▶ **'ferro:'** gleichsinnige Polarisation vorhanden, umkehrbar, mit Hysterese
 - NaNO2 bei $T < 164$ °C, KDP, BaTiO3, ...
- ▶ **'antiferro:'** gegenseitige Dipol-Ausrichtung, keine Hysterese
 - keine resultierende Gesamtpolarisation
 - NH4[H2PO4] (ADP)
- ▶ **'ferri:'** gegenseitige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Dipole
 - makroskopisch analog zu 'ferro'
 - AURIVILIUS-Phasen: Bi4Ti3O12

Allgemeines, Physikalisches Prinzip der Ferroelektrizität

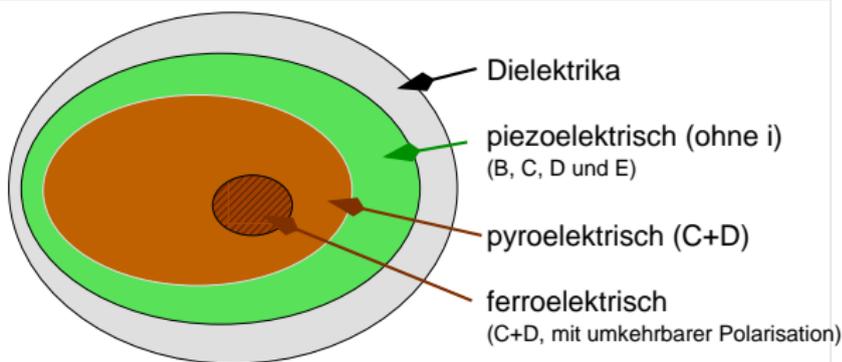
- ▶ gegenüber normalen Dielektrika \mapsto **Hysterese** der Polarisierbarkeit



- 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 drei Prozesse
 - ➊ Umkippen der Dipole innerhalb bestimmter Domänen
 - ➋ Vergrößerung der Polarisation innerhalb der Domänen
 - ➌ Verschiebung der Domänengrenzen
- ▶ **Materialien** alle aus Klasse C+D \downarrow mit umkehrbarer Polarisation und großem ϵ

Kristallographische Voraussetzungen für besondere Dielektrika

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	



▶ 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

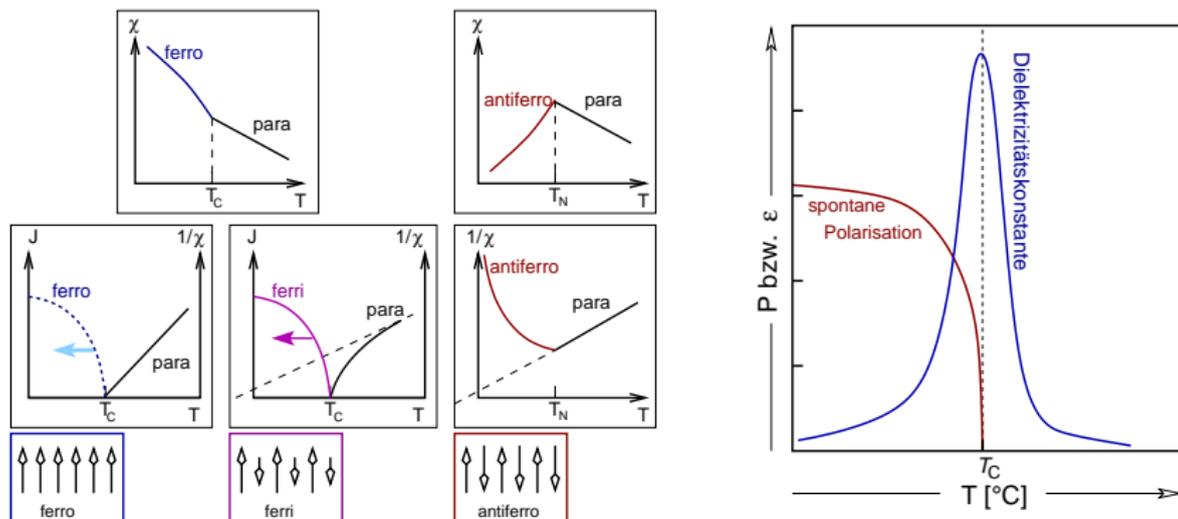
- Pyroelektrika (C+D) mit umkehrbarer Polarisation

▶ Fazit:

- einige Pyroelektrika sind ferroelektrisch
- alle Ferroelektrika sind auch pyro- und piezoelektrisch

¹ Drehachsen, die nicht durch Symmetrieoperationen (wie $2, m$) in die Gegenrichtung überführt werden

Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrizität: T -Abhängigkeit (Wdh. Kap. 3.1.)



► 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: $\epsilon_{\text{para}} = \frac{C}{T - T_C}$
- häufig: ϵ nahe T_C sehr gross \mapsto PTC-Thermistoren

► antiferro

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika**
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

- ▶ Kristallklassen C+D (polare Achse) mit umkehrbarer Polarisation
- ▶ leicht verschiebbare Kationen/Anionen (ca. 10 pm)
- ▶ Ionen in Oktaedern, die verzerrt-oktaedrisches Ligandenfeld ausbilden
- ▶ **typische Strukturmerkmale**
 - Oxide mit $[MO_6]$ -Oktaedern
 - M etwas zu klein ist für Oktaederlücken
z.B. $BaTiO_3$ (Raumgruppe: $P4mm$)
(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 $d-e^-$ -Konfigurationen (Oktaederverzerrung)
z.B. Nb^{4+}

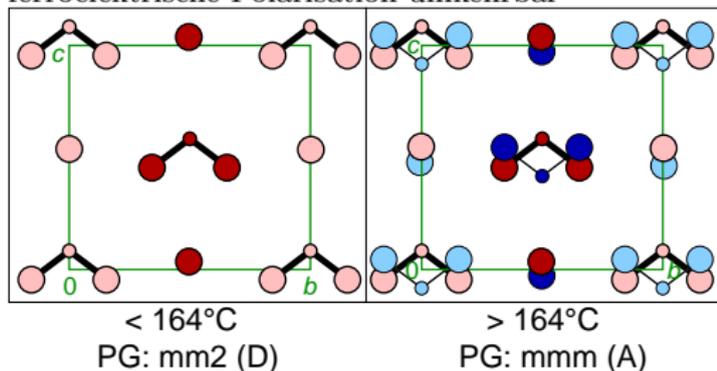
Übersicht ferroelektrische Materialien

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

Gruppe	Verbindung	T_C [° C]	ferro-	antiferro-	ferri-
①	NaNO ₂	164	×		
②	KH ₂ PO ₄ (KDP)	-150	×		
	NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP)	-125		×	
	BaTiO ₃	120	×		
	KNbO ₃	434	×		
	NaNbO ₃	638		×	
	LiNbO ₃	1210	×		
	NaBa ₂ Nb ₅ O ₁₅ (Banana)	570	×		
	PbZrO ₃	233		×	
	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT)	-	×		(×)
	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	675			×
	KTiOPO ₄ (KTP)	960	×		
	Gd ₂ (MoO ₄) ₃ (GMO)	159	×		
	Triglycinsulfat (TGS)	47	×		
	Na/K-Tartrat (Seignette-S.)	24 ... -16	×		

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
 - Raumgruppe: $Imm2$; Punktgruppe $mm2$ (Kristallklasse 'D')
 - ferroelektrische Polarisation umkehrbar



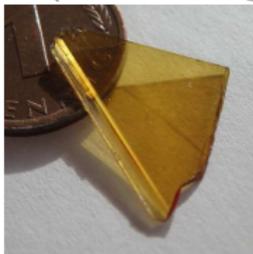
- Polarisation nur in eine kristallographische Richtung möglich \mapsto Einkristalle erforderlich

② Verschiebungsgruppe

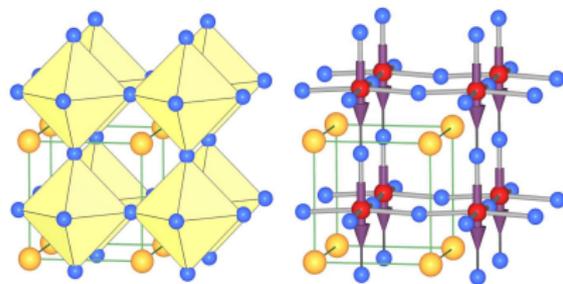
- ▶ Dipolumorientierung durch Verschiebung einzelner Ionen
- ▶ $> T_C \mapsto$ Ionen im zeitlichen Mittel im Oktaeder-Zentrum
- ▶ Beispiele:

① BaTiO₃ & Co.

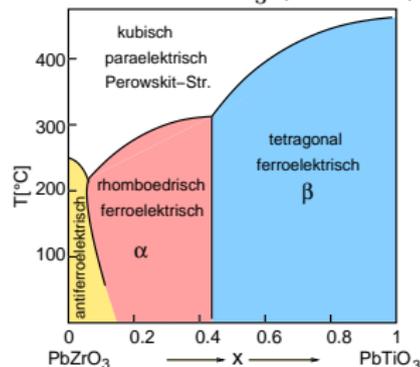
- ▶ tetragonal verzerrter Perowskit-Typ
- ▶ RG $P4mm$, PG $4mm$ (Gruppe D)
- ▶ im ferroelektrischen Zustand ($< T_C = 120\text{ °C}$) \mapsto Ti⁴⁺ ca. 10 pm ausgelenkt
- ▶ gutes Dielektrikum, da T_C nahe RT
- ▶ Polarisation in alle 3 Raumrichtungen möglich \mapsto Pulver/Keramik ausreichend (Einkristalle möglich \downarrow)



- ▶ unzählige Varianten, z.B. PZT \Rightarrow



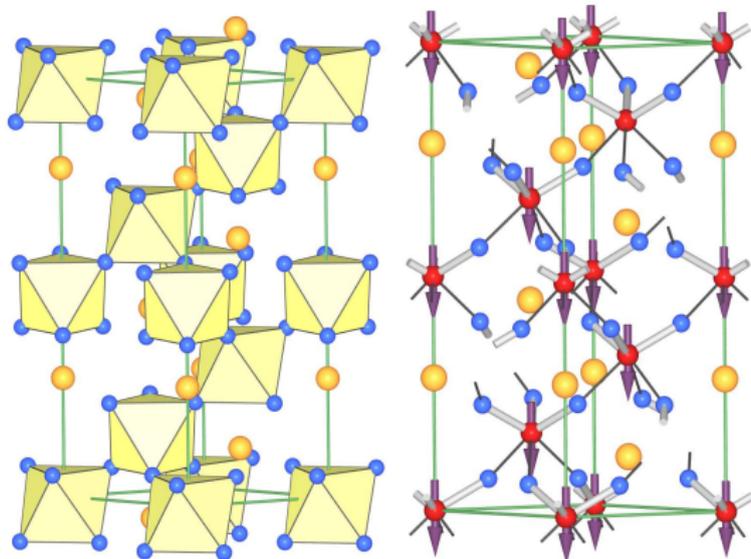
Struktur von BaTiO₃ (Perowskit)



② Verschiebungsgruppe (Fort.)

② LiNbO_3

- ▶ VF_3 -Typ, trigonal, RG $R3m$, PG $3m$ (Kristallklassen D)

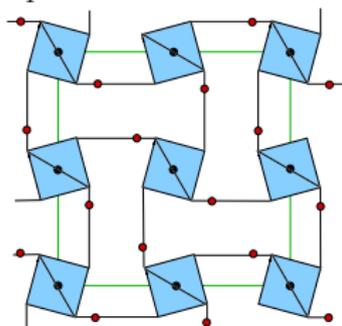


- ▶ große Ionenauslenkungen: Nb: 50 pm, Li: 90 pm
- ▶ sehr hohes T_C (1210 °C)

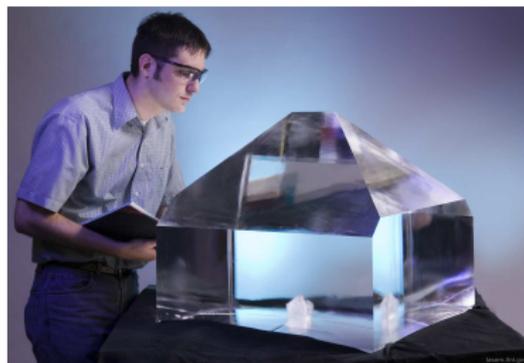
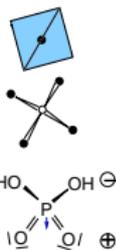
② Verschiebungsgruppe (Forts.)

③ KH_2PO_4 (KDP)

- ▶ Schichten über H-Brücken kondensierter Tetraeder
- ▶ Verschiebung der H^+ ändert Polarisation der H_2PO_4^- -Tetraeder



PG: $\text{mm}2$ (D)

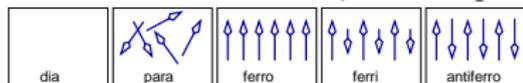


KDP-Kristall¹

- ▶ Polarisation nur in eine Richtung \mapsto Einkristalle erforderlich \Rightarrow
- ▶ seit 1938 bekannt, T_C nur -150 °C
- ▶ wichtigstes NLO-Material (SHG von Lasern)

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ **Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)**
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika**
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

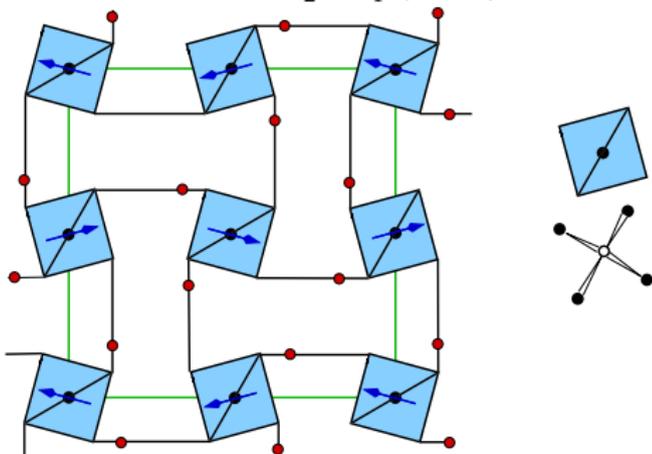
- ▶ ähnlich Ferroelektrika, aber Dipole alternierend orientiert



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

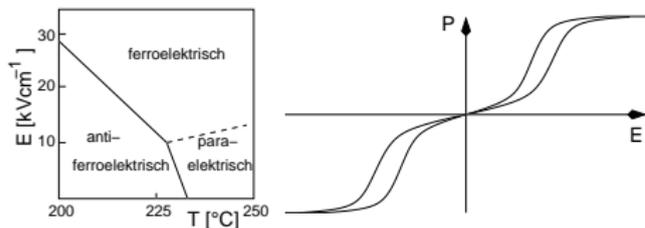
❶ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)

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

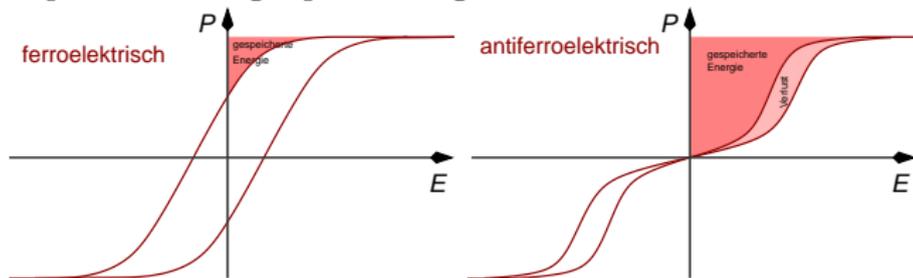


② PbZrO_3

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



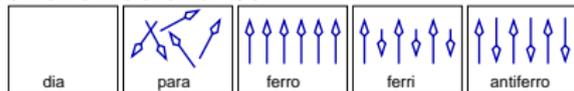
- ▶ Anwendung: kapazitive Energiespeicherung



- geringere Hysterese
- niedrige Remanenz
- hohe Energiespeicherdichte

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ **Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)**
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika**
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

- ▶ eine Richtung ferroelektrisch, eine andere antiferroelektrisch



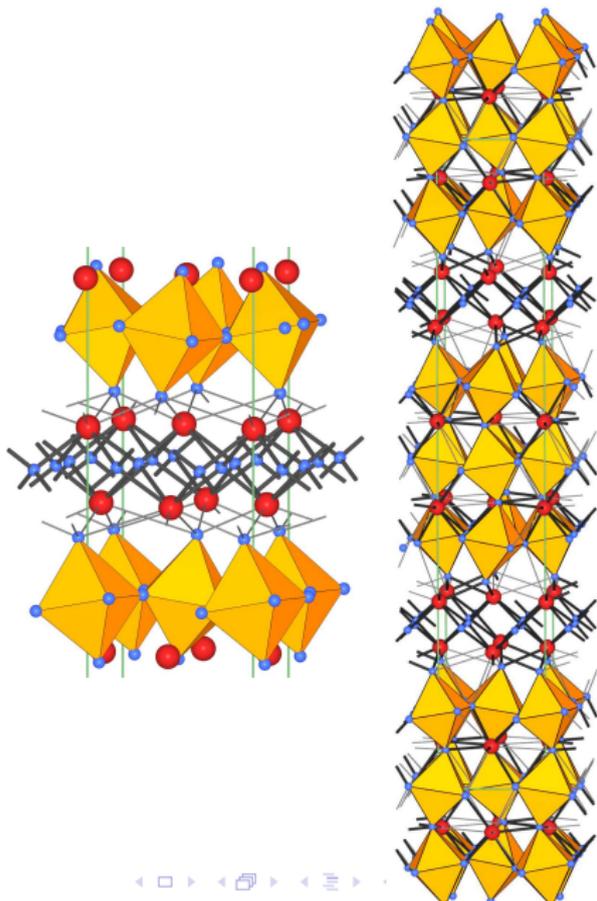
- ▶ Verwendung wie Ferroelektrika

- ▶ Beispiele:

❶ Li-Ammonium-Tartrat: $\text{LiNH}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$

❷ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (AURIVILLIUS-Phasen) \Rightarrow

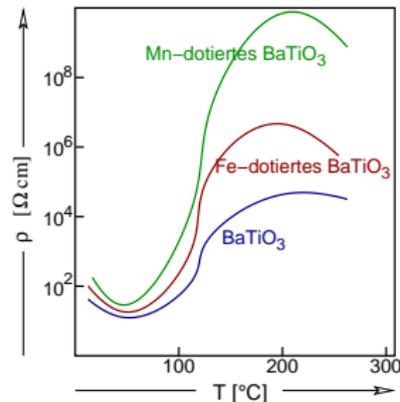
- ▶ stark verkipppte $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder in Perowskit-Blöcken
- ▶ $[\text{OBi}_4]$ -Tetraeder zwischen den Blöcken
- ▶ unsymmetrische Bi-Koordination durch LP-Einfluss



- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen**
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

Anwendungen von Ferroelektrika

- ▶ 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)
 - (nichtmetallischen Materialien i.A. 'NTC')
 - nahe $T_c \mapsto$ sehr starker Anstieg des elektrischen Widerstands
 - nur bei Pulvern, Korngrenzeeffekt, verursacht durch Phasenumwandlung tetragonal \leftrightarrow kubisch
 - Materialien: BaTiO_3 , PbTiO_3 , PZT (chemische Substitutionen zur Optimierung der T -Bereiche)
 - Anwendungen: Grenztemperatursensoren, selbstregelnde Heizelemente, Überlastschutz
 - Bauformen: Pillen, Wabenstrukturen (Heizelemente)
- ▶ **Displays mit transparenten ferroelektrischen Materialien**
- ▶ **kapazitive Energiespeicherung**
- ▶ **elektrooptische Schalter/NLO¹-Anwendungen**



¹'nicht-linear-optisch'

- ▶ wegen hohem $\epsilon \mapsto$ **Füllmaterial in Kondensatoren** (s.o.)
- ▶ \Downarrow Anwendung, die nicht nur hohes ϵ ausnutzen

- ▶ **PTC-Thermistoren**
- ▶ **Displays mit transparenten ferroelektrischen Materialien**
 - Prinzip: elektrisch steuerbare Doppelbrechung
 - Material: PLZT (Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat)
 - transparentes Display: mit Graustufen, aber nicht groß genug herstellbar
- ▶ **kapazitive Energiespeicherung**
 - bei Materialien mit Doppelhysterese (s.o.)
 - Material: Perowskite
- ▶ **elektrooptische Schalter/NLO¹-Anwendungen**
 - Prinzip: Änderung des Brechungsindex ($n^2 = \epsilon$) durch elektrisches Feld
 - Effekte: Frequenzverdopplung (SHG), Summenfrequenzerzeugung (SFG), Kerr-Effekt, Vier-Wellen-Mischung etc.
 - Material: LiNbO_3 , KDP, ADP

¹'nicht-linear-optisch'

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

Übersicht: Polarisations-Effekte¹

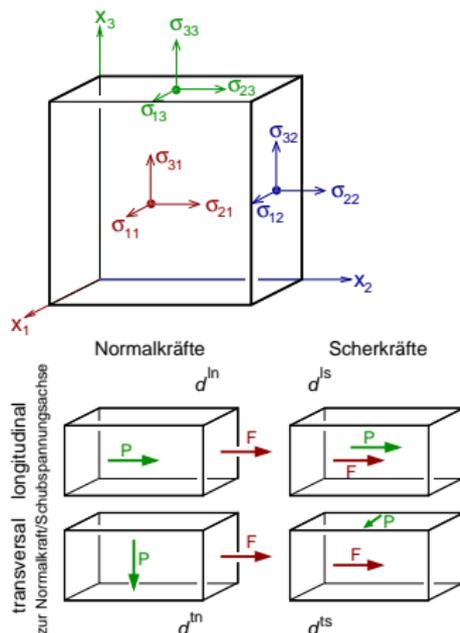
Mengen größe $Y \downarrow$	Feldgröße X			
	Temperatur T [K]	elektrisches Feld E_i [V/m]	Magnetfeld H_i [Vs/m ²]	mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ [N/m ²]
Entropie S [J/m ² s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalo- rischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalo- rischer Ef- fekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	$\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Polarisation P_k [As/m ²]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszeptibili- tät $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magneto- elektrischer 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
Magneti- sierung M_k [A/m]	pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$	elektromagnetischer Ef- fekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Suszepti- bilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Mo- duln
mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$	thermische Aus- dehnung thermischer Ver- zerrungstensor	reziproker piezoelektri- scher Effekt (Elektro- striktion) piezoelektrische Moduln	reziproker piezomagne- tischer Effekt piezomagnetische Mo- duln	Spannungstensor (Spannungs-Dehnungs- Verhalten) Elastizitätsmoduln, YOUNG-Modul

¹ thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Materialkonstanten

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

Piezoelektrika: Physikalisches Prinzip

- ▶ **Effekt:** mechanische Spannungen $\sigma_{i,j}$ [N/m^2] \mapsto elektrische Polarisation P [$\frac{\text{As}}{\text{m}^2}$]
- ▶ Ladung auf Kristallflächen
- ▶ **Inverser Effekt:** Anlegen eines E -Feld \mapsto Dehnung (Elektrostriktion)
- ▶ i.A. linearer Zusammenhang: $P_k = \chi_{i,j,k} \sigma_{i,j}$
 - $\chi_{i,j,k}/d_{ijk} =$ piezoelektrische Koeffizient (Tensor 3. Stufe [$\frac{\text{C}}{\text{N}}$])
- ▶ kristallographische Voraussetzung: Kristallklassen ohne i, nicht PG 432 (20 PG: B+C+D+E)
- ▶ drei verschiedene Substanzklassen nach Ladungsaufbau:
 - a: Kompression (Normalkräfte)
 - b: Torsion (Scherkräfte)
 - c: hydrostatischer Druck



► Strukturen:

- meist Tetraeder als Bauelemente, da umkehrbar nicht erforderlich/erwünscht
- starker Effekt, wenn alle Tetraeder in eine Richtung weisen

► Beispiele:

❶ ZnO, AlN (Wurtzit-Typ)

- hexagonal, RG: $P6_3mc$, PG: $6mm$

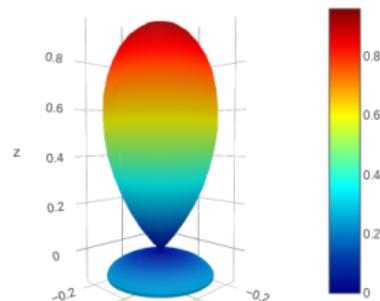
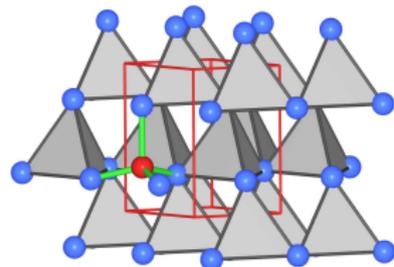
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- auch pyro-, aber nicht ferro-elektrisch
- für ZnO:

- $d_{31} = d_{32} = -0.62 \cdot 10^{-11} \text{ C/N}$
- $d_{33} = 0.95 \cdot 10^{-11} \text{ C/N}$
- $d_{15} = d_{24} = -0.3 \cdot 10^{-11} \text{ C/N}$

- graphisch

❷ SiO₂ (α -Quarz)



② α -Quarz: Struktur und piezoelektrische Moduln

► Struktur •

- Raumgruppe $P3_121$; PG 321 (Gruppe B)

► Herstellung/Kristallzuchtung (hydrothermal, s. Kap. 2.5. Kristallzuchtung)

- erforderlich wegen Verzwilligungen
- Abscheidung an parallel (001) ($c=Z$) geschnittenen Keimplatten
- (001) wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig' \downarrow

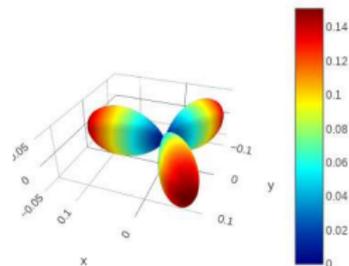
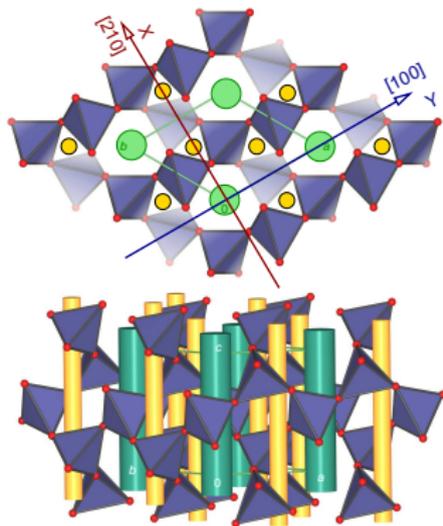
► piezoelektrische Moduln:

- $d_{111} = d_{11} = 2.91 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$
- $d_{123} = d_{14} = -0.727 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$

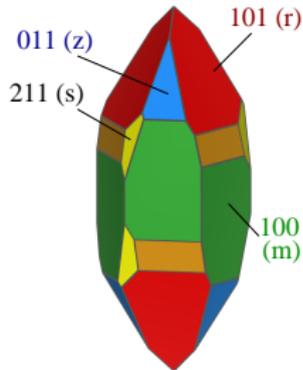
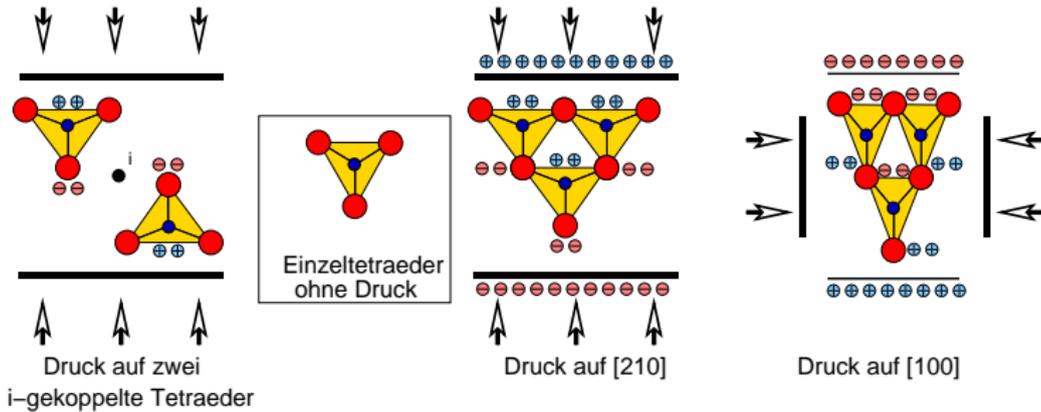
► in 6×3 Darstellung

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

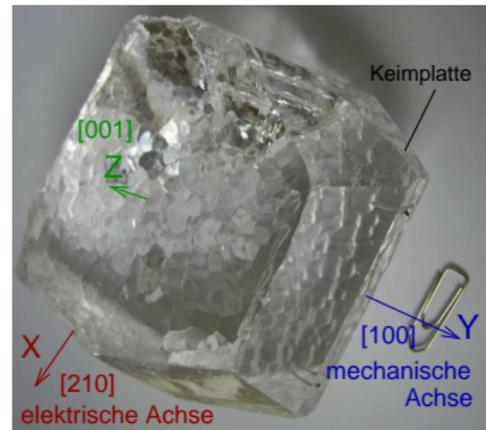
► graphische Darstellung des longitudinalen Anteils



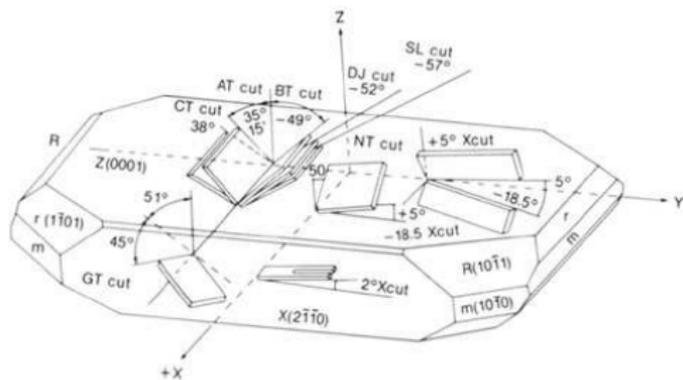
2 Quarz (Forts.)



Punktgruppe: 321



② Quarz (Forts.)



verschiedene Schnitte bei Quarzen¹

Anwendungen

- ▶ Mikrophone, Lautsprecher
- ▶ Frequenzgeber (Uhren, Rechner, Mobilfunk, etc. etc.)
- ▶ Aktuatoren
- ▶ Feuerzeuge
- ▶ ...

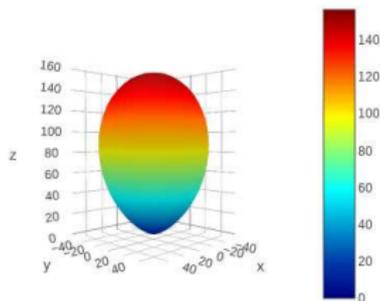


¹ www.x-tal.com

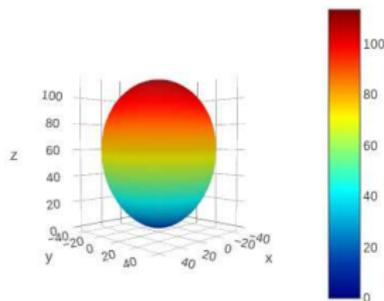
③ 'gepolte' Perowskite

- ▶ div. Perowskite, im \vec{E} -Feld 'gepolt'
- ▶ $PG \propto m$
- ▶ Tensorelemente analog $4mm$ und $6mm$, z.B. BaTiO_3
 - $d_{31} = -78 \text{ pC/N}$, $d_{33} = 190 \text{ pC/N}$ und $d_{15} = 260 \text{ pC/N}$
- ▶ grafisch Einkristall (links) und Pulver mit $[001]$ -Orientierung, $\omega=30$ (rechts))

Tensor Rank 3, Single-crystal



Tensor Rank 3, Poly-crystal



- ▶ umfangreiche chemische Variationen, Pb-freie Alternative BNT ($\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$)
- ▶ Keramiken günstig herstellbar, einfache Formgebung (Foliengießen, Pressen etc.)
- ▶ heute DIE piezoelektrischen Materialien

► Verwendung

- Piezomikrofone (früher, meist PZT), heute nur noch in Tonabnehmern von Instrumenten
- (Hochton)lautsprecher
- Beschleunigungssensoren
- Ultraschallsonden und -sensoren, Ultraschallzerstäuber
- Aktuatoren
- Feuerzeuge (U bis 15 kV !)
- Piezo-Tintenstrahldrucker (bis 16 kHz)
- 'Energy Harvesting'

► Links zu Herstellern

- [J. Matthey Piezo Products GmbH](#)
- [CeramTec](#)
- [PI Ceramic](#), mit schicker Broschüre zum Download

► Materialdatenbanken

- [materialsproject.org](#) (berechnet!!)
- [mpod.cimav](#)

- ① Grundlagen Dielektrika
- ② Einfache Dielektrika (lineare direkte Polarisierung)
- ③ Ferro/Ferri/Antiferro-Elektrika (nichtlineare Effekte)
 - Prinzipien
 - Ferro-Elektrika
 - Antiferro-Elektrika
 - Ferri-Elektrika
 - Anwendungen
- ④ Dielektrika mit (linearen) 'Sekundäreffekten'
 - Piezoelektrika
 - Pyroelektrika

▶ Prinzip

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

▶ kristallographische Voraussetzungen

- Punktgruppen C + D (wie Ferroelektrika, aber Polarisation nicht umkehrbar)

▶ linearer Effekt: $P \propto T$

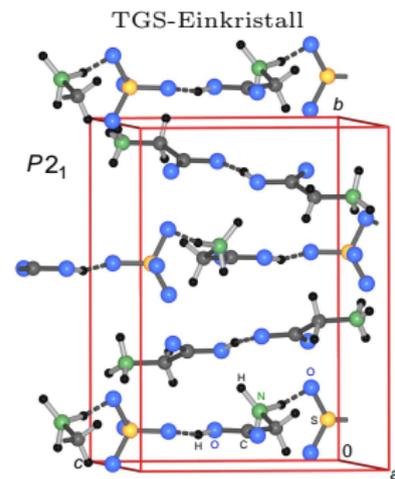
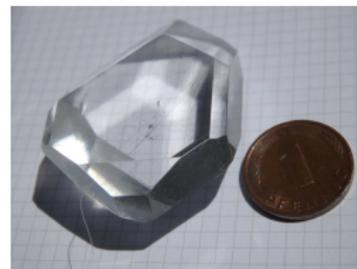
▶ wegen Belegung der geladenen Flächen des Kristalls \mapsto nur Differenzen meßbar $\Delta P_S = \pi \Delta T$

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

▶ Materialien:

- ZnO, NaNO₂, BaTiO₃, LiNbO₃, Turmalin, ...
- Triglycinsulfat (TGS)
($[^+H_3N-CH_2-COOH]_2 [^+H_3N-CH_2-COO^-]SO_4^{2-}$)

▶ Verwendung: IR-Detektoren, Feuer- und Bewegungsmelder, T -Fühler



1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen** ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern** ✓
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. **Übersicht** ✓
 - 3.2. **Polarisationseffekte (statischer Response)**
 - 3.2.1. **Dielektrika** ✓
 - 3.2.2. **Magnetmaterialien (AGP/AC-III)**
 - 3.3. **Transporteffekte (dynamischer Response)**
 - 3.3.1. **Metalle**
 - 3.3.2. **Halbleiter**
 - 3.3.3. **Supraleiter** ▶▶
 - 3.3.4. **Ionenleiter** ▶▶
 - 3.4. **Optische Eigenschaften**