Dielektrika im elektrischen Feld II

Vorlesung 2 - 02.06.2017

Piezoelektrizität Pyroelektrizität Elektrokalorischer Effekt Ferroelektrizität Zusammenfassung

Kontakt: Peter.Neumeister@ikts.fraunhofer.de



IKTS

Plattenkondensator:



Polarisationsarten

Elektronenpolarisation:

Die Ladungswolke der Elektronen wird gegenüber dem Kern verschoben. Hieraus resultiert ein Dipolmoment. Dies tritt immer auf.

Ionenpolarisation: z.B. NaCl Verschiebung der Position der Ionen (in Festkörpern mit gebundener Ladung

Orientierungspolarisation: H_2O , $BaTiO_3$ In Flüssigkeiten, Gasen und Ferroelektrika sind bereits Dipole vorhanden, die durch das angelegte Feld ausgerichtet werden.

Raumladungspolarisation (Komposite): Sie tritt auf, wenn im Material in räumlich begrenzten Bereichen freie Ladungsträger vorhanden sind.











Klassifizierung dielektrischer Werkstoffe

Die Materialeigenschaften werden durch die Polarisierbarkeit P(E,T, mechanische Spannung, Vorgeschichte) beschrieben





W

BaTiO₃ – Elementarzelle, Phasenübergang bei T_c





W

Piezoelektrizität

- Erscheinungsbild, Mechanismus,
- mathematische Beschreibung
- Anwendungsbeispiel Kraftsensor
- Piezolektrische Resonatoren
- Anwendungsbeispiel Zerstäuber



Piezoelektrizität – Entdeckung 1880 -1882

Experimente von Pierre und Jacques Curie offenbarten, dass bei einer Reihe von Kristallen (Turmalin, Quarz, Topas, Rochelle Salz) Oberflächenladungen auftreten, wenn diese Kristalle mechanisch belastet werden. Sie fanden, dass dieses Effekts von der Kristallstruktur und dem Kristallschnitt abhängt [1880].

Sie bezeichneten diese Phänomen als **"Piezoelektrizität"** zur Unterscheidung zu den damals bereits bekannten Effekten der reibungsinduzierten statischen Aufladung und der Pyroelektrizität, d.h. der Ladungsfreisetzung durch Erwärmung.

1881 leitete Lippmann auf Basis thermodynamischer Rechnungen ab, dass die piezoelektrischen Kristalle auf ein elektrisches Feld durch Verformung reagieren. Die Brüder Curie bestätigten diesen "**inversen piezoelektrischen Effekt**" experimentell. Sie führten den quantitativen Beweis für die komplette Reversibilität der elektro-elasto-mechanischen Verformung piezoelektrischer Kristalle.



Piezoelektrizität - Mechanismus

Atomare Ursache für den piezoelektischen Effekt ist die Änderung der Polarisation (Dipoldichte im Volumen) durch Verformung des Kristalls. Die Änderung der Polarisation ändert gleichzeitig die Dichte von Oberflächenladungen, messbar als Spannung zwischen den entsprechenden Oberflächen bzw. als Stromfluß bei elektrischer Verbindung der entsprechenden Oberflächen.

Zur Größe des Effekts: 1 x 1 x 1 cm³ Würfel aus Quarz liefert bei 2 kN korrekt eingekoppelter Kraft eine Spannung von 12.500 V [7].



Direkter piezoelektrischer Effekt: Durch mechanischen Druck verlagert sich der positive (Q+) und negative Ladungsschwerpunkt (Q–). Dadurch entsteht ein Dipol, eine elektrische Spannung am Element.



Piezoelektrizität – Materialgleichung

Piezoelektrizität ist ein Kopplung zwischen elektrischem und mechanischem Verhalten.

- linear .
- symmetrisch ٠

S = sT

S - Dehnung, s - Nachgiebigkeit, T – Spannung

 $D = \mathcal{E}_0 E + P = \mathcal{E}_0 \cdot \mathcal{E}_r E$

Zur Beschreibung des piezoelektrischen Verhalten werden beide Gleichungen kombiniert. Darin sind

- D Vektor der dielektrischen Verschiebung
- S Tensor der mechanischen Dehnung
- T Tensor der mechanischen Spannung
- E Vektor der elektrischen Feldstärke

Werkstofftensoren in Voigt-Notation zur Beschreibung der Werkstoffeigenschaften

- $d_{ij} piezoelektrische Ladungskonstanten$ $\epsilon_{ii} Dielektrizitätskonstanten, \epsilon^T konstante mechanische Spannung$
- s_{ii} elastische Nachgiebigkeit , s^E konstantes E-Feld

 $D = d \cdot T + \varepsilon^T \cdot E$

$$S = s^E \cdot T + d_t \cdot E$$

(), - transponiert



Piezoelektrizität – Materialgleichung

Lineares Gleichungssystem vollständig oder teilweise invertierbar

=> 4 übliche Notationen

E,T-Form
$$D = \varepsilon^T E + d T$$

 $S = d_t E + s^E T$ D,S-Form $E = \beta^S D - h S$
 $T = -h_t D + c^D S$ E,S-Form $D = \varepsilon^S E + e S$
 $T = -e_t E + c^E S$ D,T-Form $E = \beta^T D - g T$
 $S = g_t D + s^D T$

d, h, e, g	– piezoelektrische Kopplung
ε, β	 Permittivität, inverse Permittivität
S, C	 mechanische Nachgiebigkeit, Steifigkeit
() ^T , () ^S , () ^E , () ^D	– Werte bei konstanter mech. Spannung, Verzerrung, elektrischem Feld, dielektrischer
	Verschiebung



Piezoelektrizität – Materialgleichung

$$D_{i} = \sum_{j=1}^{6} d_{ij}^{E} \cdot T_{j} + \sum_{k=1}^{3} \varepsilon_{ik}^{T} \cdot E_{k}$$

i,k - 1,2,3 *k* (kartesische Raumrichtungen) *j* - 1,2,3,4,5,6 $\begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} \\ T_{22} \\ T_{33} \\ T_{23} \\ T_{13} \\ T_{13} \end{bmatrix}$

$$S_{i} = \sum_{j=1}^{6} s_{ij}^{E} \cdot T_{j} + \sum_{k=1}^{3} d_{ki} \cdot E_{k}$$

Die Koeffizienten eines bestimmten Werkstoffes werden üblicherweise in einer Matrix zusammengefasst (Van Dyke Matrix).

Z.B. gilt für α – Quarz folgende Form ->

$s_{11}{}^E$	${s_{12}}^E$	$s_{13}{}^E$	$s_{14}{}^E$	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	$\varepsilon_{11}{}^T$	0	0
0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$	0	$\varepsilon_{11}{}^T$	0
0	0	0	0	0	0	0	0	$\varepsilon_{33}{}^T$

Van Dyke Matrix für die Koefizienten s^{E} , d und ϵ^{T} von a - Quarz



Piezoelektrizität – Anwendungsbeispiel Kraftsensor $D = d \cdot T + \varepsilon^T \cdot E$



Die "Press Force" Sensoren basieren auf dem piezoelektrischen Messprinzip.

Die auf den Quarz wirkende Kraft erzeugt am Signalausgang eine proportionale Ladung. Der nachzuschaltende Messverstarker (z.B. ICAM Typ 5073A...) wandelt diese in ein auswertbares Prozesssignal um (z.B. 0 ...10 V).

Abhängig vom Sensortyp werden Zugkrafte bis zu 16 % des Druckkraftbereichs gemessen. Sie werden jedoch häufig für die Detektierung von Werkzeugabzugskraften z.B. nach Einpressvorgangen verwendet.

Piezoelektrizität, Anwendungsbeispiel Resonatoren

 $D = d \cdot T + \varepsilon^{T} \cdot E$ $S = s^{E} \cdot T + d \cdot E$



Bereitstellung von Aerosolen



Inhalationsgeräte





Piezoelektrische AIN – Schichten für Hartmetallwerkzeuge





AFM-Aufnahmen einer 20 μ m AlN-Schicht auf WC/Co-Hartmetall. Die Schicht hat eine <103>-Textur. Bildgröße 30 x 30 μ m.

Iokales elektrisches Feld



Geeignet für Prozesskontrolle?

Piezoelektrische Zustandsgleichungen für Piezokeramik, Kopplungsfaktoren

Van Dyke Matrix für gepolte Piezokeramiken

- Polungsrichtung in z-Richtung
- Bsp. für E,S-Form (Struktur für andere Gleichungsformen analog)

$$\begin{bmatrix} c_{11}^{E} & c_{12}^{E} & c_{13}^{E} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{13} \\ c_{12}^{E} & c_{11}^{E} & c_{13}^{E} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{13} \\ c_{13}^{E} & c_{13}^{E} & c_{33}^{E} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & c_{66}^{E} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{64}^{E} & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{15}^{E} & c_{11}^{E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & c_{11}^{E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & c_{11}^{E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & c_{11}^{E} & 0 \\ e_{13} & e_{13} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{33}^{S} \end{bmatrix} \qquad c_{66}^{E} = \frac{1}{2} \left(c_{11}^{E} - c_{12}^{E} \right)$$

transversalisotrop

10 Koeffizienten (5 mechanisch, 3 piezoelektrisch, 2 dielektrisch)



Bestimmung eines konsistenten Datensatzes der piezoelektrischen Koeffizienten durch Kombination geeigneter Resonatoren [DIN 50324-2]

Kopplungsfaktoren

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

eingekoppete elektrische Energie

Beispiel Längsschwingung:

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

Bauteilformen





Impedanzmesstechnik

Impedanzmessung erfolgt mittels Impedanzanalysator, z.B. HP4149A

Ausgabe:

|z|, theta = f(ω)

Messprobe





Impedanzverhalten piezoelektrischer Resonatoren

 $\varphi = -90^{\circ}$

Kondensator, Dielektrikum ohne Piezoeffekt Verhalten eines Kondensator mit

 $|Z| = \left| \frac{U_{\text{max}}}{I_{\text{max}}} \right| = \frac{1}{\omega C}$

Kondensator, Dielektrikum mit Piezoefekt, Impedanzkurve des Kondensator ist durch Resonanzschwingungen überlagert





Impedanzverhalten piezoelektrischer Resonatoren





Experimentelle Bestimmung der piezoelektrischen Koeffizienten Beispiel: Kopplungsfaktor k_p für die Radialschwingung

Die piezoelektrischen Koeffizienten können durch Kombination der beiden Gleichungen bestimmt werden. Messgrößen sind f_s , f_p , und ε_{33}^T

Resonator-Kopplungsfaktor

$$k_p^2 = \frac{5}{2} \cdot \frac{f_p - f_s}{f_p} - \left(\frac{f_p - f_s}{f_p}\right)^2$$

Materialkopplungsfaktor

$$k_p^2 = 2 \cdot \frac{d_{31}}{\left(s_{11}^E + s_{12}^E\right) \cdot \varepsilon_{33}^T}$$



Mess- und Rechenschema [DIN 50324-2]

Transverse Length Mode	C ^T f _r , f _a	ε ₃₃ Τ S ₁₁ Ε K ₃₁	S ₁₁ D d ₃₁	
Radial Mode	C ^T	ε ₃₃ τ 	ε ₃₃ ^S σ ^E	S ₁₂ E
Thickness Extension Mode	f _{rn} fr, fa	Kt C33 ^D	ε ₃₃ ^S C ₃₃ ^E	S ₁₃ E
Longitudinal Length Mode	f _r , f _a C ^T	k ₃₃ S ₃₃ D ε ₃₃ T	d ₃₃ s ₃₃ ^E	g ₃₃
Thickness Shear Mode		k ₁₅ S ₅₅ D ε ₁₁ T	d ₁₅ S ₅₅ ^E ε ₁₁ ^S	g ₁₅ c ₅₅ D

Details in: Heywang u.a., Piezoelectricity, Springer Verlag



Pyroelektrizität

- Erscheinungsbild, Mechanismus
- mathematische Beschreibung
- Anwendungsbeispiel IR Sensor
- Elektrokalorischer Effekt



Pyroelektrizität

Pyroelektrizität bezeichnet die Freisetzung gebundener Ladungen an Oberflächen polarer Werkstoffe bei Erwärmung. Diese Ladungsfreisetzung resultiert aus der Temperaturänderung der spontanen Polarisation.

Freie Ladungen können durch Messung der Spannung zwischen den Oberflächen bzw. durch Stromfluss bei Zwischenschaltung eines Messkreises bestimmt werden.

Bei steigender Temperatur sinkt die Größe des Dipolmomentes (Verringerung des Abstandes der Ladungen). Das ist äquivalent zur Verkleinerung der Polarisation. Als Folge werden Ladungen in den Elektroden frei, die entweder über einen Außenkreis abfließen oder die Spannung erhöhen.

P_s – spontane Polarisation der Elementarzelle infolge intrinsischen Dipols

analog gilt dies für bleibende (remanente) Polarisation P^r eines gepolten Körpers





Pyroelektrizität – Materialgleichung

Man geht von der dielektrischen Verschiebung eines polaren Werkstoffes aus.

Die Polarisation wird in den feldunabhängigen/bleibenden Beitrag P_r und den feldinduzierten Anteil P_{ind} aufgetrennt, wobei P_{ind} mit der Dielektritätszahl $\varepsilon = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1)$ erfasst wird.

Die Ableitung nach der Temperatur ergibt: (Temperaturunabhängiges elektrisches Feld)

Darin sind p_g – der generalisierte Pyrokoeffizient p – der wahre Pyrokoeffizient

(elektrisches Feld in Richtung von P_r)

$$D = \mathcal{E}_0 E + P_{total}$$

$$D = \varepsilon_0 E + P_{ind} + P_r = \varepsilon E + P_r$$

$$\frac{\partial D}{\partial T} = p_g = \frac{\partial P_r}{\partial T} + E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$
$$p_g = p + E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$



Pyroelektrizität – Sensoren für IR Strahlung

Pyroelektrischer Detektor, Dünnschichttechnologie







Elektrokalorischer Effekt – Inverse Pyroelektrizität?

Reversible adiabatische Temperaturänderung infolge einer reversiblen Änderung der Entropiedichte durch Einbringen eines elektrischen Feldes

Thermodynamik reversibler Materialien liefert Gleichung zur Vorhersage der Temperaturänderung



Anderung des Polarisationsverhaltens mit der Temperatur

- T Temperatur
- c_E spezifische Wärme

Großer Effekt ist durch die Änderung von ε über der Temperatur, also in der Nähe der Phasenüberganstemperatur zu erwarten.

Physikalische Ursache noch nicht hinreichend geklärt.



Elektrokalorischer Effekt

A. S. Mischenko, et al. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr0.95Ti0.05O3, Science 311, 1270 (2006); **DOI: 10.1126/science.1123811**

Materialsystem

PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ Dünnschicht, Dicke 350 nm

Abschätzung: Elektrokalorische Temperaturänderung durch Änderung des angelegten elektrischen Feldes von 12 K für E₂ = 776 kV/cm und Δ E= 480 kV/cm bei T = 226 °C, Wärmemenge c Δ T = 4,02 kJ/kg

Elektrokalorischer Effekt **A**T

$$\Delta T = -\frac{T}{c_E} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,S} \cdot dE$$







elektrokalorischen Effektes in keramischen Multilayern







Molin et. al., JACS 201

Ferroelektrizität

- Erscheinungsbild
- Spontane Polarisation und Bildung ferroelektrischer Domänen
- Struktur von Domänenwänden
- Polarisationsänderung durch ein äußeres elektrisches Feld
- Zusammenhang Dehnung und Poalrisation
- Polarisationsänderung durch ein mechanischen Druck
- Kraft-Dehnungs-Kennfeld



Ferroelektrizität - Erscheinungsbild

Kennzeichen der Ferroelektrizität ist die Schaltbarkeit der Polarisation durch eine äußeres elektrisches Feld (ferroelektrisches Verhalten) bzw. eine äußere mechanische Spannung (ferroelastisches Verhalten).

Dehnungshysterese





Ferroelastische Verformung



BaTiO₃ – Elementarzelle, Phasenübergang bei Tc





Ferroelektrische Symmetrien am Beispiel BaTiO₃





Ferroelektrizität – Ausbildung ferroelektrischer Domänen BaTiO₃ – Keramik

- Dipole ordnen sich über viele Elementarzellen und bilden ferroelektrische Domänen
- Diese sind z.B. im FESEM nachweisbar.
- Richtungen der
 Polarisationsvektoren
 entsprechen den
 kristallografischen
 Hauptrichtungen [100, 010, 001]
 => tetragonale Symmetrie







Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films

CHUN-LIN JIA, SHAO-BO MI, KNUT URBAN, IONELA VREJOIU, MARIN ALEXE AND DIETRICH HESSE

Nature materials, Vol 7, JANUARY 2008 www.nature.com/naturematerials

-> Measurmenet of ion positions by aberration-corrected transmission electron microscope



PZT – SrTiO₃ – thin film heterostructures





 δ_0

Image of an longitudinal domain wall (LDW) segment





Arrows denote the geometric central plane of the wall, which is referred to as the origin for quantitative analysis of the dipole distortion across the wall area.



LDW quantities as a function of the distance expressed in units of c from the central plane of the LDW

a, c-axis lattice parameter. Blue squares and red squares show the values measured from Pb to Pb atom positions and from Zr/Ti to Zr/Ti, respectively.

b, a-axis lattice parameter. Blue circles and red circles show the values measured from Pb to Pb atom positions and from Zr/Ti to Zr/Ti, respectively.

c, Tetragonality c/a calculated from displacement parameters





LDW quantities as a function of the distance expressed in units of c from the central plane of the LDW

d, The displacements of the Zr/Ti atoms (Zr/Ti) and the O atoms (O) across the LDW. Positive values denote upward shifts and negative values downward shifts.

e, Polarization





Polung ferroelektrischer Keramiken

Einprägen einer permanenten Polarisation (Polung) durch Ausrichtung der Polarisationsvektoren (Domänenwandverschiebung) und Aufladung

$$Q = \int idt = P_r$$

Typische Daten

Remanente Polarisation von PZT-Werkstoffen P_r = 30 μ C / cm²

Polarisationsarbeit $W_p = 1,2 \text{ J/cm}^3$







Domänenwände werden in einem zufälligen Potential festgehalten. Die Grenzfläche ist rauh. Bei Einleitung einer äußeren Kraft, z.B. das elektrische Feld, kann sich die Wand bewegen (gestrichelter Bereich),



Domänenstruktur ferroelektrischer Keramiken



Makroskopische Polarisation



PZT, Domänenstruktur gemessen mittels PFM [Herber, TU HH]

PZT, vereinfachtes Modell der Domänenstruktur und ihrer Änderung bei Anwendung eins externen elektrischen Feldes



Domänenstruktur in tetragonalen und rhomboedrischen Kristalliten

typische Orientierung der Domänenwände zur spontanen Dipolrichtung der angrenzenden Domänen je nach Kristallsymmetrie

Ursache

Energieminimierung durch Reduktion von elektr. Eigenfeldern und mech. Eigenspannungen wenn:

P_{S,n} sowie spontane Gitterverzerrungen in Domänenwandebene stetig





Ferroelektrizität – Modell zur Hysteresebildung





Messung der schaltbaren Polarisation (weiche Piezokeramiken), Messschaltungen

 a) Messkondensator (Sayer–Tower–Schaltung), Ladungsintegration am Messkondensator





Messplatz : Ferroelektrische Hysterese





Dehnungshysterese und piezoelektrischer Arbeitspunkt





Polarisationshysterese vs. T,E T = [-190 ... 150] °C , E = [1; 1,5 and 2] kV/mm, Werkstoff PIC 255





Polarisationshysterese, PIC 255

Domänenpinning bei spezifischen Datenkombinationen $[T_N, E_c]$



Domänenbewegung oberhalb der [T_N, Ec] - Grenzlinie



© Fraunhofer IKTS

Abgeleitetes Technologiediagramm zur Polung Beispiel PIC 255







Zusammenhang Dehnung und Polarisation





Zusammenhang Dehnung und Polarisation

phänomenologische Beschreibung

$$S_3 = Q_{33}(P_r + P_3)^2$$

$$S_3 = Q_{33}P_r^2 + 2Q_{33}P_rP_3 + Q_{33}P_3^2$$

 $S_{3r} = Q_{33}P_r^2$

$$S^{l}_{3}(P_{3}) = 2Q_{33}P_{r}P_{3} = d_{33}E$$

 Q_{33} – Elektrostriktionskoeffizient, P_r – remanente Polarisation, P_3 – Polarisation im E-Feld

remanenten Dehnung (Orientierungspolarisation)

Dehnung bei kleiner Feldstärke um gepolten Zustand (Ionenpolarisation, P_r = konst.)



Zusammenhang Dehnung und Polarisation

Vergleich Messung - Rechnung

PIC255 1Hz 20°C 2kV 0MPa







Ferromechanischer Effekt (Ferroelastizität)





Stauchung unter uniaxialem Druck



Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer gepolten ferroelektrischen Keramik







Einfluss mechanischer Spannungen auf das Dehnungsverhalten



Auslenkungssteigerung durch Vorspannung



Auslenkungshysterese unter statischer Vorlast Auslenkung bei 2 kV/mm und statischer Vorlast

Zusammenfassung

vor der Belastung





mech. Belastung



nach der Belastung