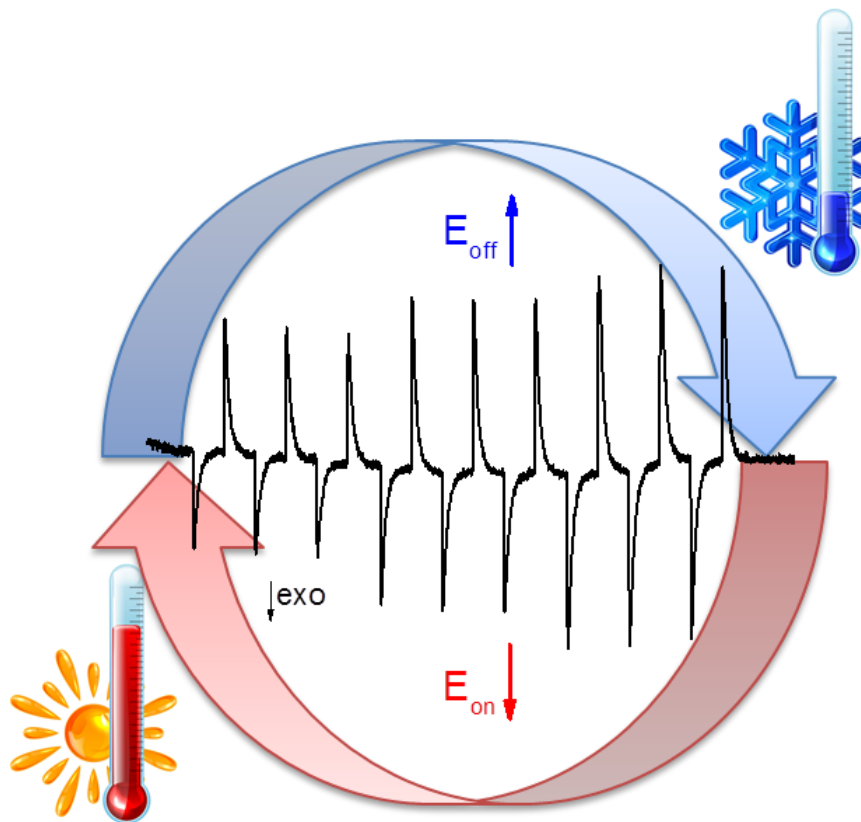


Elektrokalendarischer Effekt in bleifreien Relaxorkeramiken

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von
Mehmet Sanlialp, geboren in Duisburg



Elektrokalorischer Effekt in bleifreien Relaxorkeramiken

Matrikelnummer: 2224898
Datum der Einreichung: 07.06.2017
Datum der Prüfung: 07.09.2017

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Doru C. Lupascu
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Karsten Albe

***„Strebt nach Wissen und Wissenschaft,
sei es auch in China.“***

„Erwerbt Wissen von der Wiege bis zum Grab.“

Prophet Muhammed (saw.)

Danksagung

Ich widme diese Arbeit meiner Frau Esra und meiner Tochter Zeynep, die mich in jeder Hinsicht unterstützt haben und mir insbesondere in schwierigen Phasen die nötige Kraft gegeben haben diese Arbeit zu vollenden.

Ich möchte mich recht herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. habil. Doru C. Lupascu bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat in seiner Gruppe zu arbeiten und mir jederzeit mit seinen sehr interessanten Ideen neue Wege aufgezeigt hat. Die Freiheit, die mir von meinem Doktorvater während des gesamten Forschungsprojekts gewährt wurde, hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich verdanke ihm außerdem für jede wertvolle, hilfreiche Unterstützung und viele anregende Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt auch meinem Betreuer Herrn PD Dr. rer. nat. Vladimir Shvartsman. Jede Phase dieser Arbeit wurde von ihm sehr intensiv und professionell begleitet. In zahlreichen Angelegenheiten kam mir sein kompetenter Rat und Hilfe sehr zugute. Ich möchte mich bei Ihm auch für die immer freundliche und geduldige Bereitschaft danken sein tiefes Wissen mir weiterzugeben. Ich habe seine wertvollen Anregungen und Ratschläge stets sehr geschätzt, um etliche Problem- und Fragestellungen zielgerichtet zu bearbeiten.

Prof. Dr. rer. nat. Karsten Albe danke ich recht herzlich für die Begutachtung meiner Doktorarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich ganz besonders beim Christian Molin (Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme – Dresden) und beim Dr. Matias Acosta (Nichtmetallische-Anorganische Werkstoffe, Technische Universität Darmstadt) bedanken, die mir zu Charakterisierungen hervorragende Proben geliefert haben. Die freundliche und zuverlässige Zusammenarbeit und nützliche Diskussionen, die wir miteinander geführt haben, weiß ich sehr zu schätzen.

Bedanken möchte ich mich auch beim Prof. Dr. Mehmet Acet, der mir bei der Entwicklung der quasi-adiabatischen Messkammer wertvolle Tipps gegeben hat und bei messtechnischen Fragen immer zur Seite stand. Prof. Dr. Zdravko Kutnjak möchte ich dafür danken, dass er mir gelegentlich tieferes Verständnis in das Thema Elektrokalorik verschafft hat und andere Blickpunkte aufgezeigt hat.

Ein ganz besonderer Dank geht an alle UDEMAT-Mitarbeiter für die außerordentlich gute Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich mich aus technischer und organisatorischer Hinsicht beim Herrn Dr. Hans-Joachim Keck, Frau Sabine Kriegel, Herrn Patrick Dubray, Herrn Stefan Nawrath und Herrn Alfred Gäbel bedanken. Herrn Keck danke ich außerdem für seinen extravaganten Humor, womit er für viel „Freude an der Arbeit“ gesorgt hat. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Mitdoktoranden Nazrabi,

Naveed, Harsh und Morad bedanken, die mich in jeder Hinsicht mit ihren wertvollen Anregungen und Tipps unterstützt haben. Des Weiteren danke ich Irina, die mir bei graphischen Darstellungen in diversen Veröffentlichungen zur Seite stand. Außerdem bedanke ich mich bei Kevin, Christian Fettkenhauer, Christian Hübner, Miriana und Dan-ka für die sehr schönen und unvergesslichen Momente am Institut.

Ganz großer Dank geht an die mechanische Werkstatt (Essen) der Universität Duisburg-Essen, insbesondere an Herrn Dieter Brym, der mir die quasi-adiabatische Messkammer und etliche Kleinteile anhand von (manchmal unvollständigen) technischen Zeichnungen zeitgerecht fertiggestellt hat.

Meiner Familie danke ich aus ganzem Herzen für alles.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen meinen Freunden, die mir immer zur Seite standen und mich stets aufgemuntert haben.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP1599 „**Ferroic Cooling**“ für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Kurzfassung

Heutzutage ist die Nachfrage nach umweltfreundlichen, skalierbaren und effizienten Kühltechnologien rasant angestiegen, die alternativ zu konventionellen Kompressionskühltechnologien mit umweltschädlichen Gasen zum Einsatz kommen sollen. Eine anspruchsvolle Variante ist die Festkörper-Kühltechnologie basierend auf den elektrokalorischen Effekt (*electrocaloric effect*, Abk.: ECE). Der ECE beschreibt die Eigenschaft von polaren Materialien, die adiabatisch ihre Temperatur bzw. isotherm ihre Entropie ändern, wenn ein elektrisches Feld angelegt oder entfernt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird insbesondere der ECE in bleifreien Relaxorkeramiken untersucht. Relaxoren sind spezielle Ferroelektrika, die im Gegensatz zu herkömmlichen ferroelektrischen Materialien in der paraelektrischen Phase polare Nanocluster bilden.

In der Arbeit wurden zuerst zwei Messmethoden entwickelt, womit der ECE auf direkter Weise einerseits isotherm und andererseits quasi-adiabatisch gemessen werden können. Die Ergebnisse der direkten Messmethoden wurden anschließend gegeneinander und mit der häufig verwendeten indirekten Messmethode auf Basis von Maxwell-Gleichungen verglichen, um die Kompatibilität dieser Messmethoden einzuschätzen. Es wurden hierbei Materialien mit unterschiedlichen Dotierungen des bekannten Bariumtitanat-Systems (Formel: BaTiO_3 , Abk.: BTO) untersucht, wie $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT), $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BSnT) und $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-xBCT). Darüber hinaus wurde der Vergleich des ECE im bleihaltigen System $0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ (PMN-8PT) mit unterschiedlichen Dotierungen hinzugezogen. Im PMN-8PT System wurde der ECE außerdem in Vielschicht-Keramikkondensator Form (*multilayer ceramic capacitor, MLC*) gemessen. MLC Systeme sind anwendungstechnisch sehr interessant. Sie haben dank dem Aufbau mit mehreren aufeinander liegenden Dickschichten (ca. 50-100 μm dick) die Eigenschaft mit kleinen elektrischen Spannungen (im Vergleich zu Bulk Materialien) akzeptable EC-Werte zu erzielen. Des Weiteren besitzen MLCs im Gegensatz zu einzelnen Dünnschicht-Systemen hohe thermische Massen, was ebenfalls für den thermischen Transport bei möglichen Anwendungen von Bedeutung ist. Bei nahezu allen untersuchten Systemen wurden Maxima des ECE in der Nähe der jeweiligen Phasenumwandlungstemperatur vom ferroelektrischen (FE) in den paraelektrischen (PE) Zustand beobachtet. Dies zeigt, dass durch den feldinduzierten Phasenübergang in der Nähe der Umwandlungstemperatur höhere EC-Entropieänderungen und somit auch höhere EC-Temperaturänderungen erreichbar sind.

Schlagwörter: Elektrokalorischer Effekt, Ferroelektrische Materialien, Bleifreie Keramiken, Dielektrische Eigenschaften, Umweltbewusste Kühltechnologie.

Abstract

Nowadays the demand for environmentally friendly, scalable and efficient cooling technologies has increased rapidly, which should be able to replace conventional vapor-compression refrigeration systems, where hazardous gases are used. A promising alternative is the solid-state refrigeration based on the electrocaloric effect (ECE). The ECE describes the property of polar materials which change their temperature in adiabatic condition or the entropy isothermally, when an electric field is applied or removed.

In the present work ECE is investigated in lead-free relaxor ceramics. Relaxors are special ferroelectrics that form polar nanoclusters in contrast to conventional ferroelectric materials in the paraelectric phase.

At the beginning, two measurement methods have been developed whereby the ECE can be measured directly on the one hand isothermal and on the other quasi-adiabatic. The results of the direct measurements were compared with each other and with frequently used indirect estimations based on Maxwell relations to judge the compatibility of these measurement methods. Materials with different dopings based on the well-known Bariumtitanate (Formula: $\text{BaTiO}_3 \triangleq \text{BTO}$) system were investigated, such as $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT), $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BSnT) and $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}$ ($\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) TiO_3 (BZT- x BCT) systems. In addition, ECE measurements were performed for comparison in lead-containing system $0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ (PMN-8PT) with different dopants. In the PMN-8PT system, EC measurements were also performed in multilayer ceramic capacitor design (MLC). From the technical application point of view MLC systems are very interesting. Due to their structure with several superimposed layers (each layer is 50-100 microns thick) they have the property achieving acceptable EC values by applying small voltages (compared to bulk materials). Furthermore, MLCs possess high thermal capacity in contrast to thin-films, which is also important for the thermal transport for potential applications. In almost all studied systems maxima of the ECE were observed in the vicinity of the phase transition temperature from ferroelectric (FE) to the paraelectric (PE) state. This shows that with the field-induced phase transition larger EC entropy changes and thus also higher EC temperature changes can be achieved in the vicinity of the transition temperature.

Keywords: Electrocaloric effect, ferroelectric materials, lead-free ceramics, dielectric properties, environmentally friendly refrigeration technology.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IV
Kurzfassung	VI
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	VIII
Symbolenverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIV
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Dielektrika	5
2.2 Klassifizierung von Dielektrika.....	11
2.2.1 Ferroelektrika	11
2.2.2 Thermodynamik in Ferroelektrika.....	15
2.2.3 Antiferroelektrika	21
2.2.4 Relaxoren.....	23
3 Elektrokalorischer Effekt	31
3.1 Grundlagen des elektrokalorischen Effekts.....	31
3.2 Analogie der kalorischen Effekte	35
3.3 Historie der kalorischen Effekte	36
3.4 Theorie des elektrokalorischen Effekts	41
3.4.1 Maxwell Gleichungen	41
3.4.2 Phänomenologische Landau-Theorie	45
3.5 Thermodynamische Kühlzyklen.....	47
3.6 Elektrokalorische Materialien	50
3.7 Wichtige Faktoren des ECE	64
3.7.1 Ordnung des Phasenübergangs.....	64
3.7.2 Morphotrope Phasengrenze	66
3.7.3 Dielektrische Durchschlagsfestigkeit	66
3.7.4 Elektrische Leitfähigkeit und Joulesche Wärme	66
3.7.5 Anisotropie des elektrokalorischen Effekts.....	67
3.8 Theoretischer Ansatz für Begrenzung des elektrokalorischen Effekts.....	68
3.9 Konzepte für Elektrokalorische Kühlgeräte	69
4 Experimentelle Methoden und Durchführungen	76
4.1 Überblick der Messmethoden für den ECE.....	76

4.2	Indirekte EC-Messmethode	77
4.2.1	Indirekte EC-Bestimmung mit Maxwell Gleichungen	79
4.2.2	Indirekte EC-Bestimmung mit phänomenologischem Ansatz	84
4.3	Direkte EC-Messmethoden	86
4.3.1	Überblick der direkten EC-Messmethoden in der Literatur	86
4.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	91
4.3.3	Quasi-adiabatisches Kalorimeter	104
4.4	Weitere experimentelle Durchführungen	121
4.4.1	Probenpräparation.....	121
4.4.2	Messung der spezifischen Wärmekapazität.....	124
4.4.3	Messung der dielektrischen Permittivität	125
5	Ergebnisse und Diskussion	126
5.1	0.92Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ –0.08PbTiO ₃ – System	126
5.1.1	Synthese des Systems	127
5.1.2	Dielektrische Eigenschaften	129
5.1.3	Ferroelektrische Eigenschaften	131
5.1.4	EC-Eigenschaften	132
5.1.5	Vergleich von direkten EC-Messgeräten mit PMN-8PT MLC Struktur.....	136
5.2	BaTiO ₃ – System	143
5.2.1	Polykristallines BaTiO ₃ – System	143
5.2.2	BaTiO ₃ - MLC Probe.....	148
5.2.3	Anisotropie des ECE mit BaTiO ₃ - Einkristallen	149
5.3	Ba(Sn _x Ti _{1-x})O ₃ – System	161
5.3.1	Messung der spezifischen Wärmekapazität c _p im BSnT-System.....	162
5.3.2	EC-Messungen in BSnT-Keramik Proben mit der DSC	163
5.4	(1-x)Ba(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ –x(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃	169
5.4.1	Messung der spezifischen Wärmekapazität c _p	172
5.4.2	Temperaturabhängigkeit der Polarisations.....	172
5.4.3	EC-Messung und Vergleich zwischen der direkten und indirekten Messmethode	175
5.5	Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ – System	183
5.5.1	Dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften	185
5.5.2	Messung der spezifischen Wärmekapazität.....	188
5.5.3	Direkte EC-Messungen im BZT-System.....	189
5.5.4	Vergleich der direkten EC-Messmethoden	191
5.5.5	ECE in Abhängigkeit der angelegten Feldrate	194
6	Zusammenfassung und Outlook	197

7	Anhänge	203
7.1	Anhang 1	203
7.2	Anhang 2	207
7.3	Anhang 3	208
	Literaturverzeichnis	211
	Abbildungsverzeichnis	225
	Tabellenverzeichnis	233
	Eidesstattliche Versicherung	234

Symbolenverzeichnis

ΔH	Enthalpieänderung
Δh	spezifische Enthalpieänderung
ΔS_{EC}	elektrokalorische Entropieänderung
Δs_{EC}	spezifische elektrokalorische Entropieänderung
ΔT_{EC}	elektrokalorische Temperaturänderung
$\Delta T_{EC}/\Delta E$	elektrokalorischer Koeffizient (engl.: <i>electrocaloric strength</i>)
ΔT_{sat}	saturiererte elektrokalorische Temperaturänderung
α	Entwicklungskoeffizient der freien Energie
β	Entwicklungskoeffizient der freien Energie
C	Kapazität
C_E	Wärmekapazität beim konstanten E-Feld (isofeld)
c_E	spezifische Wärmekapazität beim konstanten E-Feld (isofeld)
c_i	Volumenanteil in der Phase i
C_{lat}	Wärmekapazität der nicht-polaren Freiheitsgrade des Gitters
C_p	Wärmekapazität beim konstanten Druck (isobar)
c_p	spezifische Wärmekapazität beim konstanten Druck (isobar)
C_{Probe}	Probenkapazität
C_{ref}	Referenzkapazität
D	dielektrische Verschiebung
d	Dicke der Probe
E	elektrisches Feld
ε	Dielektrizitätskonstante, Permittivität
ε'	Realteil der Permittivität
ε''	Imaginärteil der Permittivität
ε_0	Permittivität des Vakuums
ε_r	relative Permittivität
$\varepsilon_{r,m}$	Maximum der relativen Permittivität
E_a	Aktivierungsenergie

E_b	dielektrische Durchschlagsfestigkeit
E_C	Koerzitivfeldstärke
E_k	kritisches Feld
F	freie Energie
f	Frequenz
G	Gibbs-Energie
γ	Entwicklungskoeffizient der freien Energie
I_{leck}	Leckstrom
k	Boltzmann-Konstante
K	thermischer Korrekturfaktor der DSC
m	Masse der Probe
n	Fit-Parameter
$P(E)$	Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes - Hysteresenkurve
$P_{gemessen}$	gemessene Verlustleistung
P_l	Lokale Polarisation
P_{nom}	nominale Verlustleistung
P_r	remanente Polarisation
P_r	maximale Polarisation
P_s	spontane Polarisation
P_{sat}	Sättigungspolarisation
Q	elektrische Ladung
Q	Wärmemenge
R	Relaxor
S	Entropie
S_{dip}	dipolarer Entropiebeitrag
S_{lat}	Entropiebeitrag des Gitters (Gitterschwingungen und Phononen)
S_{max}	maximale Dehnung
S_{neg}	negative Dehnung
S_{rem}	remanente Dehnung

T	Temperatur
T_0	Curie-Weiss-Temperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor des Dielektrikums
T_B	Burns-Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_d	Depolarisierungstemperatur des Relaxors
T_f	Freezing-Temperatur
T_m	dynamische Phasenübergangstemperatur bei Relaxoren
U	innere Energie
U	elektrische Spannung
v_i	Durchschnittsvolumen der einzelnen Dipolareinheiten in der Phase i
W	elektrische Arbeit
x	mechanische Dehnung
X	mechanische Spannung
η	Wirkungsgrad eines Kühlkreislaufs
Θ	Curie-Konstante
χ	elektrische Suszeptibilität
Ω	Anzahl der möglichen diskreten Dipolorientierungen

Abkürzungsverzeichnis

AC	Quasi-adiabatisches Kalorimeter
AC	Wechselstrom (engl.: <i>Alternating Current</i>)
AER	aktiv elektrokalischer Regenerator (engl.: <i>active electrocaloric regenerator</i>)
AERR	aktiv elektrokalisches regeneratives Kühlgerät (engl.: <i>active electrocaloric regenerative refrigerator</i>)
AFE	Antiferroelektrikum
AMR	aktiv magnetokalorischer Regenerator (engl.: <i>active magnetocaloric regenerator</i>)
BCE	barokalorischer Effekt
BNN	Boron-Nitrid-Nanosheets
BNT-BT	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$
BSnT	$\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
BSnT11	$\text{Ba}(\text{Sn}_{0,11}\text{Ti}_{0,89})\text{O}_3$
BSnT14	$\text{Ba}(\text{Sn}_{0,14}\text{Ti}_{0,86})\text{O}_3$
BSnT15	$\text{Ba}(\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85})\text{O}_3$
BSnT8	$\text{Ba}(\text{Sn}_{0,08}\text{Ti}_{0,92})\text{O}_3$
BST	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$
BST-67	$\text{Ba}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{TiO}_3$
BTO	Bariumtitanat (BaTiO_3)
BTO-BSN	$\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$
BZT	$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
BZT-12	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$
BZT-20	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$
BZT-32BCT	$0,68\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3\text{-}0,32(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$
BZT-35BCT	$0,65\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3\text{-}0,35(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$
BZT-37BCT	$0,63\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3\text{-}0,37(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$
BZT-40BCT	$0,60\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3\text{-}0,40(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$
BZT-45BCT	$0,55\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3\text{-}0,45(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$

BZT-7BCT	$0.93\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.07(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$
BZT- x BCT	$(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$
C	Kubisch
COP	coefficient of performance
DC	Gleichstrom (engl.: <i>Direct Current</i>)
DLDK	Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie (engl.: <i>power compensating DSC</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimeter</i>)
DTR	Direkte Temperaturlausung (engl.: <i>direct temperature reading</i>)
EC	elektrokalisches
ECE	elektrokalisches Effekt
eCE	elastokalisches Effekt
E-Feld	elektrisches Feld
FE	ferroelektrisch
FE-FE	interferroelektrischer Phasenübergang (zwischen zwei ferroelektrischen Phasen)
FKW	Fluorkohlenwasserstoff
FRAM	ferroelektrisches Speicherlement
h_{endo}	endotherme Enthalpieänderung
h_{exo}	exotherme Enthalpieänderung
H-FKW	teilhalogenierter Fluorkohlenwasserstoff
IM	indirekte elektrokalisches Messung
IR	Infrarot-Kamera
ISAOHM [®]	$\text{Ni}_{74.5}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{3.5}\text{Si}_1\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$
IT	Informationstechnik
Li	Lithium
MCE	magnetokalisches Effekt
mCE	mechanokalisches Effekt
MLC	Vielschicht-Keramikkondensator (engl.: <i>Multilayer Capacitor</i>)

Mn	Mangan
MPB	Morphotrope Phasengrenze (engl.: <i>morphotropic phase boundary</i>)
NW	Nanowires
O	Orthorhombisch
O-R	Orthorhombisch-Rhomboedrischer Phasenübergang
P(VDF-TrFE)	Polyvinylidenfluorid-Trifluoroethylen
P(VDF-TrFE-CFE)	Polyvinylidenefluorid-Trifluoroethylen-Chlorofluoroethylen
PE	paraelektrisch
PE-FE	paraelektrisch-ferroelektrischer Phasenübergang
PLZT	$\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)})_{(1-x/4)}\text{O}_3$
PMN	$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
PMN-28PT	$0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.28\text{PbTiO}_3$
PMN-30PT	$0.70\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.30\text{PbTiO}_3$
PMN-8PT	$0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$
PMN-PT	$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PNR	polare Regionen im Nanometerbereich bei Relaxoren, Polare Cluster
Pt/Pd	Platin-Palladium
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
PZ	Bleizirkonat (PbZrO_3)
PZN	$\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
PZT	$\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$
QP	Quasi-Quadrupel Punkt
R	Rhomboedrisch
RC	Kühlkapazität (engl.: <i>refrigerant capacity</i>)
RoHS	Restriction of certain Hazardous Substances
R _T	Temperaturauflösung der EC-Messgeräte
SF ₆	Schwefelhexafluorid
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl.: <i>superconducting quantum interference device</i>)

Sr	Strontium
SRBRF	Sphärisches Cluster-Glas-Modell (engl.: <i>spherical random-bond random-field model</i>)
SThM	Scanning Thermal Microscopy
T	Tetragonal
Ta	Tantal
TC	Thermoelement
T _{Messung}	Messtemperaturbereich der EC-Messgeräte
T-O	Tetragonal-Orthorhombischer Phasenübergang
t _{res}	Ansprechzeit der EC-Messgeräte
V _n	Pneumatik-Ventil – Nummer n
VO ₂	Vanadiumdioxid
WEEE	Waste of Electrical and Electronic Equipment

1 Einleitung

Globale Erderwärmung, Klimawandel und Treibhauseffekt sind die Top Themen in der Weltpolitik im 21. Jahrhundert. Bis Mitte der 20. Jahrhundert war jedoch dieser gravierende Klimawandel nicht dermaßen bekannt oder wurde schlichtweg ignoriert. Kritiker der Klimapolitik sind heute noch der Meinung, dass der Mensch nicht schuld sei an dieser Entwicklung. Die Kritiker verweisen dabei auf die Erdgeschichte, wo die Erde sich auch ohne die Existenz der Menschheit zeitlang stark erwärmte bzw. abkühlte. Nichtsdestotrotz sind die Klimaforscher davon überzeugt, dass der Klimawandel vor allem in den letzten 150 Jahren durch die technologische und industrielle Entwicklung stark beeinflusst wurde, so dass bis zum Ende der 21. Jahrhundert eine globale Erderwärmung um einige Grad Celsius nicht zu verhindern sein wird. Der Grund hierfür sind Treibhausgase, insbesondere Kohlenstoffdioxid (CO₂), aber auch andere Gase wie Lachgas, Methan oder die fluorierten Gase Fluorkohlenwasserstoff (FKW), teilhalogenierter Fluorkohlenwasserstoff (H-FKW) und Schwefelhexafluorid (SF₆). Bei der UN-Klimakonferenz 2015 in Paris wurde daraufhin ein Klimaabkommen beschlossen, das die Begrenzung der globalen Erderwärmung im Vergleich zu vorindustriellen Levels auf deutlich unter 2 °C, möglichst unter 1,5 °C, vorsieht. Um dieses Ziel realisieren zu können, müssen unter anderem die Treibhausgasemissionen weltweit zwischen 2045 und 2060 komplett zurückgefahren werden.¹ Dabei tragen die konventionellen Kälte- und Klimatechnik in direkter und indirekter Weise zum Treibhauseffekt bei. Sie verwenden als Kältemittel umweltschädliche, fluorierte Gase wie FKW und H-FKW. Zum anderen verursacht der Antrieb von Kälteanlagen zusätzlich indirekte CO₂-Emissionen durch den nicht unerheblichen energetischen Aufwand. Die Kältetechnik in Deutschland weist insgesamt einen Anteil am Elektroenergiebedarf von ca. 14% auf und ist für etwa 5% der direkten und indirekten Treibhausgasemissionen verantwortlich.² Diese Zahlen verdeutlichen angesichts der Klimaschutzziele den Handlungsbedarf in der Kälte- und Klimatechnik, indem sie möglichst mit umweltfreundlichen, effizienten und kostengünstigen Alternativen ersetzt werden.

Innovative Kühltechnologie wird bereits in zahlreichen Industriebranchen als ein wichtiger Faktor angesehen. Ein Beispiel ist die stetig wachsende Mikroelektronik und IT-Industrie. Die Nachfrage nach ultraleichten, komplexen und schnellen elektronischen Geräten hat die Miniaturisierung der Komponenten in den letzten Jahren rasant vorangetrieben. Nach dem Mooreschen Gesetz verdoppelt sich alle 18-24 Monate die Anzahl der Schaltkreiskomponenten auf einem integrierten Schaltkreis.³ Dies birgt jedoch den großen Nachteil, dass durch die hohe Anzahl an Komponenten eine nicht vernachlässigbare Wärme generiert wird, was die Leistungsfähigkeit der Chips negativ beeinflusst. Um diesem Problem entgegenzuwirken, ist es nun notwendig leistungsfähige „on-chip“ Kühlungen zu entwickeln.

Festkörpermaterialien gelten für alternative Kühltechnologien als anspruchsvolle Kandidaten, die mit ihrer hohen Massendichte für große Energiedichte sorgen und mit der Vermeidung der schädlichen Fluor-Gase auch der Umweltfreundlichkeit beitragen können. Mit der Festkörpertechnologie besteht die Möglichkeit kostengünstige und mikrostrukturelle Kühlelemente zu entwickeln. Diese Technologie wird bereits in der thermoelektrischen Kühlung eingesetzt, die die elektrische Energie in einem Temperaturgradienten umwandeln (Peltier-Effekt) bzw. die thermische Energie eines Temperaturgradienten in elektrische Energie konvertieren (Seebeck-Effekt). Aufgrund der kleinen Effizienz von ca. 10% konnte sich die thermoelektrische Kühlungstechnologie jedoch nicht auf dem Markt durchsetzen und ist lediglich in Nischen-Anwendungen auffindbar.

Als Alternative bieten sich kalorische Festkörper-Materialien an, die theoretisch etwa 60-70% des Carnot-Wirkungsgrades erreichen können.⁴ Der kalorische Kühlungsmechanismus beruht darauf, dass das Material in einer adiabatischen Bedingung eine Temperatur-Änderung bzw. in einer isothermen Bedingung eine Entropie-Änderung erfährt, wenn ein externes Feld angelegt oder entfernt wird. In Abhängigkeit der Art des angelegten externen Feldes, spricht man vom magnetokalorischen Effekt (stimuliert durch magnetisches Feld), vom elektrokamorischen Effekt (elektrisches Feld), vom elastokalorischen Effekt (uniaxial elastisches Feld) oder vom barokalorischen Effekt (hydrostatischer Druck).⁵ Im Hinblick auf die Komplexität der verschiedenen externen Felder zeigt der elektrokamorische Kühler seine anwendungstechnischen Vorteile wie Kompaktheit, geringes Gewicht und simple Integration in eine vorhandene Applikation.⁴ Denn im Vergleich zu den anderen kalorischen Effekten ist es recht unkompliziert und günstig elektrisches Feld an einem Material anzulegen und somit vom elektrokamorischen Effekt (ECE) zu profitieren. Beim ECE werden die großen Entropieänderungen prinzipiell wie in den anderen kalorischen Effekten durch das externe Feld (hier: elektrisches Feld) induziert, die in der Nähe der Phasenübergangstemperaturen mit Änderungen der Gitterstruktur verknüpft sind. Im Jahre 1930 wurde der ECE erstmals in Seignettesalz entdeckt.⁷⁶ Allerdings war der Effekt nicht so groß, so dass kein besonderes Interesse bestand darin weiter zu forschen. Erst im Jahre 2006 gab es den Durchbruch des ECE als A. S. Mischenko et al. an einem $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ (PZT) Dünnsfilm eine Temperaturänderung von $\Delta T \approx 12$ K in der Nähe der Phasenübergangstemperatur gemessen haben.⁶ Die Messung wurde einfachheitshalber indirekt durchgeführt indem temperaturabhängige Polarisationsmessungen (Hysteresen-Messungen) durchgeführt wurden und anhand von Maxwell Relationen die EC-Temperaturänderung berechnet wurde. Darauf folgende Studien haben jedoch gezeigt, dass Maxwell Relationen statistische Gleichgewichtsbedingungen hervorbringen und folglich für EC-Materialien nicht trivial eingesetzt werden können. Aus diesem Grund werden EC-Messmethoden bevorzugt, womit die EC-Entropieänderung oder die EC-Temperaturänderung auf direktem Wege gemessen werden kann. Allerdings ist die benötigte Messapparatur selten verfügbar, sodass im Rah-

men dieser Doktorarbeit zwei Messgeräte entwickelt wurden, womit der ECE eines ferroelektrischen (FE) Festkörpers direkt messbar ist. Bei dem ersten Messgerät handelt es sich um eine kommerzielle Dynamische Differenzkalorimetrie der Firma *Netzsch*, die modifiziert wurde, damit beim Anlegen und Entfernen eines elektrischen Feldes (E-Feld) Entropieänderungen der Probe in isothermer Bedingung gemessen werden kann. Das zweite Messgerät wurde entworfen und entwickelt, das quasi-adiabatisch (in Hoch-Vakuum) beim Anlegen des E-Felds die EC-Temperaturänderung der Probe direkt auffassen kann.

In technischen Applikationen (wie z.B. als Sensoren, Aktoren oder in der Ultraschalltechnik) werden nahezu ausschließlich FE-Keramiken auf Basis von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) verwendet, da diese Materialsysteme hervorragende piezoelektrische Eigenschaften besitzen. Jedoch hat dieser Werkstoff den Nachteil, dass insbesondere beim Sintern, das üblicherweise bei PZT oberhalb von $T = 1200\text{ °C}$ stattfindet, bei der Nachbearbeitung und als Abfallstoff giftige bleihaltige Verbindungen (insbesondere Bleioxide) freigesetzt werden. Daher hat die Europäische Union bleihaltige Werkstoffe im Jahre 2011 in ihrer Liste als umweltgefährdender Stoff etabliert und ihr Einsatz in homogenen Werkstoffen auf 0,1 Gewichtsprozent mit einigen Ausnahmen begrenzt (2011/65/EU, RoHS 2, WEEE).⁷ Aus diesem Grund werden für zukünftige EC-Kühltechniken umweltfreundliche, bleifreie Systeme untersucht, die den Materialeigenschaften von bleihaltigen Werkstoffen entsprechen bzw. übertreffen. Erfolgversprechende bleifreie Keramikwerkstoffe basieren auf Titanaten und Niobaten-Systeme. Materialien, die auf Niobate basieren, besitzen üblicherweise FE-Phasenübergangstemperaturen (auch „Curie-Temperatur“ genannt, T_C) weit oberhalb der Raumtemperatur, die daher für EC-Anwendungen nicht interessant sind. Aus diesem Grund werden Titanate noch erfolgversprechender angesehen. Das älteste technisch eingesetzte und weit bekannte Titanat ist das Bariumtitanat (BTO), das eine Curie-Temperatur bei ca. $T_C = 120\text{ °C}$ besitzt und mit verschiedenen Dotiermöglichkeiten noch weiter gesenkt werden kann.

Das Ziel hierbei ist es ein FE-Material zu finden, das idealerweise mit einer moderat angelegten Spannung ($U < 1000\text{ V}$) einen hohen ECE mit Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} > 2\text{ K}$ aufweist und gleichzeitig eine ausreichend hohe Wärme- bzw. Kühlkapazität besitzt. Die Problematik zur Etablierung des EC-Kühlzyklus mit einem FE-Material liegt darin, dass der hohe ECE in einem FE-Material nur in einem kleinen Temperaturbereich (unmittelbar oberhalb des Phasenübergangs) erzielt werden kann. Eine Kühlanwendung benötigt jedoch einen großen ECE in einem breiten Temperaturintervall (idealerweise eine Spanne über 30 K), der mit klassischen Ferroelektrika nicht realisierbar ist. Die benötigte Anforderung könnte mit Relaxoren oder FE-Systeme mit diffusem Phasenübergang erzielt werden. Relaxoren besitzen polare Strukturen im Nanometer-Skala (*polar nano regions*, Abk.: PNR), die im Material kleine kohärent polarisierte

Bereiche in einer nicht-polaren Umgebung repräsentieren. Die PNR's sind bei höherer Temperatur (auch oberhalb von T_C) dynamisch und können mit einem E-Feld ausgerichtet werden, die zur EC-Entropieänderung und folglich zur EC-Temperaturänderung in einem breiten Temperaturbereich beitragen können. Aus diesem Anlass wird in dieser Arbeit der ECE neben klassischen FE-Materialien auch in bleifreien Relaxoren untersucht.

Im Hinblick auf eventuelle Kühlanwendungen und einsetzbare Materialformen werden hier polykristalline Bulk-Keramiken, Einkristalle und *Multilayer Capacitors* (MLC) erforscht. Dünnschichten werden hierbei ausgeschlossen, da die erforderliche Wärme- bzw. Kühlkapazität aufgrund des begrenzten Volumens in den Dünnschichten nicht gegeben ist. Andererseits besitzen MLC's mit mehreren aufeinander gestapelten Dickschichten (ca. 50-100 μm dick) die notwendige thermische Kapazität und das Potential mit moderaten Spannungen (im Vergleich zu Bulk-Materialien) hohe EC-Werte zu erzielen.

Der ECE wird im Rahmen dieser Arbeit in dotierten BTO-Systemen, wie $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT), $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BST) und $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-xBCT) mit direkten und indirekten Messmethoden untersucht. In diesen bleifreien Materialsystemen werden hohe EC-Werte erwartet, da in einigen Zusammensetzungen polare und nicht-polare Bereiche in einem breiten Temperaturbereich koexistieren und folglich ein feldinduzierter Phasenübergang von einem sehr ungeordneten Zustand in einen geordneten Zustand bereits mit relativ kleinen E-Feldern erfolgen kann. Als Vergleich wird das bleihaltige System $0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ (PMN-8PT) mit unterschiedlichen Dotierungen hinzugezogen.

Die Arbeit ist in 5 Hauptkapitel aufgeteilt. Im Kapitel 2 werden theoretische Grundlagen über Ferroelektrika und speziell Relaxoren dargelegt. Anschließend werden im Kapitel 3 allgemein die Grundlagen zu den kalorischen Effekten, die geschichtliche Entwicklung und die Thermodynamik des ECE erklärt. Kapitel 4 präsentiert die unterschiedlichen Messmethoden des ECE, die bisher in der Literatur publiziert wurden und diejenigen, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Kapitel 5 zeigt die hier untersuchten Materialsysteme mit deren spezifischen Eigenschaften. Im Kapitel 6 folgen danach die Ergebnisse und Diskussion über die gemessenen Systeme. Kapitel 7 beschäftigt sich schließlich mit der Zusammenfassung und Outlook für die zukünftigen Aufgaben, womit sich die elektrokalendarische Gemeinschaft befassen wird.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Aspekte, Funktionsweise der Dielektrika und deren Klassifizierung in Ferroelektrika und Relaxoren beschrieben.

2.1 Dielektrika

Informationen, die in diesem Kapitel erfolgen, wurden hauptsächlich von den Lehrbüchern von Leonhard Stiny⁸, Ingo Wolff⁹ und Kwan Chi Kao¹⁰ entnommen. Anderenfalls wurden die Textpassagen zitiert.

Zur Einführung wird hier das Dielektrikum zwischen zwei geladenen Kondensatorplatten dargelegt. Ein Dielektrikum besitzt generell sehr hohen spezifischen elektrischen Widerstand (10^8 - $10^{14} \Omega \cdot m$) und ist somit elektrisch nahezu nichtleitend. Mit dem Anlegen eines elektrischen Feldes (E-Feld) werden jedoch durch die elektrischen Anziehungskräfte der äußeren Ladungen auf den Kondensatorplatten die Ladungsträger innerhalb der Atome bzw. Moleküle des Dielektrikums verschoben. Die Atome bzw. Moleküle werden somit verformt und es entstehen Dipole, die aus zwei betragsmäßig gleichen Ladungen mit unterschiedlichen Vorzeichen in einem bestimmten Abstand voneinander bestehen.

Dielektrika können generell in unpolare und polare Materialien aufgeteilt werden. Unpolare Materialien besitzen ohne die Einwirkung äußerer Felder keine Dipole. Die Atome sind neutral. Erst wenn ein E-Feld angelegt wird, werden die Atomkerne und die Elektronenschalen in entgegengesetzter Richtung verschoben. Durch die Deformation der Atome entstehen Dipole, die sich in Richtung des angelegten E-Felds ausrichten. Sogenannte polare Materialien besitzen von Natur aus ungerichtete Dipole, die erst nach einem angelegten Feld orientiert werden. Die Bildung eines makroskopischen Dipolmoments in einem Dielektrikum wird als dielektrische Polarisation bezeichnet. In Abbildung 2.1 wird die Ausrichtung von Dipolen bei polaren Materialien gezeigt.

Beim angelegten E-Feld ist der Kondensator geladen, wobei sich die ungleich geladenen Ladungen der Kondensatorplatte und der Dipole anziehen. Die Ladungen auf den beiden Kondensatorplatten stoßen sich somit gegenseitig weniger ab. Bei gleichbleibender elektrischer Spannung am Kondensator können sich nun mehr negative und positive Ladungsträger auf den Kondensatorplatten „ansammeln“. Damit wird durch das Einsetzen eines Dielektrikums die Kapazität des Kondensators erhöht. Je stärker die Dipolbildung (auch Polarisation genannt) im Dielektrikum ist, desto größer ist auch die Kapazität des Kondensators. Die Dielektrizitätskonstante (oder Permittivität genannt) „ ϵ “ ist ein Maß für die Polarisation des Dielektrikums. Abhängig von der Art des Materials ist der Zahlenwert für ϵ unterschiedlich groß.

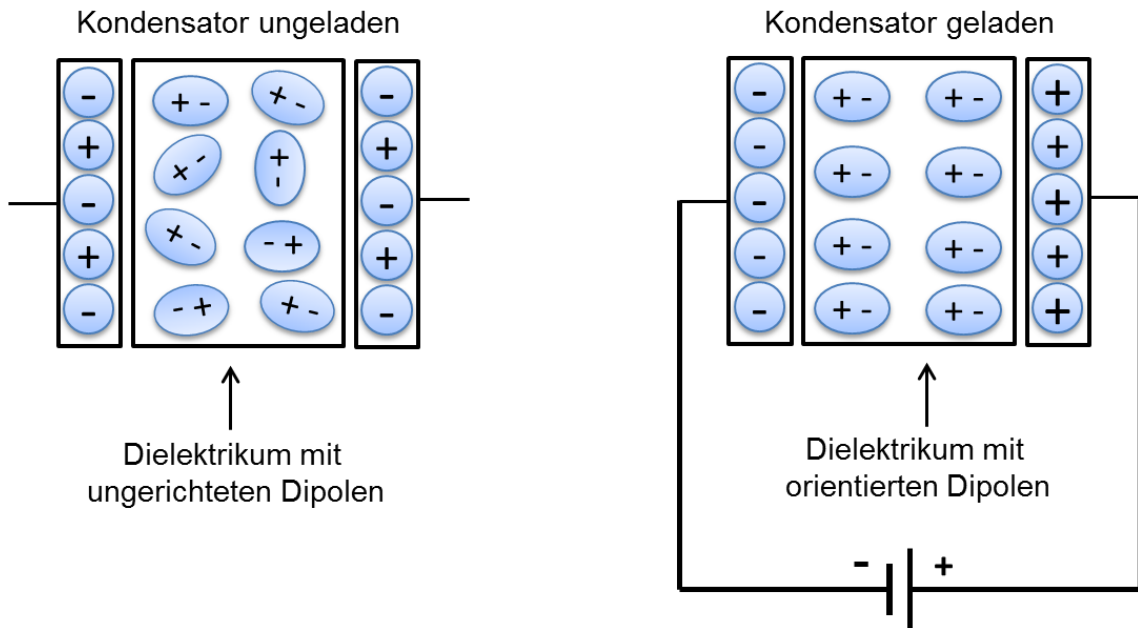


Abbildung 2.1 Ausrichtung von Dipolen bei polaren Materialien

Die Permittivität eines beliebigen Materials kann in folgender Form dargestellt werden:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 \cdot \bar{\epsilon}_r \quad (2.1),$$

wo ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm) und der dimensionslose Faktor $\bar{\epsilon}_r$ die relative Permittivität (auch Dielektrizitätszahl genannt) des jeweiligen Materials darstellt. Die Richtungsabhängigkeit der relativen Permittivität wird hier als Tensor zweiter Stufe ausgedrückt. Der Wert von $\bar{\epsilon}_r$ ist abhängig von der Polarisations-eigenschaft des Dielektrikums. Bei gegebener Kondensatorfläche A und Abstand der Plattenkondensatoren d kann die Kapazität C mit folgender Formel bestimmt werden:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

Bei gegebener Kapazität C kann die elektrische Ladung Q und darüber hinaus bei bestimmter angelegter Spannung U die gespeicherte Energie W berechnet werden:

$$Q = C \cdot U \quad (2.3)$$

$$W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 \quad (2.4)$$

Die Polarisation \vec{P} des Dielektrikums ist abhängig vom elektrischen Feld \vec{E} , Permittivität des Vakuums ϵ_0 und der elektrischen Suszeptibilität $\bar{\chi}$:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \bar{\chi} \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

Die elektrische Suszeptibilität $\bar{\chi}$ ist mit der relativen Permittivität verknüpft über:

$$\bar{\epsilon}_r = \mathbf{1} + \bar{\chi} \quad (2.6)$$

Die dielektrische Verschiebung \vec{D} (auch elektrische Flussdichte genannt), die im dielektrischen Medium auftritt, wird als Summe der Polarisation \vec{P} und des Produktes des elektrischen Felds \vec{E} und der Permittivität des Vakuums ϵ_0 folgendermaßen beschrieben:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (2.7)$$

Jedes Dielektrikum ist verlustbehaftet. Aus diesem Grund ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ eine wichtige Kenngröße. Der Verlustfaktor unterschiedlicher Natur beschreibt im Allgemeinen das Verhältnis des verlustbehafteten Realteils zum verlustfreien Imaginärteil einer komplexen Größe. Die Abbildung 2.2 verdeutlicht den Verlustfaktor mit dem Vergleich zwischen einem idealen und realen Kondensator.

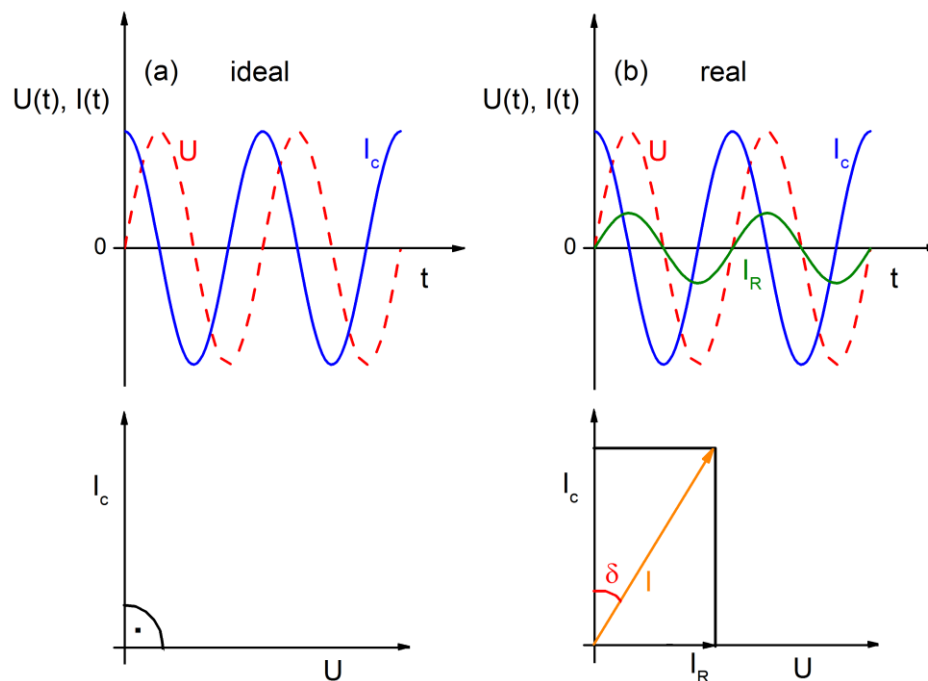


Abbildung 2.2 Spannungs- und Stromverlauf in Zeitabhängigkeit bei einem idealen und realen Kondensator

Bei einem idealen Kondensator gibt es lediglich einen kapazitiven Stromanteil $i_C(t)$, der 90° phasenverschoben zur Spannung $u(t)$ verläuft. Bei einem realen Kondensator hingegen kommt zum kapazitiven Stromanteil $i_C(t)$ noch ein ohmscher Stromanteil $i_R(t)$ hinzu, der zur Spannung $u(t)$ nicht phasenverschoben ist. Der Verlustfaktor drückt somit das Verhältnis zwischen dem ohmschen zum kapazitiven Stromanteil aus.

$$\tan \delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{1}{\omega \cdot RC} \quad (2.8),$$

wobei $\omega = 2\pi f$ als Kreisfrequenz bezeichnet wird. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ und auch die relative Permittivität ϵ_r eines Dielektrikums sind frequenzabhängig.

Ein dielektrisches Material besitzt im Allgemeinen eine oder mehrere dieser vier Grundtypen der mikroskopischen Polarisationsmechanismen:

1. Elektronische Polarisation
2. Ionische Polarisation
3. Orientierungspolarisation
4. Raumladungspolarisation

Von jedem dieser Polarisationsmechanismen P_v (v als Index zur Beschreibung der Polarisationsart) wird ein Beitrag zur relativen Permittivität ϵ_r geleistet, die sich additiv überlagern:¹¹

$$(\bar{\epsilon}_r - 1) \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_v \vec{P}_v \quad (2.9)$$

Die möglichen Polarisationsmechanismen werden in Abbildung 2.3 veranschaulicht.

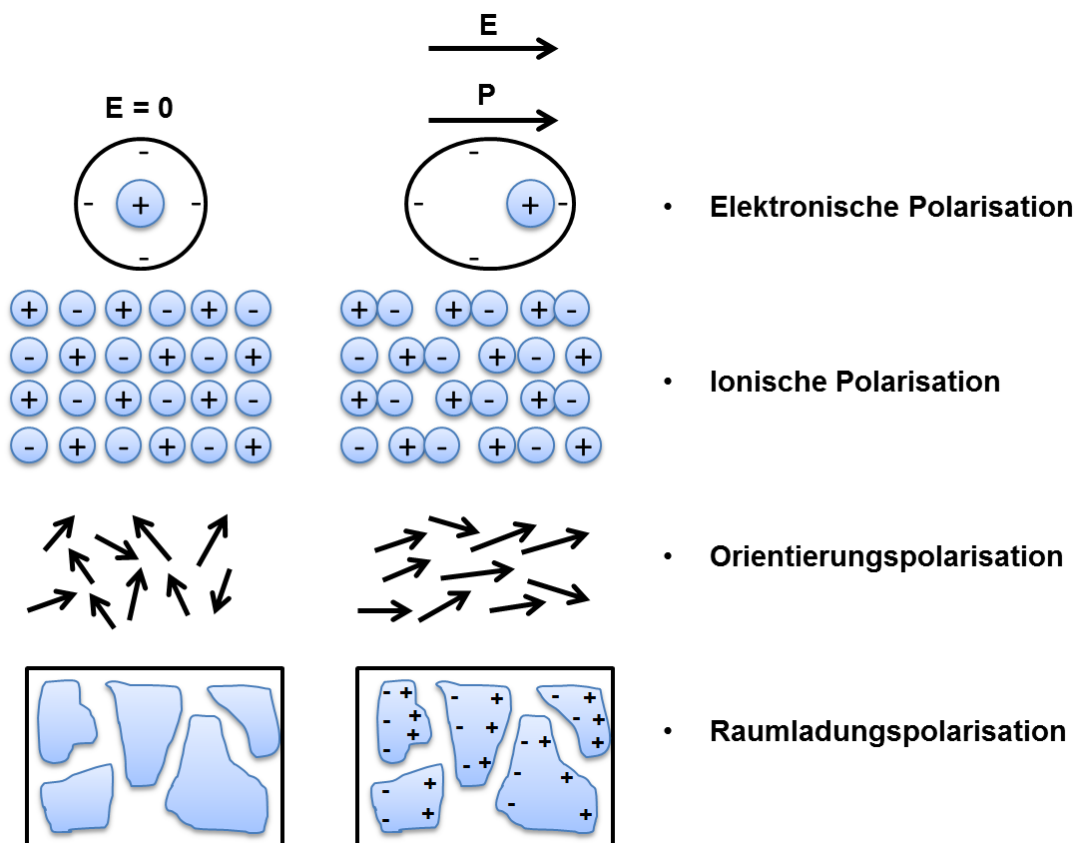


Abbildung 2.3 Grundtypen von Polarisationsmechanismen (nach Ref. 12)

Bei der elektronischen Polarisation verschiebt das elektrische Feld die Elektronenhülle gegenüber dem Atomkern, wodurch ein Dipol induziert wird. Die ionische Polarisation beschreibt die Auslenkung von Kationen und Anionen bei Materialien mit Ionenbindung, wodurch ebenfalls induzierte Dipole vorkommen. Bei der Orientierungspolarisation werden permanente Dipole mit externem E-Feld ausgerichtet. Ohne ein externes Feld sind diese Dipole ungeordnet. Die Raumladungspolarisation (auch Maxwell-Wagner-Polarisation genannt) beschreibt die Ansammlung von freien Ladungsträgern an isolierenden Korngrenzen, die lokale Leitfähigkeitsinhomogenitäten aufweisen. Die Raumladungspolarisation ist nicht stoffspezifisch, sondern eine Gefügeeigenschaft, was bei polykristallinen Materialien vorkommt. In dem angesammelten Bereich von freien Ladungsträgern ist demnach eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufzufinden und außerhalb des Bereichs eine niedrige elektrische Leitfähigkeit.

Wie oben bereits beschrieben wurde, sind die relative Permittivität $\bar{\epsilon}_r$ und $\tan \delta$ frequenzabhängig, die durch zwei Typen des Frequenzgangs der Polarisation bestimmt wird. Orientierungs- und Raumladungspolarisation zeigen ein Relaxationsverhalten, während Elektronen- und Ionenpolarisation Resonanzverhalten aufweisen. Die Abbildung 2.4 zeigt den Frequenzgang der komplexen Permittivitätszahl $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$.

Aus der additiven Überlagerung der im Material vorkommenden Polarisationsmechanismen ergeben sich das Dispersions- (Realteil ϵ') und Verlustspektrum (Imaginärteil ϵ'') der komplexen Permittivitätszahl ϵ^* .

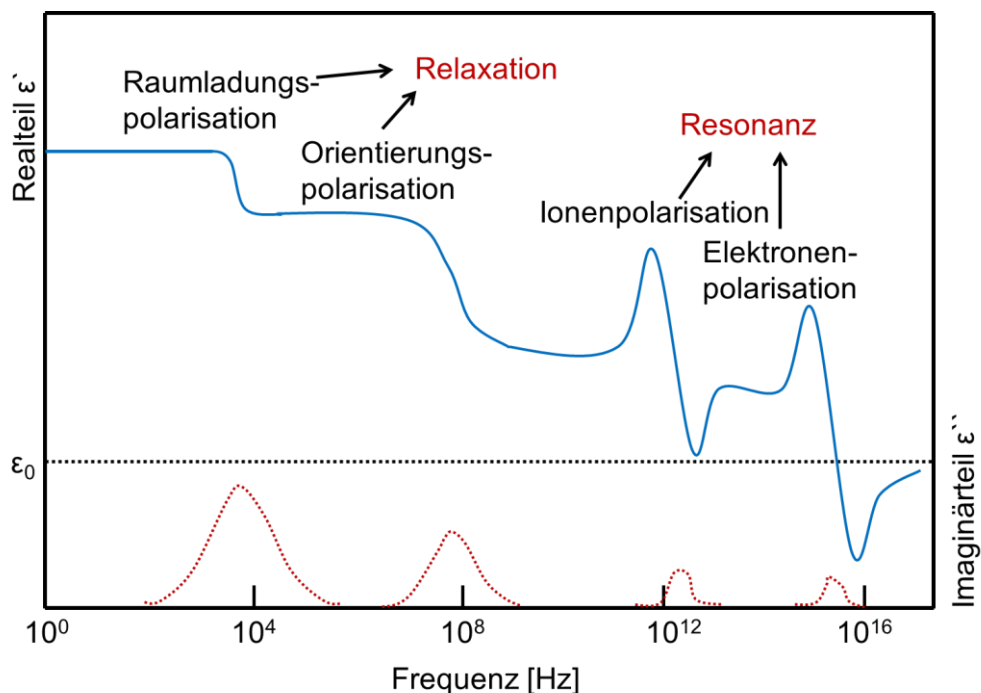


Abbildung 2.4 Dispersions- und Verlustspektrum der komplexen Permittivitätszahl ϵ^* als Funktion der Frequenz (nach Ref. 12)

Dielektrische Materialien mit einer Polarisierung, die nicht durch das E-Feld verursacht werden, werden Piezoelektrika / Pyroelektrika genannt.

Bei der Piezoelektrizität (auch Piezoeffekt oder piezoelektrischer Effekt genannt) findet bei mechanischer Druckausübung des Materials eine Verschiebung der positiven und negativen Ladungen statt, wodurch ein elektrisches Dipolmoment entsteht. Die Voraussetzung für diesen Effekt ist, dass das Material einer nicht-zentrosymmetrischen Kristallklasse (auch Punktgruppe genannt) zugehört. Insgesamt besitzen 21 von 32 Kristallklassen kein Symmetriezentrum, wobei in 20 Kristallklassen der Piezoeffekt auftaucht. Umgekehrt kann durch Anlegen eines E-Felds mechanische Deformation im Material verursacht werden, was als inverser Piezoeffekt oder Elektrostriktion bezeichnet wird.

Unterhalb dieser piezoelektrischen Kristalle gibt es eine Materialgruppe, die mit der Pyroelektrizität eine weitere Eigenschaft aufweist. Die Pyroelektrizität (auch Pyroeffekt oder pyroelektrischer Effekt genannt) beschreibt durch eine zeitliche Temperaturänderung ΔT eine Ladungstrennung im Material, die zur Entstehung eines elektrischen Dipolmoments führt. Der Pyroeffekt tritt in 10 von 20 piezoelektrischen Kristallklassen auf.¹² Voraussetzung für den Pyroeffekt ist die spontane elektrische Polarisierung ohne angelegtes Feld (polare Kristalle). Beim inversen Pyroeffekt wird durch Anlegen des E-Felds eine Temperaturänderung im Material verursacht. Dieser Umkehreffekt wird auch als **elektrokalorischer Effekt** (ECE) bezeichnet.¹² Die Untersuchung des elektrokalorischen Effekts ist der Hauptbestandteil dieser Arbeit und wird daher in den nächsten Kapiteln detailliert beschrieben.

Abbildung 2.5 zeigt in der Übersicht die 32 unterschiedlichen Kristallklassen und die Zuordnungen der Dielektrika zu diesen Kristallklassen.

Ferroelektrika gehören zur Untergruppe der Pyroelektrika an. Bei ferroelektrischen Materialien kann durch Anlegen eines E-Felds die Richtung der Polarisierung zwischen zwei Orientierungen umgeschaltet werden (umkehrbare Polarisierung). Daraus ergeben sich interessante Materialeigenschaften und eine Vielzahl von Anwendungen, wie zum Beispiel Kondensatoren, Sensoren, Mikrofone und ferroelektrische Speicherelemente (FRAM).¹³ Neben den Ferroelektrika tritt der umkehrbare Polarisierungseffekt auch bei sogenannten Relaxor-Ferroelektrika (kurz Relaxoren) auf. Relaxoren besitzen im Vergleich zu Ferroelektrika eine komplexere Kristallstruktur.

Im Hinblick auf die elementare Bedeutung dieser Thematik werden die Ferroelektrika und Relaxoren im nächsten Kapitel näher erläutert.

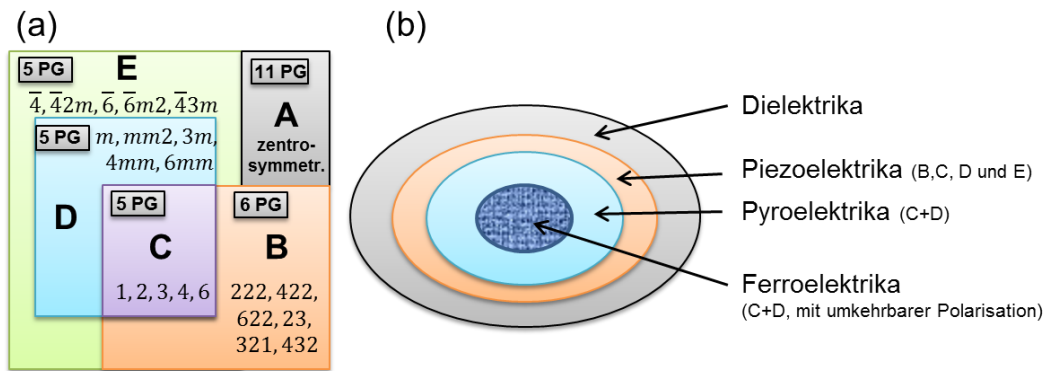


Abbildung 2.5 a) Kristallographische Punktgruppen (Kriсталlklassen) nach Symmetriegruppen (Bezeichnungen nach Hermann-Mauguin-Symbolik); b) Dielektrika und die Unterguppen (nach Ref. 12)

2.2 Klassifizierung von Dielektrika

In diesem Unterkapitel wird die Klassifizierung der Dielektrika in Ferroelektrika, Antiferroelektrika und Relaxoren näher erläutert. Die Grundlagen, die diesem Unterkapitel vorliegen, wurden größtenteils den Lehrbüchern von Smolenskij und Krajnik,¹⁴ Sonin und Strukow,¹⁵ Sachse¹⁶ und Burfoot¹⁷ sowie wissenschaftlichen Arbeiten von Bokov und Ye,¹⁸ und von Shvartsman und Lupascu¹⁹ entnommen. Andere Literaturquellen wurden jeweils zitiert.

2.2.1 Ferroelektrika

Die Ferroelektrizität wurde erstmalig in Seignettesalz im Jahre 1921 entdeckt.²⁰ Aus diesem Grund wird in der älteren russischen Literatur oftmals der Begriff „Seignetteelektrizität“ anstatt Ferroelektrizität verwendet. Obwohl in USA Mitte der 20. Jahrhundert darauf hingewiesen wurde, dass der Begriff „ferroelektrisch“ irreführend ist und dass es der Zukunft überlassen werden muss bis hierfür ein besserer Name gefunden wird, hat sich der Begriff „ferroelektrisch bzw. Ferroelektrizität“ bis zum heutigen Zeitpunkt durchgesetzt.

In den 1940er Jahren wurden ferroelektrische (FE) Eigenschaften erstmalig in polykristallinen Keramiken entdeckt, womit Ferroelektrika in technologischen Anwendungen im Zuge der Jahre immer weiter an Bedeutung gewann. Bariumtitanat war das FE-Material, welches von Wissenschaftlern in den 1940er Jahren an verschiedenen Orten im ungefähr selben Zeitraum entdeckt wurde und Publikationen veröffentlicht wurde.^{21–25}

Ferroelektrika bilden eine Sondergruppe der Pyroelektrika. Im Vergleich zu Pyroelektrika besitzen die FE-Materialien spontane Polarisation nur in einem gewissen Temperaturintervall. Die Ordnung der Dipole wird oberhalb dieser Temperatur durch die Wär-

mebewegung zerstört. Die Temperatur, bei der die spontane Polarisation verschwindet, wird als ferroelektrische Curietemperatur, T_C , bezeichnet. Bei der Curietemperatur wird ein Maximum der Permittivität ϵ beobachtet. Oberhalb von T_C befinden sich die Ferroelektrika in der paraelektrischen (PE) Phase und die temperaturabhängige relative Permittivität ϵ_r folgt dem Curie-Weiss Gesetz (für $T > T_0$)

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\Theta}{T - T_0} \quad (2.10),$$

wobei ϵ_0 als Permittivität des Vakuums, Θ als Curie-Konstante und T_0 als Curie-Weiss Temperatur bezeichnet wird.

In der Nähe des Übergangs vom PE- in den FE-Zustand beeinflussen im Wesentlichen das E-Feld und andere externe Einflüsse die dielektrischen Eigenschaften der Dielektrika. Im polaren (geordneten) Zustand in der Nähe des Phasenübergangs können bereits kleine E-Felder die Richtung der spontanen Polarisation ändern. Bei niedrigeren Temperaturen sind für die Umorientierung der spontanen Polarisation höhere E-Felder notwendig.

Unterhalb des Curiepunktes zerfallen die FE-Materialien ohne äußeres Feld in Domänen, in denen die spontane Polarisation dieselbe Richtung besitzt.

Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung eines FE-Kristalls, der aus zwei Domänen mit entgegengesetzt gerichteter Polarisation besteht. Falls der Kristall nur aus einer einzigen Domäne besteht, so entsteht ein depolarisierendes Feld. Aus diesem Grund ist es energetisch vorteilhafter, wenn der Kristall in Domänen aufgespalten ist. Denn das effektive Volumen des depolarisierenden Feldes wird durch die Aufspaltung in Domänen mit entgegengesetzter Orientierung der spontanen Polarisation verringert. Die Grenzfläche zwischen zwei Domänen wird als Domänenwand bezeichnet. Da eine gewisse Energie notwendig ist um eine Domänenwand zu erzeugen, ist die sich einstellende Domänenbreite das Gleichgewicht aus dem Aufbringen der Domänenwandenergie und der Minimierung des depolarisierenden Feldes.

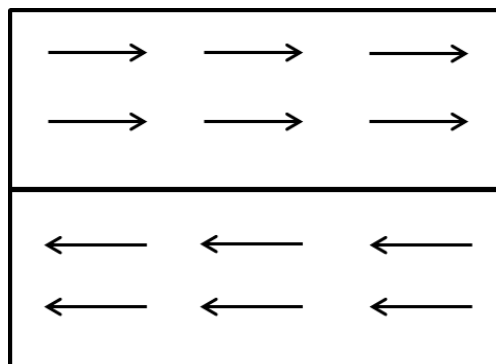


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung eines ferroelektrischen Kristalls bestehend aus zwei Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung

Beim Anlegen eines äußeren E-Felds findet in Vieldomänenkristallen eine Umorientierung der Polarisation statt. Dieser Umpolungsprozess äußert sich in einer charakteristischen Abhängigkeit der Polarisation von der elektrischen Feldstärke (Hysteresenverlauf).

Abbildung 2.7 zeigt eine typische FE-Hystereseschleife unterhalb der Curie-Temperatur. Bei kleinen elektrischen Feldstärken ist der Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem E-Feld linear (Teil OA in Abbildung 2.7). In diesem Bereich finden reversible Prozesse statt. Bei einem gewissen E-Feld (Punkt B) sind alle Domänen in eine Richtung orientiert. Dies wird Sättigungspolarisation P_{sat} genannt. Bei weiterer Vergrößerung des E-Felds wächst die Polarisation durch die induzierte Polarisation (infolge der Vergrößerung der Elektronen- und Ionenpolarisation). Die Kurve OABC wird öfters als Anfangskurve bezeichnet. Im Punkt B ist somit die Polarisation gleich der Summe der spontanen und der induzierten Polarisation. Die induzierte Polarisation kann graphisch subtrahiert werden, wenn vorausgesetzt wird, dass sie linear vom E-Feld abhängt. Wird die Gerade BC bis zur Polarisationsachse (y-Achse) verlängert, erhält man die Polarisation im Punkt K, was der spontanen Polarisation P_s entspricht.

Wenn nun das E-Feld verringert wird, dann wird sich die Polarisation des Kristalls nicht entlang der Anfangskurve, sondern entlang der Kurve BD verändern. Obwohl das E-Feld beim Punkt D komplett entfernt wurde, bleibt der Kristall polarisiert. Diesen Punkt nennt man remanente Polarisation P_r . Dieses Phänomen wird damit erklärt, dass es eine gewisse Potentialbarriere zwischen den Zuständen mit entgegengesetzter Richtung der spontanen Polarisation gibt. Wenn nun negatives E-Feld angelegt wird, verringert sich die Polarisation weiterhin bis sich die Domänen in die gegengesetzte Richtung orientieren (Kurventeil DFG). Die elektrische Feldstärke, bei der sich die Polarisationsrichtung ändert, wird als Koerzitivfeldstärke E_C bezeichnet (Strecke OF und Strecke OI). Aus der Hysteresenkurve können somit einige wichtige Parameter eines Ferroelektrikums, wie z.B. die spontane Polarisation und die Koerzitivfeldstärke, bestimmt werden.

Die Polung des FE-Materials führt außerdem zu einer Ausdehnung gegenüber dem ungepolten Zustand. Abbildung 2.8 zeigt die typische Abhängigkeit der Dehnung S vom angelegten E-Feld E (Dehnungskurve) für ein FE-Material. Die Bezeichnungen der Punkte auf der Dehnungskurve entsprechen den Kennzeichnungen der dielektrischen Hysterese. Die charakteristischen Punkte werden als Koerzitivfeldstärke E_C (Punkt D), maximale Dehnung S_{max} (Punkt B) und remanente Dehnung S_{rem} (Punkt C) bezeichnet. Wenn die Polarisation vom Punkt D nach Punkt F weiter minimiert wird (siehe Abbildung 2.7), tritt die negative Dehnung S_{neg} (Punkt D) in Erscheinung, was als weiterer Parameter gekennzeichnet wird.

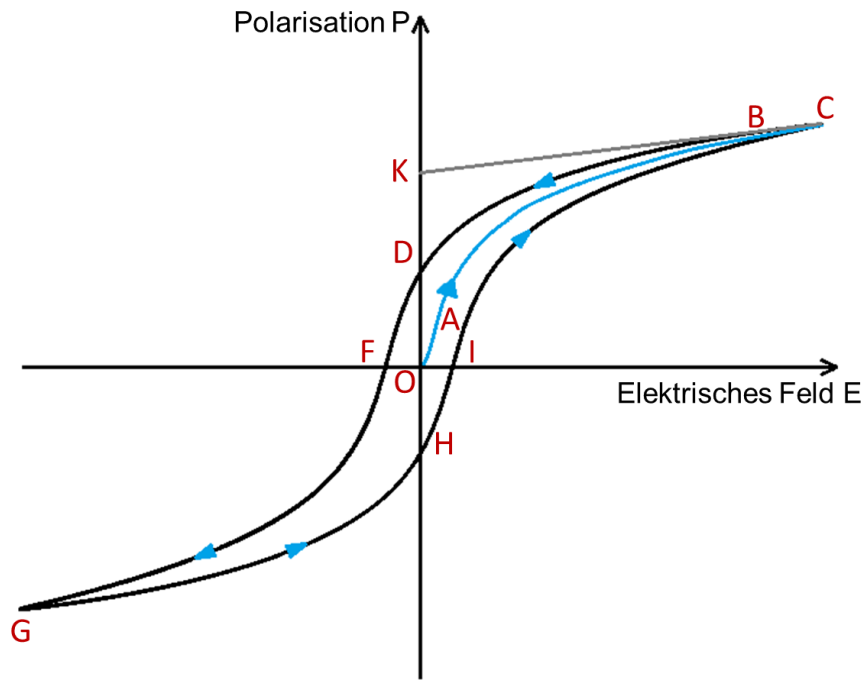


Abbildung 2.7 Typischer Verlauf einer ferroelektrischen Hystereseschleife

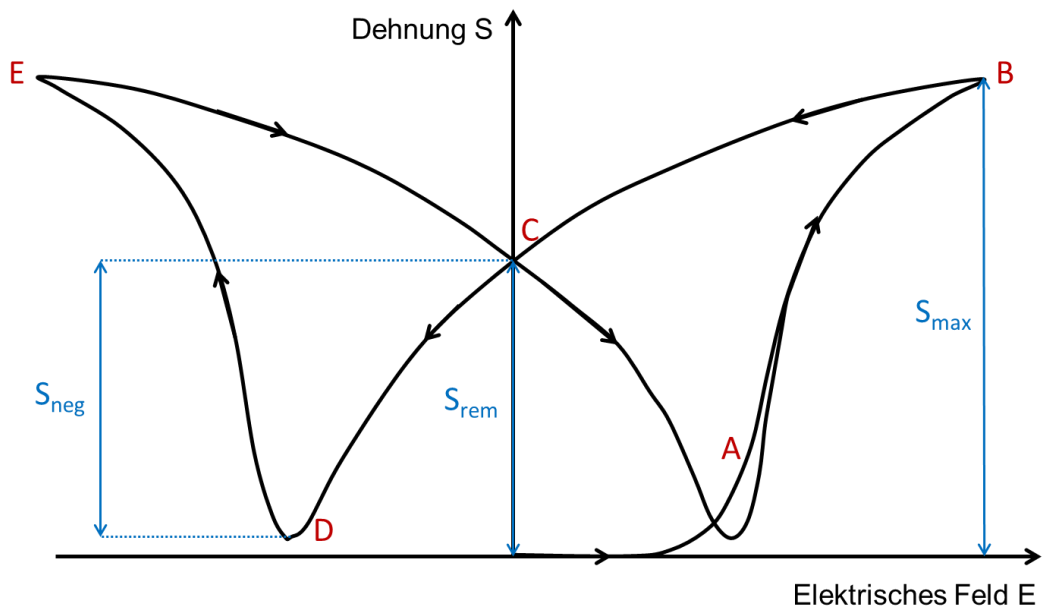


Abbildung 2.8 Typische Dehnungskurve eines Ferroelektrikums

2.2.2 Thermodynamik in Ferroelektrika

In diesem Abschnitt wird die thermodynamische Theorie der Ferroelektrika näher erläutert. In der Thermodynamik werden thermodynamische Potentiale verwendet, um den Zustand des zu betrachtenden Systems zu beschreiben. Hierbei wird die freie Energie F betrachtet:

$$F = U - T \cdot S \quad (2.11)$$

U ist die innere Energie, T die Temperatur und S die Entropie (mit $dS = \frac{dQ}{T}$, wobei Q die Menge der reversibel aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärme darstellt). Durch eine Anzahl von unabhängigen Variablen kann der Zustand des Ferroelektrikums als thermodynamisches System bestimmt werden. Als Variablensätze können die Temperatur T , elektrisches Feld E und mechanische Spannung σ (intensive Zustandsgrößen) oder die Entropie S , Polarisation P und mechanische Dehnung s (extensive Zustandsgrößen) gewählt werden. Die freie Energie wird demnach in eine konvergente Reihe nach Potenzen dieser Variablen entwickelt (Reihenentwicklung).

Die Pioniere in der thermodynamischen Theorie der Ferroelektrika waren W.L. Ginzburg und A. F. Devonshire.²⁶ Die Beschreibung der FE-Phasenumwandlung von W. L. Ginzburg basiert wiederum auf die Theorie der sogenannten Umwandlungen zweiter Ordnung von L. D. Landau. Diese drei Wissenschaftler entwickelten somit eine phänomenologische Theorie, womit viele wichtige Eigenschaften von Ferroelektrika beschrieben werden können, ohne auf den mikroskopischen Ursprung der FE-Materialien einzugehen.

Der Phasenübergang vom PE- in den FE-Zustand in einem Ferroelektrikum kann sowohl diskontinuierlich als auch stetig geschehen. Bei dem diskontinuierlichen Fall verändern sich die innere Energie, die spontane Polarisation und einige andere Parameter sprunghaft. Dabei findet die Aufnahme oder Abgabe latenter Wärme statt. Diese Art der Umwandlung wird Phasenübergang erster Ordnung genannt. Ein typisches Beispiel für Phasenübergang erster Ordnung ist der Übergang eines Stoffes aus dem flüssigen in dem festen Zustand (Wasser in Eis).

Bei der stetigen Umwandlung gibt es keine sprunghafte Änderung. Hier werden sich die innere Energie und die spontane Polarisation im Bereich der Phasenübergangstemperatur kontinuierlich ändern. Diese Art von Umwandlungen wird als Phasenübergang zweiter Ordnung gekennzeichnet.

Einfachheitshalber und beispielhaft wird nun die Reihenentwicklung der freien Energie nach Potenzen der Polarisation für den eindimensionalen Fall ohne Berücksichtigung der Kristallanisotropie gezeigt:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - EP \quad (2.12)$$

Hierbei ist F_0 die freie Energie in der PE-Phase, die unabhängig von der Polarisation P ist und α , β , γ sind die Entwicklungskoeffizienten. Koeffizienten höherer Ordnung wurden hierbei vernachlässigt. Die Reihenentwicklung enthält nur Glieder gerader Potenzen, da die freie Energie nicht von der Richtung der Polarisation abhängt.

Das System wird generell als stabil bezeichnet, wenn seine freie Energie ein Minimum besitzt ($\frac{\partial F}{\partial P} = 0$). Wenn als hinreichende Bedingung für ein Minimum $\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0$ angewandt wird, folgt aus Gleichung (2.12):

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - E = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \frac{1}{\epsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 > 0 \quad (2.14)$$

Unter der Annahme, dass β und γ nicht von der Temperatur abhängen, können Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung beschrieben werden. Da aus Stabilitätsgründen γ positiv sein muss (für $P \rightarrow \infty$), hängt der Ordnungsgrad des Phasenübergangs vom Vorzeichen von β ab.

Für die Betrachtung des Phasenübergangs zweiter Ordnung, wird in Abbildung 2.9 der Fall $\beta > 0$ gezeigt. Für $\alpha < 0$ ($T < T_C$) besitzt die Kurve der freien Energie zwei Minima für $P \neq 0$ und ein Maximum bei $P = 0$. Für $\alpha > 0$ ($T > T_C$) ist ein Minimum bei $P = 0$ vorhanden. Die Kurve der freien Energie für $\alpha = 0$ ($T = T_C$) verläuft sehr flach und bedeutet, dass bereits mit einer kleinen Änderung des E-Felds eine sehr große Polarisation hervorgerufen werden kann. Dies ist die phänomenologische Erklärung für die hohen Werte der relativen Permittivität am Phasenübergang.²⁷ Die Abbildung 2.9 (b) zeigt den kontinuierlichen Phasenübergang (zweiter Ordnung) der spontanen Polarisation P_s als Funktion der Temperatur. Mit der Annahme, dass α in der Nähe des Phasenübergangs eine lineare Abhängigkeit der Temperatur aufweist, kann auf Basis der Theorie von Devonshire geschrieben werden²⁶:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c) = \frac{1}{\epsilon_{T>T_c}} \quad (2.15)$$

Die Gleichung (2.13) kann für $P = P_s$ sowie $P_s \rightarrow 0$ und $T < T_c$ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$P_s^2 = \frac{\alpha_0(T_c - T)}{\beta} \quad (2.16)$$

Des Weiteren folgt mit der Gleichung (2.14):

$$\frac{1}{\epsilon} = \alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_s^2 \quad (2.17)$$

Wenn nun die Gleichung (2.16) in die Gleichung (2.17) eingesetzt wird, folgt:

$$\frac{1}{\epsilon_{T < T_c}} = 2\alpha_0(T_c - T) \quad (2.18)$$

Die Gleichung (2.18) besagt, dass die Steigung der reziproken Permittivität unterhalb der Curie-Temperatur doppelt so groß ist wie oberhalb der Phasenübergangstemperatur. (siehe Abbildung 2.9 (c))

Für die Betrachtung eines Phasenübergangs erster Ordnung betrachten wir zuerst die Devonshire-Annahme in Curie-Weiss Form:²⁶

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (2.19)$$

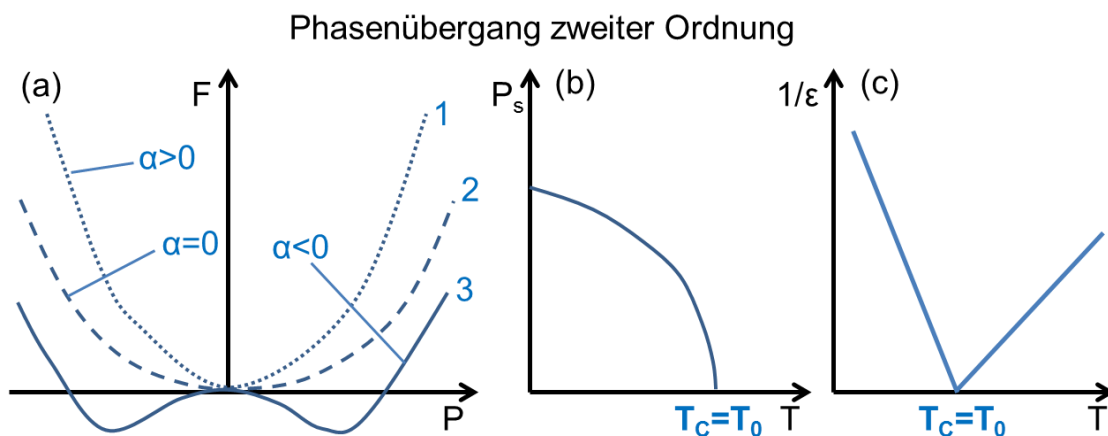


Abbildung 2.9 Qualitatives Temperaturverhalten der Ferroelektrika bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung: (a) Abhängigkeit der freien Energie von der Polarisation für $T > T_c$ (1), $T = T_c$ (2), $T < T_c$ (3); (b) Abhängigkeit der spontanen Polarisation P_s von der Temperatur; (c) Abhängigkeit der reziproken Permittivität von der Temperatur.

Hierbei ist T_0 von T_C verschieden und wird als Curie-Weiss Temperatur genannt. Da beim Phasenübergang erster Ordnung $\beta < 0$ ist, wird β durch $-\beta^*$ ersetzt. Man erhält mit dem Einsetzen der Gleichung (2.19) folgende Gleichungen:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 - \frac{\beta^*}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - EP \quad (2.20)$$

$$E = \alpha_0(T - T_0)P - \beta^*P^3 + \gamma P^5 \quad (2.21)$$

Das qualitative Temperaturverhalten der Ferroelektrika bei einem Phasenübergang erster Ordnung wird in Abbildung 2.10 gezeigt. Ein Phasenübergang erster Ordnung tritt dann auf, wenn die freie Energie an zwei Stellen, wo $P \neq 0$ ist, jeweils ein Minimum aufweist. (siehe Abbildung 2.10 (a) Kurve 2) Diese Bedingung ist also dann erfüllt, wenn die beiden folgende Gleichungen zugleich erfüllt sind:

$$\frac{\alpha_0}{2}(T - T_0) - \frac{\beta^*}{4}P_s^2 + \frac{\gamma}{6}P_s^4 = 0 \quad (2.22)$$

$$\alpha_0(T - T_0) - \beta^*P_s^2 + \gamma P_s^4 = 0 \quad (2.23)$$

Wenn die beiden obigen Gleichungen gleichgesetzt werden, lautet die Lösung:

$$T = T_C = T_0 + \frac{3}{16}\beta^{*2}\frac{1}{\chi_0\gamma} \quad (2.24)$$

Oberhalb der Curie-Temperatur T_C gilt die Devonshire-Annahme $1/\alpha = \alpha_0(T - T_0)$. Die Dielektizitätskonstante ist nun endlich, aber dennoch nicht stetig. Unterhalb der Curie-Temperatur gibt es durch die spontane Polarisierung einen Beitrag zur Permittivität.

Der nicht stetige Sprung der Permittivität ist gekennzeichnet durch (siehe Abbildung 2.10 (c))¹⁵:

$$\frac{\epsilon_{T_{c+}}}{\epsilon_{T_{c-}}} = 4 \quad (2.25)$$

Phasenübergänge erster Ordnung besitzen keine Singularität in einem thermodynamischen Potential. Wie in Abbildung 2.10 (a) bei der Kurve 1 gezeigt wird, ist die freie Energie $F(P)$ bei höheren Temperaturen ($T > T_C$) eine quadratische Funktion mit einem Minimum bei $P = 0$, womit die stabile PE-Phase gezeigt wird. Die beiden „Wendepunkte“ (bei $P \neq 0$) bei der Kurve 1 liegen energetisch höher als das Minimum bei $P = 0$ und

repräsentieren die Bildung des metastabilen FE-Zustands, die sich mit abnehmender Temperatur als Minima zeigen.

Bei $T = T_C$ (Abbildung 2.10 (a) Kurve 2) besitzen alle Minima der freien Energie den gleichen Energiezustand (metastabile Phasen). Die Existenz dieser metastabilen Phasen führt somit zu thermischen Hysteresen beim Phasenübergang erster Ordnung. Unterhalb der Curie-Temperatur (siehe Abbildung 2.10 (a) Kurve 3) liegen die Minima bei $P \neq 0$ energetisch auf einem niedrigeren Zustand als das Minimum bei $P = 0$, wo eine stabile FE-Phase mit einem endlichen spontanen Polarisationswert P_s aufzufinden ist. Beim Phasenübergang erster Ordnung wird eine diskontinuierliche Änderung der Polarisation verursacht (siehe Abbildung 2.10 (b)). Diese sprunghafte Änderung führt zu einer Diskontinuität der Entropie mit der Folge einer latenten Wärme bei der Curie-Temperatur T_C .

Abschließend werden beispielhaft die Kristallstruktur und die Phasenübergänge des bekannten Ferroelektrikum-Systems Bariumtitanat (BaTiO_3 - BTO) näher erläutert. Wie viele andere FE-Materialien kristallisiert auch BTO in der Perowskit-Struktur. Der Name der Struktur stammt von der Bezeichnung des Minerals Perowskit, das die Formel CaTiO_3 besitzt. Daher lautet die allgemeine Formel ABO_3 (Summe der Ladungen von A und B = 6).

Bei hohen Temperaturen ($T > T_C$) besitzt die Perowskit Einheitszelle die einfache kubische Form. Die Ecken der Elementarzelle werden durch große Bariumionen besetzt (Ba^{2+} ; A-Seite), das Zentrum der Zelle durch ein vergleichbar kleineres Titanion (Ti^{4+} ; B-Seite) und die Zentren der Zellenflächen durch Sauerstoffionen (O^{2-}). In Abbildung 2.11 wird die kubische Symmetrie von BTO dargestellt.

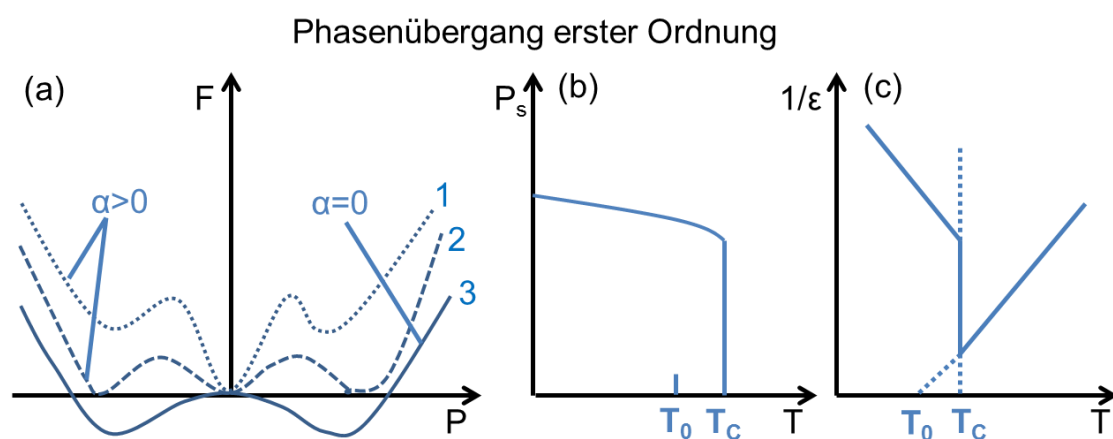


Abbildung 2.10 Qualitatives Temperaturverhalten der Ferroelektrika bei einem Phasenübergang erster Ordnung: (a) Abhängigkeit der freien Energie von der Polarisation für $T > T_C$ (1), $T = T_C$ (2), $T = T_0 < T_C$ (3); (b) Abhängigkeit der spontanen Polarisation P_s von der Temperatur; (c) Abhängigkeit der reziproken Permittivität von der Temperatur.

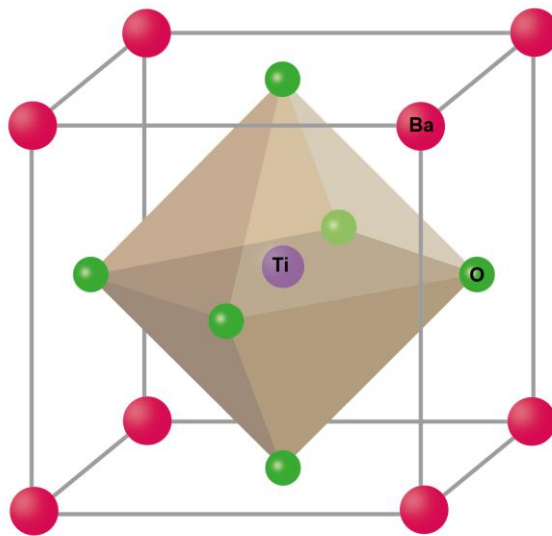


Abbildung 2.11 Einheitszelle von Bariumtitanat in der kubischen Phase ($T > T_c$)

Unterhalb der Curie-Temperatur ($T_C = 121^\circ\text{C}$ beim Abkühlvorgang) geht das BTO-System in die tetragonale FE-Phase über. Hierbei wird die Perowskit-Struktur verzerrt und das Titanion gegenüber den Sauerstoffionen verschoben. Daraus resultieren ein Dipolmoment der Einheitszelle und die spontane Polarisierung. Bei weiterer Temperaturabnahme findet ein Phasenübergang bei ca. 6°C (Abkühlvorgang) von der tetragonalen in die orthorhombische Phase und eine Umwandlung aus der orthorhombischen in die rhomboedrische Phase bei ca. -92°C (Abkühlvorgang) statt.

Ferroelektrika mit der Perowskit-Struktur sind mehrachsig. Dies zeigen die polaren Richtungsmöglichkeiten der spontanen Polarisierung in den einzelnen FE-Phasen. In der tetragonalen Phase liegt die polare Richtung einer der Achsen der ursprünglich kubischen Einheitszelle parallel (Richtung $[001]_c$). Aus diesem Grund sind in der tetragonalen Phase sechs Richtungen der spontanen Polarisierung P_s möglich (parallel und antiparallel zur x-, y- und z-Achse). In der orthorhombischen Phase ist die polare Richtung einer Flächendiagonalen der ursprünglich kubischen Zelle parallel (Richtung $[011]_c$), was zu zwölf Richtungsmöglichkeiten der spontanen Polarisierung führt. In der rhomboedrischen Phase ist die spontane Polarisierung einer Raumdiagonalen der kubischen Zelle parallel (Richtung $[111]_c$). In diesem Fall sind acht Richtungen der spontanen Polarisierung möglich.

Die einzelnen Phasen und Phasenübergänge von BTO werden anhand der Gitterkonstanten in Abbildung 2.12 dargestellt. Die diskontinuierlichen Änderungen der Polarisierung an Phasenübergängen zeigen, dass BTO charakteristische Phasenübergänge erster Ordnung besitzt.

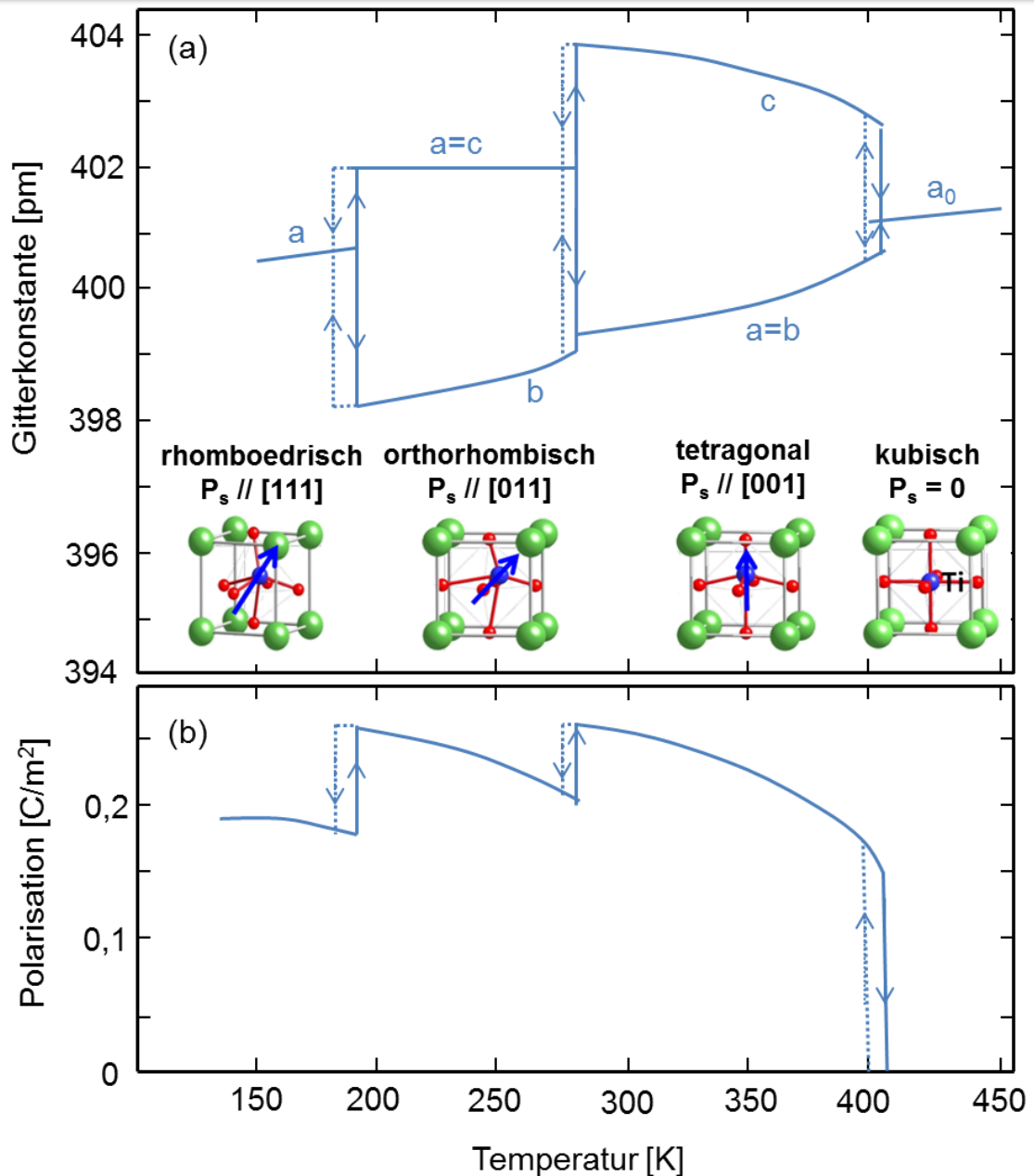


Abbildung 2.12 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante (a) und spontane Polarisation P_s (b) der Elementarzelle von Bariumtitanat (nach Ref. 28)

2.2.3 Antiferroelektrika

In gewissen Kristallen findet die Ionenverschiebung bei bestimmten Temperaturen nicht spontan parallel zueinander statt wie in den FE-Materialien, sondern antiparallel. Innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs können sich somit die Dipole so ausrichten, dass dadurch Ketten mit antiparallel orientierten Dipolmomenten entstehen. Man nennt solche Kristalle Antiferroelektrika (AFE). Ein bekanntes Beispiel für das AFE ist das Bleizirkonat $PbZrO_3$ (PZ).¹⁵

Ein AFE kann als eine Gesamtheit von zwei oder mehr ineinander gestellten Untergittern angesehen werden. Die Dipolmomente sind in jedem Untergitter parallel gerichtet, jedoch beträgt ihr resultierendes Dipolmoment gleich Null. Die Abbildung 2.13 zeigt beispielhaft die antiparallele Anordnung in einem AFE-Modellkristall.

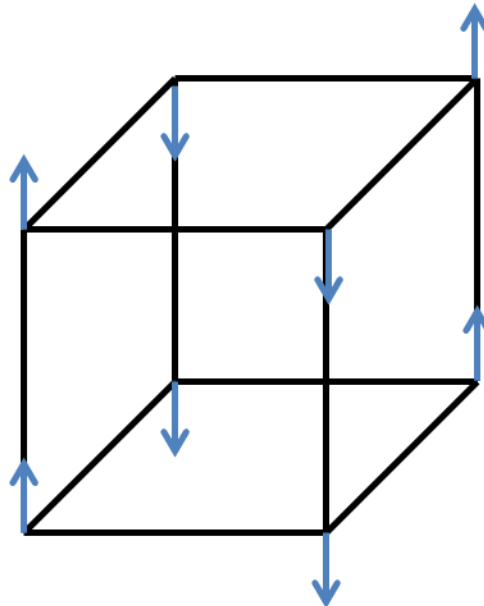


Abbildung 2.13 Antiparallele Anordnung der Dipolmomente in einem Antiferroelektrikum im einfach kubischen Gitter

Somit ist in einem solchen Kristall die resultierende spontane Polarisation gleich Null. Daher besitzen AFE eine nichtpolare Struktur und ein Symmetriezentrum, wodurch sie keinen Piezoeffekt aufweisen. In Analogie zu FE findet in AFE ein Phasenübergang in den PE-Zustand statt, der mit Symmetrierniedrigungen und Strukturänderungen verbunden ist. Bei der Phasenübergangstemperatur wird ein Maximum der relativen Permittivität beobachtet, dessen Betrag jedoch kleiner ist als bei vielen Ferroelektrika. Der Phasenübergang kann sowohl erster Ordnung als auch zweiter Ordnung sein. Die charakteristische Besonderheit des Phasenübergangs von der PE in die AFE-Phase besteht in der Änderung der Ionenanzahl in der Elementarzelle. Dies kann durch sogenannte Überstrukturlinien in der Röntgenbeugung festgestellt werden.

Da die freie Energie der AFE-Phase und der FE-Phase sich nur geringfügig unterscheiden, kann beim Anlegen eines genügend starken elektrischen Feldes ein AFE in die FE-Phase übergehen. Hierbei kann man bei solch einem „erzwungenen“ Phasenübergang eine sogenannte Doppelhystereschleife erkennen, wie in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt wird. Bei kleinen elektrischen Feldstärken ist die Abhängigkeit der Polarisation vom Feld nahezu linear. Beim Überschreiten eines kritischen elektrischen Feldes ($E > E_C \rightarrow$ Koerzitivfeldstärke) findet der Phasenübergang in den FE-Zustand statt, da hier

die parallele Anordnung der Dipolmomente energetisch günstiger ist als die antiparallele Anordnung. Beim Verkleinern des elektrischen Feldes geht die AFE-Phase wieder in eine FE-Phase über, allerdings nicht beim gleichen E-Feld, sodass eine Hysteresenkurve entsteht. Das Verhältnis zwischen den Dipolmomenten kann sich bei einer Temperaturvariation verändern, wobei Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen AFE- und FE-Phasen zustande kommen können.

Komplexe Anordnungen der Dipolmomente liegen in „Ferrielektrika“ vor, wo Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität koexistieren. In solchen Kristallen findet keine komplette Kompensation der Dipolmomente statt, wodurch die spontane Polarisation ungleich Null ist.

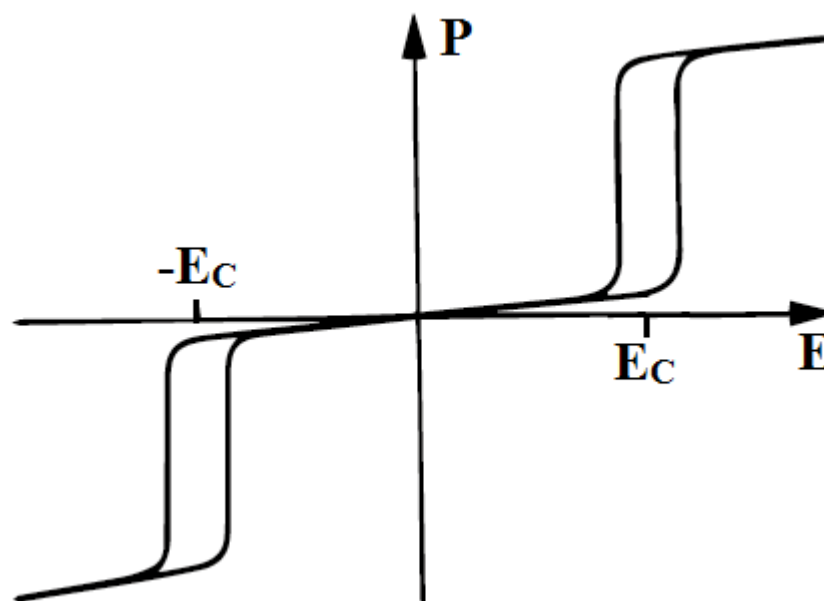


Abbildung 2.14 Doppelhysteresekurve eines Antiferroelektrikums

2.2.4 Relaxoren

Relaxoren (auch „Relaxor-Ferroelektrika“ genannt) weisen charakteristische Unterschiede zu den oben genannten klassischen Ferroelektrika auf und besitzen komplexe physikalische Eigenschaften. Smolenskii et al. berichteten erstmals im Jahre 1954 über Relaxoren.^{29,30}

Das Relaxor-Verhalten wird oftmals mit unregelmäßiger polarer Struktur der FE-Materialien erklärt („polar disorder“). Diese polaren Strukturen zeichnen sich durch eine extrem polydispersive Relaxationsdynamik aus und sind meistens den Perowskit-Verbindungen des $A(B_1B_2)O_3$ -Typs zuzuordnen.^{31–33}

Relaxoren haben sich aufgrund ihrer großen piezoelektrischen Kopplungseigenschaft und hoher elektromechanische Verformbarkeit, die mit E-Feld induzierbar ist, als eine bedeutsame und praktisch anwendbare Materialklasse etabliert. Der wohl bekannteste und älteste Prototyp der Relaxoren ist das $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) System, worin erstmalig das Relaxor-Verhalten von Smolenski et al. betrachtet wurde.²⁹ Das Relaxor-System $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PLZT) ist aufgrund seiner sehr guten piezoelektrischen Eigenschaften für Anwendungen im Bereich der Aktorik und Sensorik vom besonderen Interesse.³⁴ Eine weitere Relaxor-Gruppe stellen die Vertreter der Kristallklasse der FE-Wolfram-Bronzen $\text{A}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Pb}$) dar.³⁵

Charakteristisch für Relaxoren sind folgende Merkmale:

- Sehr hohe dielektrische Permittivität ϵ'
- Starke Frequenzdispersion der Maxima in der dielektrischen Permittivität ϵ' und im dielektrischen Verlust ϵ''
- Diffuser („verschmierter“) Phasenübergang
- Keine optische Anisotropie, wie z.B. Doppelbrechung³²

Die Abbildung 2.15 zeigt den direkten Vergleich zwischen den Eigenschaften von klassischen Ferroelektrika und Relaxoren im Hinblick auf die $P(E)$ – Hysteresenkurve, auf den Phasenübergang ($P(T)$ Diagramm) und die dielektrische Permittivität. Eines der Hauptmerkmale der Relaxoren ist der schmale Hysteresenverlauf mit kleiner remanenten Polarisation P_r und kleinen Koerzitivfeldstärken E_C . Dieser charakteristische Verlauf bei Relaxoren beruht auf der Existenz von sogenannten „polaren Regionen“ im Nanometerbereich (PNR`s), die kleine kohärent polarisierte Bereiche im Material repräsentieren. In der Literatur werden sie auch als polare Nanodomänen, Mikrodomänen, polare Cluster und Känzig Regionen bezeichnet. Beim Anlegen eines E-Feldes orientieren sich die PNR`s in Richtung des Feldes, die zu einer höheren Polarisation beitragen. Nachdem das E-Feld entfernt wird, richten sich die meisten PNR`s erneut aus, so dass die remanente Polarisation des Materials charakteristisch klein bleibt. Wie in Abbildung 2.15 (b) dargestellt wird, besitzen Relaxoren aufgrund der bestehenden PNR`s Polarisationsmerkmale auch oberhalb der dynamischen Phasenübergangstemperatur T_m . Im Vergleich dazu verschwindet die Polarisation bei klassischen Ferroelektrika (in Abhängigkeit der Ordnung des Phasenübergangs entweder sprunghaft oder kontinuierlich) oberhalb der Curie-Temperatur T_C .

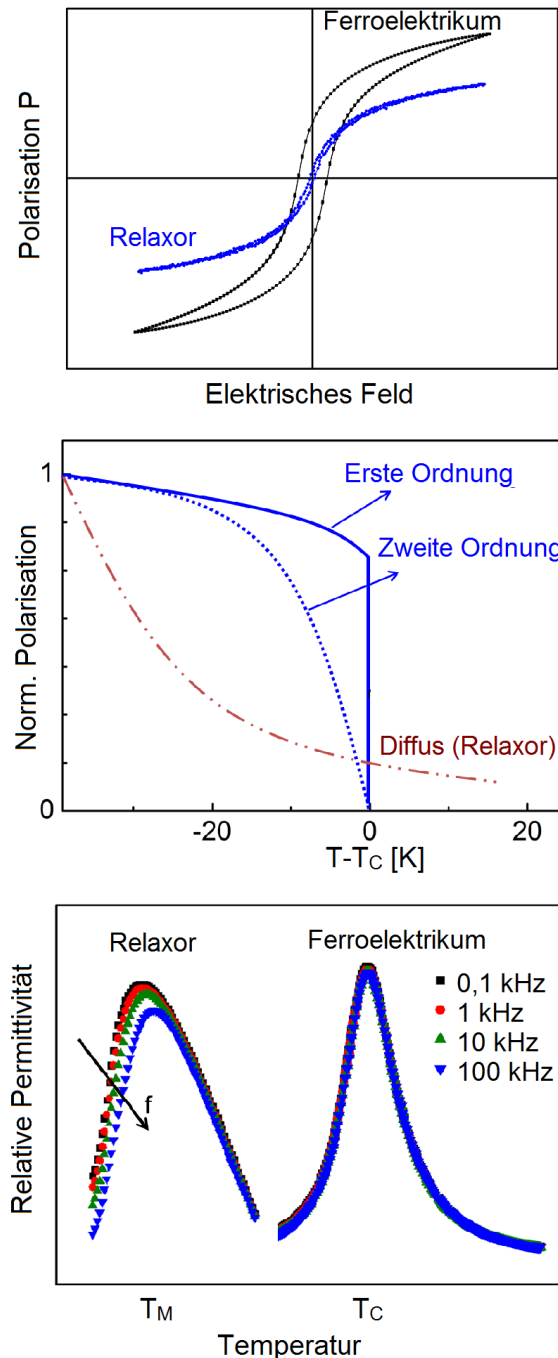


Abbildung 2.15 Vergleich zwischen den Eigenschaften von normalen Ferroelektrika und Relaxoren; eigene Polarisations- und Permittivitätsmessungen (nach Ref. 47)

Als weiteres Merkmal der Relaxoren zeigt sich das frequenzabhängige Maximum der relativen Permittivität (Abbildung 2.15 c). Im Vergleich zu Ferroelektrika werden bei Relaxoren breite Maxima beobachtet, die sich bei steigenden Messfrequenzen zu höheren Temperaturen verschieben und im Wert deutlich abnehmen. Dieses Verhalten folgt nicht dem Curie-Weiss Gesetz, so wie es bei klassischen Ferroelektrika der Fall ist. Die

breiten frequenzabhängigen Maxima der relativen Permittivität zeigen den diffusen Phasenübergang bei Relaxoren, der keine wohldefinierte Übergangstemperatur T_C und somit keine strukturelle Symmetrieänderung aufweist.

Um das Relaxor-Verhalten zu erläutern, wurden diverse theoretische Modelle entwickelt. Bis heute gibt es jedoch kein einheitliches Modell für die mikroskopische Beschreibung des Relaxor-Verhaltens.³² Für den diffusen Phasenübergang wurden zuerst Konzentrationsfluktuationen als Ursache angenommen, die zu einer Reihe von mehreren lokalen Phasenübergängen und somit zu einem breiten Bereich von Phasenübergangstemperaturen führen sollen.³⁶ Weitere Modellansätze handelten über Dipolgläser³⁷ und Superparaelektrika³², um das Verhalten mit der polaren Dynamik und deren extreme Verlangsamung am Phasenübergang zu erläutern. Diese oben genannten Modelle konnten jedoch nicht den FE-Symmetriebruch im Nanometerbereich erklären.³⁸ Des Weiteren wurde zur Beschreibung der wesentlichen Charakteristika von PMN-basierten Relaxoren das sphärische Cluster-Glas-Modell vorgeschlagen (SRBRF, „spherical random-bond random-field model“), das eingefrorene Zufallsbindungen und Zufallsfelder berücksichtigt.^{39,40} Das SRBRF-Modell beschreibt den Übergang vom ergodischen Hochtemperatur-Relaxor Zustand mit den lokalen polaren Regionen in den nicht-ergodischen polaren Tieftemperatur-Zustand. Der Nachteil des SRBRF-Modells ist jedoch, dass es nicht die mikroskopischen Mechanismen erläutert, die zur Bildung der polaren Cluster (PNR`s) führen. Zum wesentlichen Verständnis des Relaxor-Verhaltens ist allerdings die Entstehung der PNR`s, die in der PE-Phase existieren, unverzichtbar.^{41,42} Der Ursprung der PNR`s kann durch einen Zufallsfeld-Mechanismus beschrieben werden, die durch lokale Ladungsunordnung im System hervorgerufen werden.⁴³ Die Zufallsfelder stellen Strukturgradienten in Kristallen der Relaxoren dar und zerstören in Systemen den Phasenübergang mit einem quasikontinuierlichen Ordnungsparameter.⁴⁴ Das PMN-System geht deshalb in einen sogenannten „Clusterglaszustand“ über.⁴⁰

All diese Modelle können bezüglich der PNR`s in zwei unterschiedlichen mikroskopischen Ansichten zusammengefasst werden. Abbildung 2.16 (a) zeigt PNR`s, die in einer nicht-polaren pseudokubischen Matrix eingebettet sind. Bis auf das Modell mit dem Zufallsfeld-Mechanismus wird diese Darstellung von den restlichen Modellen befürwortet. Das Zufallsfeld-Modell beschreibt ein zerstreutes Ferroelektrikum mit benachbarten Nanodomänen, was in Abbildung 2.16 (b) gezeigt wird.

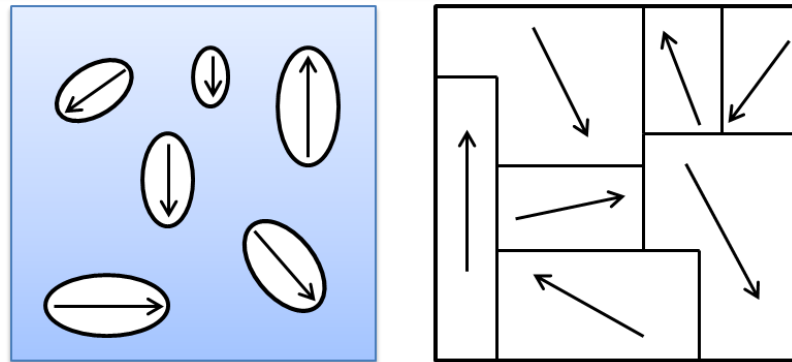


Abbildung 2.16 Schematische Darstellung der PNRs bezüglich der verschiedenen Modelle. a) Dipolar Glas mit eingebetteten PNRs in einer pseudokubischen Matrix b) zerstreutes Ferroelektrikum mit Nanodomänen aufgrund von Zufallsfeldern. Pfeile stellen die Dipolmomente dar.

Bei höheren Temperaturen befinden sich die Relaxoren in der nicht-polaren PE-Phase. Beim feldfreien Abkühlen findet ein Übergang in den ergodischen Zustand statt, wobei hoch dynamische PNR`s mit willkürlich orientierten Dipolmomenten auftauchen. Bei dieser Übergangstemperatur, die als Burns-Temperatur T_B ($T_B \gg T_m$) bezeichnet wird, kann auf der makroskopischen Ebene ein struktureller Phasenübergang mit einer Änderung der Kristallstruktur nicht festgestellt werden. Nur auf der Nanometer-Skala wird innerhalb der PNR`s die räumliche Symmetrie gebrochen. Makroskopisch betrachtet, behält das System den höheren Symmetriezustand der benachbarten PE-Phase und befindet sich im kubischen Zustand. Die PNR`s mit lokaler Polarisation P_1 besitzen (wie oben beschrieben) desorientierte Dipolmomente, so dass in der Summe keine makroskopisch messbare remanente Polarisation existiert, also $\sum P_1 = 0$ ist. Jedoch ist der quadratische Beitrag der Polarisation ungleich Null ($\sum P_1^2 \neq 0$), so dass die Existenz der PNR`s mit physikalischen Aspekten, die vom Quadrat der Polarisation abhängig sind, ersichtlich wird, wie zum Beispiel in der Brechungsindex^{45,46} oder im Koeffizient der thermischen Ausdehnung⁴⁷.

Das weitere Abkühlen sorgt für höhere Wechselwirkung zwischen den PNR`s, wobei sie eine extrem verlangsamte Dynamik aufweisen und deren Größe und Anzahl sich vermehrt. Der polare Anteil nimmt in der nichtpolaren Matrix zu und resultiert somit in höherer Polarisation und dielektrischer Permittivität, wie es in Abbildung 2.17 dargestellt wird. Aufgrund der zufälligen Wechselwirkungen der PNR`s und das Aufkommen der PNR`s in verschiedenen Größen, kommt es zu der breiten Streuung der Relaxationszeiten. Dies wird mit der starken Frequenzdispersion der Maxima in der dielektrischen Permittivität deutlich. Noch ein weiteres Abkühlen des Relaxor-Systems kann zwei unterschiedliche Situationen aufrufen. Abbildung 2.17 (a) zeigt einen kanonischen Relaxor, der durch verlangsamte Dynamik oder Relaxation der PNR`s gekennzeichnet ist.

Das System geht bei der spezifischen „Freezing“-Temperatur T_f vom ergodischen in den nicht-ergodischen Zustand über. Bei T_f nimmt einerseits die Größe der PNR's weiterhin zu und andererseits kommt es zum eventuellen „Einfrieren“ der PNR's. Das Konzept von T_f wurde zuvor für Spin-Gläser von magnetischen Materialien verwendet. Diese magnetischen Materialien werden durch lokale wechselwirkende magnetischen Momente gekennzeichnet.⁴⁸ Bei magnetischen Materialien repräsentiert die Freezing-Temperatur T_f eine magnetische Relaxation, die durch die frequenzabhängige Suszeptibilität bestimmt werden kann, was bei niedrigen Frequenzen annähernd konstante Werte annimmt.³⁷

Bei Relaxoren wird der Zustand unterhalb von T_f der nicht-ergodische Zustand genannt, wobei die Korrelationslänge der PNR's zunimmt, die zur stärkeren Wechselwirkung der Dipole führt. In der Umgebung von T_f kommt es aufgrund der Fusionierungen der PNR's zur Verringerung ihrer Gesamtanzahl. Die Freezing-Temperatur T_f eines kanonischen Relaxors kann anhand der Fitkurve von frequenzabhängigen Maxima der Permittivität bei T_m mit dem Vogel-Fulcher Gesetz bestimmt werden:³⁷

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot (T_m - T_f)}\right) \quad (2.26),$$

wobei E_a die Aktivierungsenergie, f_0 die jeweilige Frequenz des Permittivitätsmaximums und k die Boltzmann-Konstante beschreibt. Als Viehland et al. die Anwendbarkeit des Vogel-Fulcher Gesetzes für Relaxoren erstmals zeigten, wurde diese Art von Relaxor-Materialien als dipolare Gläser definiert.³⁷ Dipolare Gläser unterscheiden sich von Spin Gläsern, indem sie weitreichende dipolare Wechselwirkungen und nicht vernachlässigbare Kopplung von Dipolen und Freiheitsgraden beschreiben.⁴⁹ Das Vogel-Fulcher Gesetz beinhaltet im Falle der Relaxoren temperaturabhängige Korrelationslänge der PNR's. Die Abweichungen bei der Korrelationslänge der PNR's führen zu Abweichungen der Relaxationszeit und somit zum Einfrierzustand bei T_f .⁵⁰

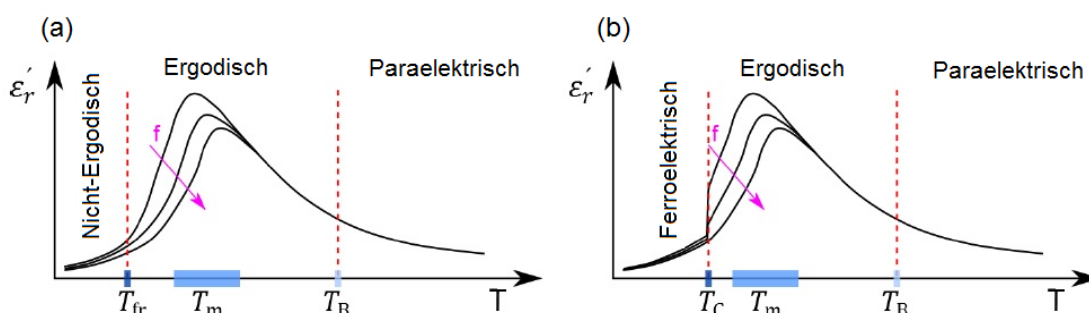


Abbildung 2.17 Dielektrische Permittivität als Funktion der Temperatur für zwei unterschiedliche Relaxor-Strukturen: (a) ein kanonischer Relaxor, der beim Abkühlen von der ergodischen in die nicht-ergodischen Phase übergeht, (b) Relaxor mit einem scharfen Übergang zwischen der ergodischen und der ferroelektrischen Phase bei $T_c < T_m$.

(nach Ref. 18)

Abbildung 2.17 (b) zeigt den zweiten möglichen Fall, der beim Abkühlen auftreten kann. Hier findet bei T_C ein spontaner Übergang vom ergodischen in den FE-Zustand statt. Die Curie-Temperatur T_C befindet sich unterhalb von T_m , wo in diesem Fall auch ein struktureller Phasenübergang von der kubischen in die polare Symmetrie betrachtet werden kann. Die Domänen sind unterhalb von T_C ca. ein paar Mikrometer groß⁵¹ und zeigen wie bei klassischen Ferroelektrika herkömmliche Hysteresekurven auf.

Wie in Abbildung 2.18 beispielhaft für das PMN-System dargestellt wird, kann beim Anlegen eines genügend hohen E-Felds von ergodischen und nicht-ergodischen Phasen ein FE-Zustand induziert werden. Die blaue und rote Linie zeigen jeweils den temperatur- und feldabhängigen Wert für die Curie-Temperatur T_C . Je höher die Temperatur steigt, desto höheres E-Feld ist notwendig, um einen FE-Zustand zu induzieren. Die gestrichelte Kurve zeigt die Freezing-Temperatur $T_f(E,T)$, die die ergodische Phase von der nicht-ergodischen Phase trennt. Es ist in Abbildung 2.18 erkennbar, dass sich die isotherm-bedingte Kurve (rot) von der isofeld-bedingten Kurve (blau) im nicht-ergodischen Zustand unterscheidet.⁵² Oberhalb von T_f ist der feldinduzierte Phasenübergang vom ergodischen in den FE-Zustand reversibel, wohingegen der Übergang vom nicht-ergodischen in den FE-Zustand irreversibel ist. Des Weiteren destabilisiert das Erhöhen der Temperatur ohne angelegtes E-Feld den induzierten FE-Zustand und lässt das Material in den ergodischen Zustand zurückkehren. Man kann festhalten, dass die Stabilität der induzierten Phase von den beiden Parametern (E-Feld und Temperatur) stark abhängig ist. Die Induzierbarkeit eines Phasenübergangs durch Anlegen eines E-Felds ist auch eine der Grundlagen für den hohen ECE in FE-Materialien, welches im nächsten Kapitel detailliert erläutert wird.

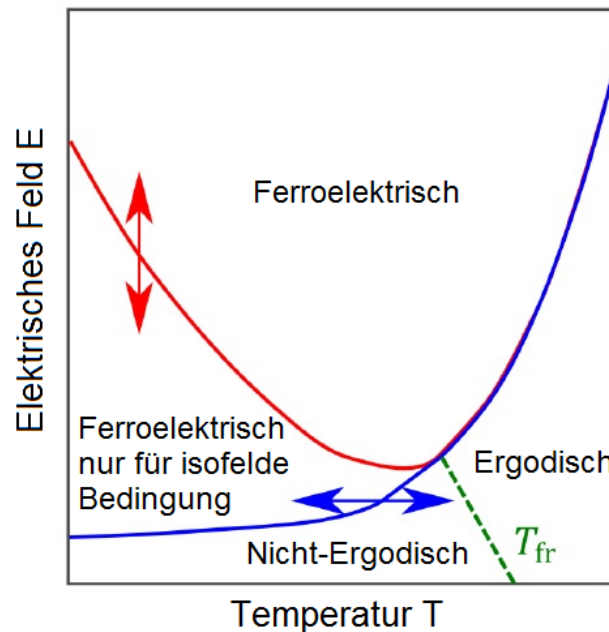


Abbildung 2.18 Schematische Darstellung der Temperatur- und feldabhängigen Phasen der kanonischen Relaxoren (Bsp.: PMN-System). Rote Linie stellt die Isotherm-Bedingung und die blaue Linie die Isofeld-Bedingung dar.

(nach Ref. 53)

Neben den bleihaltigen Relaxorsystemen, wie auf der Basis von PMN, PLZT und $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN)^{54,55}, wurden in der Literatur ebenfalls bleifreie Relaxoren untersucht. Das erste bleifreie System mit Relaxor-Eigenschaften, was entdeckt wurde, ist das BaTiO_3 - BaSnO_3 (BTO-BSn) System.²⁹

Im Gegensatz zu den bleihaltigen Systemen, worin nur bei heterovalent A- oder B-seitig modifizierten Materialien die Relaxoreigenschaften beobachtet werden, können bleifreie Relaxorsysteme in homovalent und auch heterovalent modifizierten Materialien festgestellt werden, wie z.B. in BTO mit Sn^{4+} , Zr^{4+} , Ca^{2+} , Nb^{5+} , Na^+ und vielen anderen Kombinationen.^{29,56-60} Einige bleifreie Relaxoren zeigen beispielsweise auch AFE-Zustände und Koexistenz von statischen und dynamischen PNR's in einem breiten Temperaturbereich.¹⁹ Darüber hinaus existieren bei einigen bleifreien Relaxoren FE-Domänen auch oberhalb der Übergangstemperatur.¹⁹ Somit sind mit bleifreien Relaxoren eine Vielzahl an Anwendungen durch deren spezifischen Eigenschaften wie hohe dielektrische Abstimmbarkeit⁶¹, große elektrisch-induzierte mechanische Dehnung⁶², große dielektrische Permittivität bei hohen Temperaturen möglich.^{63,64} Folglich sind Relaxoren durch die benannten Eigenschaften auch anspruchsvolle Kandidaten zur Erhaltung von hohen Entropieänderungen und somit von großen elektrokalendarischen Effekten.

3 Elektrokalorischer Effekt

In diesem Kapitel werden die allgemeinen Grundlagen, die geschichtliche Entwicklung und die Thermodynamik zu kalorischen Effekten beschrieben. Abschließend wird das Thema zum elektrokalorischen Effekt spezifiziert.

3.1 Grundlagen des elektrokalorischen Effekts

Der ECE beschreibt die reversible adiabatische Temperaturänderung bzw. die isotherme Entropieänderung eines polaren dielektrischen Materials bei Veränderung des E-Felds. ECE ist somit die Umkehrung des Pyroeffekts, der bereits im Kapitel 2.1 näher beschrieben wurde. Mikroskopisch betrachtet gibt es für den ECE bis heute noch keine eindeutige theoretische Erklärung.⁶⁵ Auf der makroskopischen Skala beruht der ECE hingegen auf dem Phänomen, dass mit der Änderung des E-Felds ein Entropieaustausch zwischen zwei Energie- bzw. Entropie-Reservoirs in adiabatischer Bedingung stattfindet. Hierbei werden dipolare und thermische Entropie-Teilsysteme (Phononen-Entropie) als zwei Entropie-Reservoirs betrachtet, die hauptsächlich zur Entropieänderung beitragen. Abbildung 3.1 zeigt die Funktionsweise des ECE. Das Anlegen eines E-Felds verursacht eine Änderung der Dipolzustände im dielektrischen Material. Die Dipole werden nämlich in Richtung des E-Felds ausgerichtet, was zur Entropiesenkung des Materials führt. Andersherum wird beim Entfernen des E-Felds eine willkürliche Orientierung der Dipole beobachtet und die Entropie des Systems steigt wiederum an.^{4,66,67}

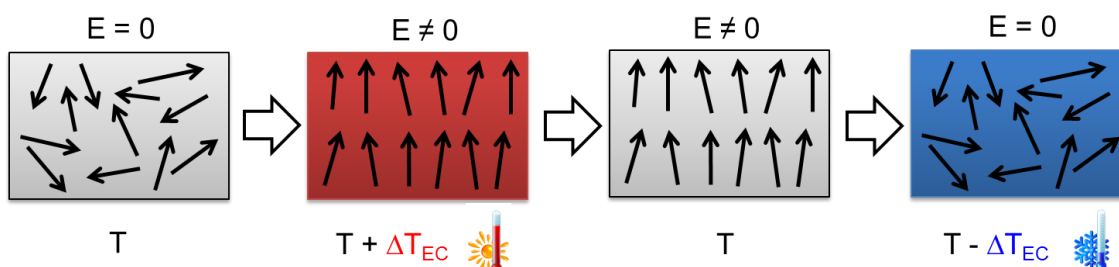


Abbildung 3.1 Funktionsweise des elektrokalorischen Effekts

Mit der Annahme, dass diese Zustandsänderungen in einer Zeitskala stattfinden, wo der Wärmeaustausch des Materials mit der Umgebung vernachlässigt wird, kann der Prozess als „adiabatisch“ betrachtet werden. Da kein Austausch der Wärmeenergie mit der Umgebung stattfindet, fließt auch keine Entropie zu oder ab. Die Entropie des Systems bleibt daher gleich. Das Anlegen eines E-Felds unter adiabatischer Bedingung resultiert in Temperaturerhöhung des Materials. Dies hängt damit zusammen, dass beim Anlegen des E-Felds zwar eine Minderung des dipolaren Entropie-Teilsystems stattfindet, diese jedoch in adiabatischer Bedingung vom thermischen Entropie-Teilsystem kompensiert wird. Damit die Entropie des Systems sich nicht verändert, steigt durch die Kompensierung die Temperatur des Materials. Im Gegensatz verursacht das adiabatische Entfernen

des E-Felds eine Kühlung des Materials. Hier wird das erhöhte thermische Entropie-Teilsystem durch Senkung des thermischen Entropie-Teilsystems wiederum kompensiert. In beiden Fällen gilt also unter adiabatischer Bedingung: $S(E_1, T_1) = S(E_2, T_2)$, wobei E_1, T_1 den Anfangszustand und E_2, T_2 den Endzustand darstellen. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt wird, bestehen zwei Möglichkeiten, um vom Anfangszustand $S(E_1, T_1)$ zum Endzustand $S(E_2, T_2)$ zu gelangen. Entlang des roten Pfades wird bei Veränderung des E-Felds ein isothermer Vorgang vollzogen, welches zur Entropieänderung des dipolaren Teilsystems führt (gestrichelter roter Weg von $S(E_1, T_1)$ nach $S(E_2, T_1)$). Anschließend kommt es beim isofelden Prozess ($E=E_2$) zur Veränderung der thermischen Teilentropie, welches die Entropieänderung des dipolaren Teilsystems kompensiert und dadurch zur Temperaturerhöhung des Materials führt ($S(E_2, T_2)$). Der zweite Weg wird durch den blauen gestrichelten Weg gekennzeichnet, welches den vollkommen adiabatischen Prozess mit der konstanten Entropie S_1 zeigt.

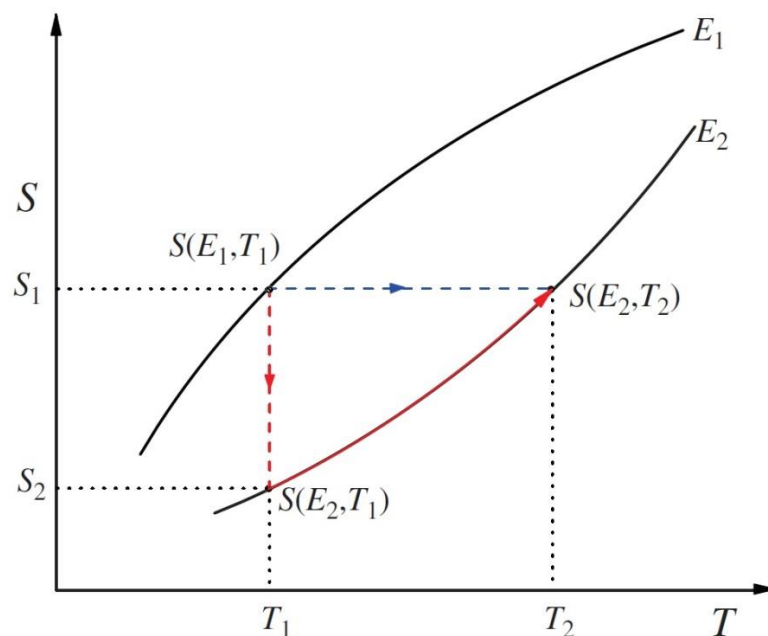
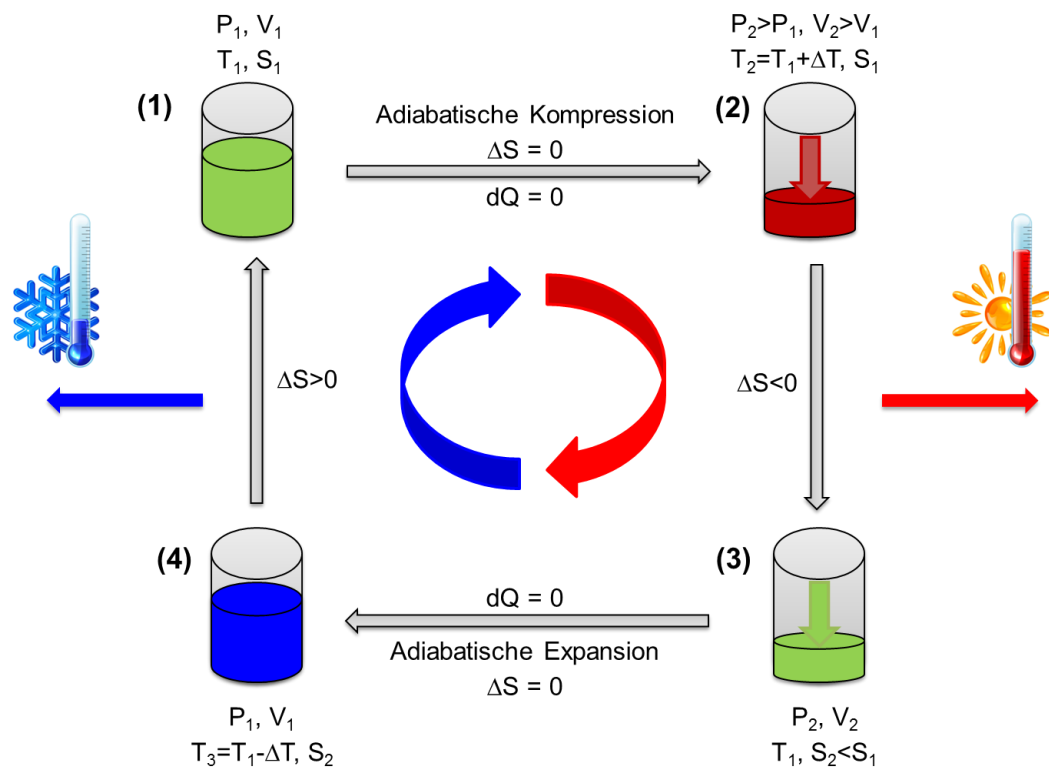


Abbildung 3.2 Entropie in Abhängigkeit der Temperatur und des elektrischen Feldes. Der Pfad von $S(E_1, T_1)$ zum $S(E_2, T_1)$ repräsentiert den isothermen Prozess und der Pfad von $S(E_1, T_1)$ zum $S(E_2, T_2)$ den adiabatischen Prozess. (Ref. 65)

Der elektrokalendarische Wärme- bzw. Kühlzyklus folgt prinzipiell der klassischen Kompressor-Technik, die sich weltweit als Kühlschranksystem durchgesetzt hat. Bei der EC-Kühltechnologie soll nun anstatt des gasförmigen Kältemittels ein dielektrisch polares Material als Kühlmedium eingesetzt werden. Anstatt der Druckveränderung des Kühlmediums werden sich bei EC-Kühlkreisläufen elektrische Feldveränderungen genutzt.

Abbildung 3.3 vergleicht schematisch (a) die Funktionsweise eines Gas-Kompressor-Kühlkreislaufs mit (b) einem elektrokalendarischen Kühlkreislauf bestehend aus zwei adiabatischen und zwei isobaren bzw. isofelden (konstanter Druck P bzw. elektrisches Feld E) Vorgängen. Der Zustand (1) zeigt in beiden Kühlkreisläufen den Anfangszustand mit der Starttemperatur T_1 (hier als Beispiel: $T_1 = \text{Raumtemperatur}$), mit einer gewissen Entropie S_1 und einem Druck P_1 bzw. elektrischem Feld $E_1 (= 0)$. Wenn nun der ECE-Kühlkreislauf betrachtet wird und stufenartig ein E -Feld angelegt wird, richten sich die elektrischen Dipole aus und der dipolare Teil der Entropie nimmt ab. Falls dieser Vorgang jedoch adiabatisch („adiabatische Polarisation“ genannt, äquivalent zur „adiabatischen Gas-Kompression“ durch Druckerhöhung) stattfindet, gibt es idealerweise keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung ($dQ = 0$) und somit auch keine Entropieänderung ($\Delta S = 0$). Durch Anstieg des thermischen Entropie-Teilsystems findet eine Kompensation für $\Delta S = 0$ statt, wodurch sich die Temperatur des Materials erhöht (Zustand (2): $T_2 = T_1 + \Delta T$). Anschließend wird die erzeugte Wärme beim konstanten E -Feld in die Umgebung abgegeben, wodurch die Entropie und die Temperatur abnimmt (Zustand (3): $S_2 < S_1$ und $T_1 < T_2$). Wenn das E -Feld nun adiabatisch mit $dQ = 0$ ($\Delta S = 0$) wiederum entfernt wird („adiabatische Depolarisation“ genannt, äquivalent zur „adiabatischen Gas-Expansion“ durch Druckminderung), findet mit dem umgekehrten Prinzip der Kompensation eine Abkühlung des Materials statt (Zustand (4): $T_3 = T_1 - \Delta T$). Mit einer Wärmeabsorption aus der Umgebung gelangt man mit der Zunahme der Entropie wiederum zum Zustand (1).^{68,65} Somit ist der Kühlkreislauf abgeschlossen. Die Gas-Kompressor-Technik bzw. der ECE wird als reversibel bezeichnet, wenn die Temperaturänderung ΔT bei den Vorgängen mit der adiabatischen Polarisation und Depolarisation (äquivalent zur adiabatischen Kompression und Expansion) gleich groß ist.⁴

(a) Gas-Kompressor Kühlkreislauf



(b) ECE Kühlkreislauf

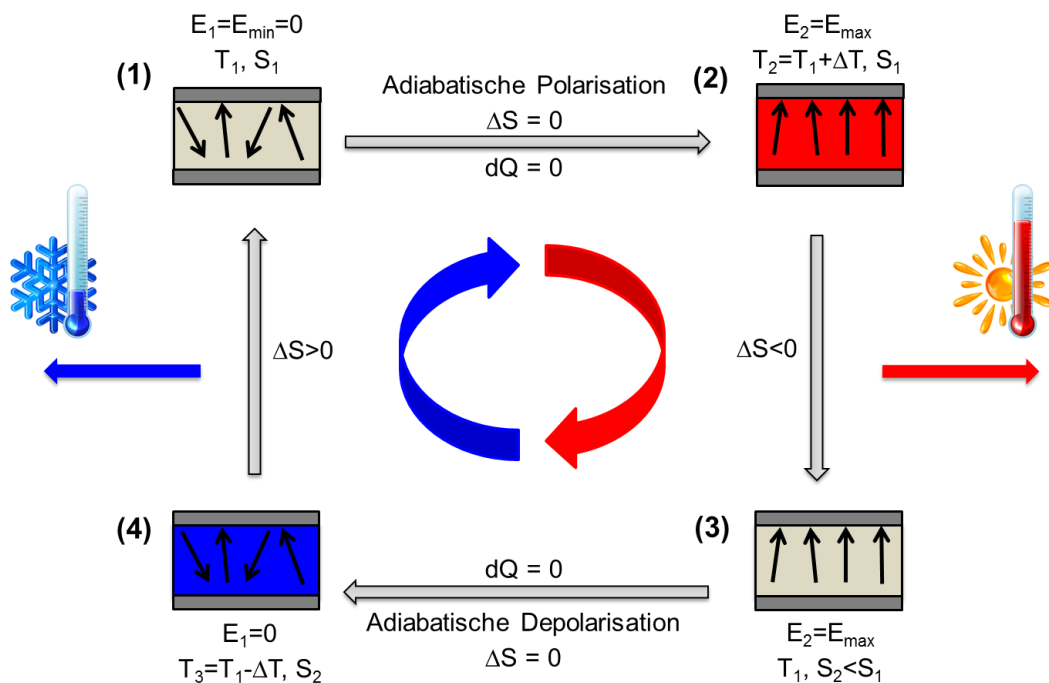


Abbildung 3.3 Schematisches Diagramm für (a) einen Gas-Kompressor Kühlkreislauf und für (b) einen elektrokalorischen Kühlkreislauf mit jeweils zwei konstanten Entropieübergängen ($1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$) und zwei Übergängen mit konstantem Druck bzw. konstantem elektrischem Feld E ($2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$). (nach Ref. 68)

3.2 Analogie der kalorischen Effekte

Analog zur Funktionsweise des EC-Kühlkreislaufs können auch die anderen kalorischen Effekte verstanden werden. Anstatt des E-Felds werden dabei andere externe Stimuli in Anspruch genommen. So können bei bestimmten Materialien der magnetokalorische Effekt (MCE) mit Anlegen eines magnetischen Feldes, der elastokalorische Effekt (eCE) mit einer uniaxialen Belastung oder der barokalorische Effekt (BCE) mit einer isotropischen Belastung erzielt werden. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die Analogie der kalorischen Effekte mit isothermer Wärmeabgabe durch externen Stimulus (Zustand 2) und isotherme Wärmezufuhr beim Entfernen des externen Stimulus (Zustand 3).

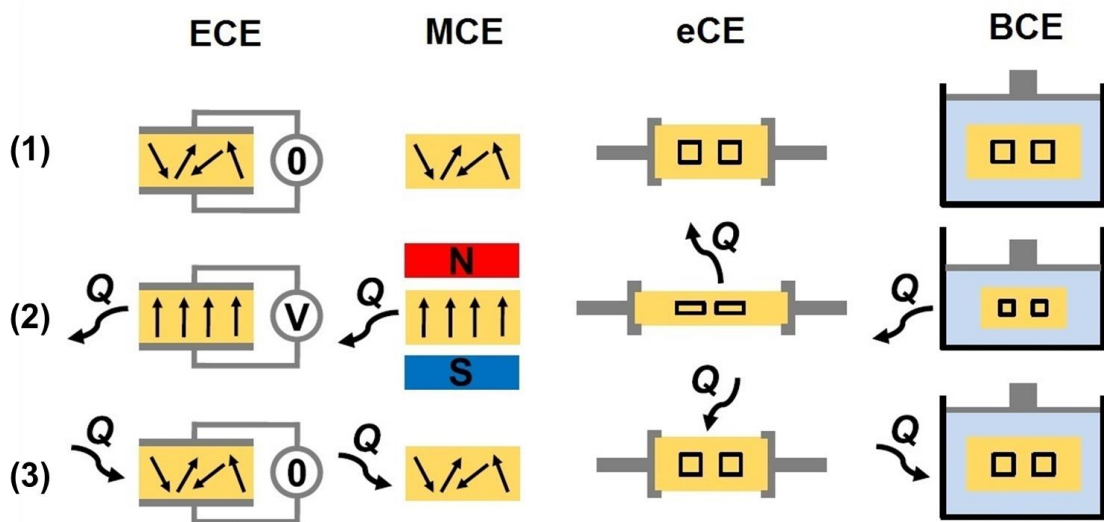


Abbildung 3.4 Analogie der kalorischen Effekte und deren Funktionsweise. Beim MCE stellen die Pfeile die magnetischen Dipole dar, die mit magnetischem Feld orientiert werden. Die viereckigen Symbole bei eCE und BCE symbolisieren die Einheitszellen im Material, die mit uniaxialem bzw. hydrostatischem Druck belastet werden. (nach Ref. 69)

3.3 Historie der kalorischen Effekte

Die Suche nach alternativen und umweltfreundlichen Festkörper-Kühlmaterialien, die umweltschädliche Gase als Kühlmittel in konventionellen Kühltechnologien ersetzen sollen, beschäftigt bereits seit Jahrzehnten politische, industrielle und wissenschaftliche Interessengruppen. In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen kalorischen Effekte kurz historisch erläutert. Der älteste bekannte kalorische Effekt ist der elastokalorische Effekt (eCE). Im Jahre 1805 hat der blinde Naturphilosoph John Gough den Effekt zum ersten Mal in Gummi (Polymer mit shape memory Effekt) festgestellt, indem er unmittelbar nach dem Ausstrecken des Gummis die Temperaturerhöhung mit seinen Lippen fühlte.⁷⁰ Nachdem die erzeugte Wärme nämlich abgegeben wurde, zeigte das Gummi einen Kühleffekt indem es elastisch nicht mehr gestreckt wurde und somit zum Anfangszustand zurückkehrte.⁵

Fünzig Jahre nach der Erfindung des eCE hat William Thomson (auch „Erster Baron Kelvin“ genannt) die erste thermodynamische Interpretation von thermoelastischen Eigenschaften aufgestellt.⁷¹ Im Jahre 1878 hat wiederum William Thomson seine Interpretation verallgemeinert und somit die Entdeckungen des MCE und des ECE prophezeit.⁷² Zu der Erfindung des MCE kam es eher im Jahre 1917 durch die Physiker Weiss und Pickard in Nickel in der Nähe der Curie-Temperatur⁷³ als durch die wissenschaftliche Arbeit von Warburg im Jahre 1881,⁷⁴ was irrtümlich bei einigen Literaturquellen als der Startpunkt des MCE angesehen wurde.⁷⁵ Warburg hatte in seiner Arbeit lediglich nur die irreversiblen Wärmeeffekte aufgrund der magnetischen Hysterese beschrieben, aber nicht den reversiblen MCE. Im Jahre 1930 wurde dann analog zum MCE der elektrokalischer Effekt von Kobeko und Kurtschatov in Seignettesalz entdeckt.⁷⁶ Der barokalorische Effekt (BCE), der durch isotropische Belastung erhalten werden kann, wurde erst sehr viel später, im Jahre 1998, in der Seltene-Erde-Verbindung $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{NiO}_3$ beschrieben und experimentell nachgewiesen.⁷⁷ Zusammen mit dem eCE wird der barokalorische Effekt auch als mechanokalorischer Effekt (mCE) bezeichnet.

Wenn nun die kalorischen Effekte verglichen werden, stellt sich heraus, dass der MCE in der Wissenschaft am meisten und am weitesten untersucht wurde. Schon direkt nach der Erfindung von ECE wurde 1933 von Giaque und MacDougall die magnetokalorische Kühlung im paramagnetischen Salz entdeckt, um Temperaturen im einstelligen Kelvin-Bereich zu erreichen.⁷⁸ Für die hervorragende Arbeit erhielt Giaque im Jahre 1949 den Nobelpreis in Chemie. Bis heute findet diese Kühltechnologie in wissenschaftlichen Laboratorien Anwendung, um Experimente im Millikelvin-Bereich durchzuführen. Im Jahre 1976 wurde von Brown erstmalig eine magnetokalorische Wärmepumpe vorgestellt, die basierend auf den ferromagnetischen Phasenübergang von Gadolinium in der Nähe der Raumtemperatur arbeitete.⁷⁹ Diese Arbeit von Brown gilt als Grundlage für die kalorischen Effekte. Denn es wurde im Allgemeinen gezeigt, dass mit

einem Regenerator in einer prototypischen Wärmepumpe basierend auf eins der kalorischen Effekte (MCE, ECE oder mCE) die gewünschte Temperaturspanne signifikant erhöht werden kann. Im Jahre 1990 wurde zum ersten Mal von sowjetischen Wissenschaftlern ein „gigantischer“ MCE in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ in der Nähe der Raumtemperatur bei 308 K beim Phasenübergang erster Ordnung gemessen, was offensichtlich nicht viel publik wurde.⁸⁰ Denn den eigentlichen Durchbruch für den MCE gab es sieben Jahre später, im Jahre 1997, als Vitalij K. Pecharsky und Karl A. Gschneidner Jr. einen weiteren „gigantischen“ MCE in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ bei 276 K gemessen haben.⁸¹ Bis heute werden in zahlreichen MCE Experimenten Gadolinium und Materialien, die auf Gadolinium basieren, eingesetzt.^{5,82} Obwohl sehr große Temperatur- und Entropieänderung mit dem MCE erreicht werden können, ist der wesentliche Nachteil, dass für das Anlegen des externen Feldes große und teure supraleitende Magneten oder schwere Permanentmagneten notwendig sind.⁴

Beim ECE hingegen werden solche große und teure Apparaturen für das Anlegen eines externen Feldes nicht benötigt. Als 1930 zum ersten Mal der ECE entdeckt⁷⁶ und 1943 von Hautzenlaub quantitativ in Seignettesalz nachgemessen wurde⁸³, war das Aufsehen in ECE für eine lange Zeit nicht sehr groß. Denn der Effekt ($\Delta T \approx 0,003$ K) war für praktische Kühl-Anwendungen sehr klein und somit nicht interessant. Die Tabelle 3.1 zeigt in der Übersicht die wichtigen Ereignisse in der Geschichte des ECE. Seit der Entdeckung im Jahre 1930 wurden viele Experimente im Hinblick auf den ECE durchgeführt. Das ECE-Maximum wurde 1962 von Karchevskii in BTO bei der Curie-Temperatur beobachtet.

In den 60er und 70er Jahren wurden EC-Forschungsarbeiten im Hinblick auf industrielle Forderungen spezifiziert. Forschungen in Supraleitfähigkeit und deren Anwendungsgebieten waren die Top Themen in diesen Jahren. Aufgrund der Tatsache, dass die auf Supraleiter basierende Messgeräte, wie z.B. SQUID („*superconducting quantum interference device*“ - dt. supraleitende Quanteninterferenzeinheit), Temperaturen unter 15 K benötigen, war die Kryotechnik für die Funktionsfähigkeit solcher Messgeräte notwendig. Demzufolge wurden EC-Experimente mit Materialien durchgeführt, die niedrige Phasenübergangstemperaturen aufweisen, wie z.B. in SrTiO_3 und KTaO_3 . Das erste kryogenische ECE Konzept wurde folglich im Jahre 1977 von Radebaugh et al. entwickelt und getestet. Das Konzept beinhaltete SrTiO_3 Keramiken, die eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T \approx 0,3$ K zeigten. In der Zwischenzeit wurden auch immer EC-Materialien für Kühlanwendungen untersucht, die idealerweise im Bereich der Raumtemperatur arbeiten sollen. So wurde im Jahre 1968 von Thacher in der $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,455}\text{Sn}_{0,455}\text{Ti}_{0,09})\text{O}_3$ Keramik ein ECE von $\Delta T \approx 1,6$ K beim AFE zum FE-Phasenübergang in der Nähe der Raumtemperatur gezeigt. Später im Jahre 2002 wurde von Shebanovs et al. in dem $\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ Multilayer-System eine beachtliche elektrokolorische Temperaturänderung von $\Delta T \approx 2,4$ K gezeigt.

Für eine breite Anwendung als Kühlelement wurden die elektrokalorischen Effekte bis zum Beginn der 21. Jahrhundert jedoch als unzureichend gekennzeichnet und haben daher auch nicht das große Interesse der wissenschaftlichen Gesellschaft geweckt. Als Vergleich arbeitet die konventionelle Kompressor-Kühlschrank Technik mit einem Temperaturunterschied von ca. $\Delta T \approx 20$ K. Auch die Effekte bei magnetokalorischen und thermoelektrischen Materialien waren zu diesem Zeitpunkt wesentlich höher.

Tabelle 3.1 Ereignisse in der Geschichte des elektrokalorischen Effekts

Jahr	Ereignis	Referenz
1878	Thermodynamische Interpretation und erste Vorhersage des ECE	72
1930	Erster Bericht von ECE in Seignettesalz	76
1943	Quantitative Messung von ECE in Seignettesalz	83
1956	Erster ECE Konzeptvorschlag in SrTiO ₃ Keramiken bei niedrigen Temperaturen	84
1961	Erste Messung vom ECE in SrTiO ₃ und CdTiO ₃ Keramiken bei niedrigen Temperaturen	85
1962	ECE Maximum bei Curie-Temperatur in BTO	86
1968	ECE Messung in dotiertem PZT	87
1979	Erstes kryogenisches Konzept basierend auf ECE	88
2002	ECE in PbSc _{0.5} Ta _{0.5} O ₃ Keramiken	89
2006	Durchbruch: Gigantischer ECE in Pb _{0.05} Zr _{0.95} TiO ₃ Dünnsfilm	6
2008	Großer ECE gemessen in P(VDF-TrFE) Dünnsfilm	90
2010	Erster negativer ECE in Relaxor-Keramiken	91
2011	Negativer ECE in antiferroelektrischen Keramiken (BNT-BT)	92
2013	Großes $\Delta T/\Delta E$ Verhältnis in BTO-Einkristallen	93
2015	Gigantischer ECE in ferroelektrischen Polymer-Nanokomposite	94

Im Jahre 2006 gab es schlussendlich auch den Durchbruch für den ECE, was wiederum für fast „tot erklärtem“ Thema Elektrokalorik einen riesigen Auftrieb schaffte. Mishchenko et al. hatten nämlich im PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃-Dünnsfilm einen „gigantischen“ ECE Temperaturunterschied von $\Delta T \approx 12$ K auf indirekte Weise in der Nähe des PE-AFE Phasenübergangs (bei T= 225 °C) mit einem sehr hohen E-Feld von E= 480 kV/cm ge-

messen.⁶ Bei Dünnschichten können aufgrund der Bauform wesentlich höhere E-Felder angelegt werden als bei Bulk-Keramiken. Dementsprechend sind höhere EC-Temperaturänderungen zu erwarten, wovon in der Arbeit von Mischenko et al. profitiert wurde. Unmittelbar zwei Jahre später wurde dieses Mal im FE-Polyvinylidenfluorid-Trifluoroethylen Copolymer (*Abk.*: (P(VDF-TrFE))) einen sehr hohen ECE (ΔT bis 12 K) bei ca. 70°C gemessen.

Üblicherweise richten sich mit dem Anlegen eines E-Felds bei einem dielektrischen Material die Dipole aus und man erwartet generell, dass somit immer eine Erwärmung des Materials in einer adiabatischen Bedingung stattfindet. Diesem Erklärungsansatz wurde erstmals im Jahre 2010 mit dem „negativen“ ECE in Relaxoren und Antiferroelektrika widersprochen.⁹¹ Der negative ECE (auch „inverser ECE“ genannt) beschreibt beim angelegten elektrischen Feld die Abkühlung eines FE-Materials in einer adiabatischen Bedingung. Es wurde angenommen, dass der negative ECE bei Systemen auftritt, die Relaxor-Charakteristika zwischen den FE- und AFE-Phasen besitzen, so wie z.B. im $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) Relaxor-System.⁹² Die Koexistenz des positiven und negativen ECE wurde später im $70\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}30\text{PbTiO}_3$ Einkristall (Relaxor-System) gezeigt.⁹⁵ Hierbei wurde der negative ECE mit den Änderungen der freien Energie assoziiert, die durch das E-Feld induziert werden. Mit Einbindung von PMN-10PT-Nanopartikel in Polymere konnte zusätzlich die elektrische Polarisierung signifikant erhöht werden, sodass höhere temperatur- und feldabhängige Polarisierungsunterschiede erzielt werden konnten und somit sehr hohe ECE's gemessen wurden.⁹⁴

Bisher wurden mehr als 580 wissenschaftliche Artikel über das Thema „Elektrokalorik“ veröffentlicht (*Quelle*: Web of Science, Suche: „Elektrokalorik“, Stand: Januar 2017). Seit dem Jahr 2006, indem Mischenko et al. den gigantischen ECE in $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ -Dünnschicht⁶ gemessen haben, wurden 80% der gesamten Artikel veröffentlicht. Abbildung 3.5 zeigt die Anzahl der Publikationen von ECE, mCE und MCE. Es ist erkennbar, dass die Forschungsarbeiten im Gebiet der Magnetokalorik nach dem Durchbruch im Jahre 1997 sehr rasant gestiegen sind.⁸¹ In den letzten drei Jahren wurden ca. 500 wissenschaftliche Artikel pro Jahr über die Magnetokalorik veröffentlicht. Der ähnliche Trend wird auch für die Elektrokalorik nach dem Durchbruch im Jahre 2006 ersichtlich. Allein im Jahre 2016 sind mit steigender Tendenz ca. 100 ECE-Publikationen erschienen. Die Anzahl der Veröffentlichungen für den mCE sind dagegen bis 2016 mit einem kleinen Anstieg im bescheidenen Rahmen geblieben.

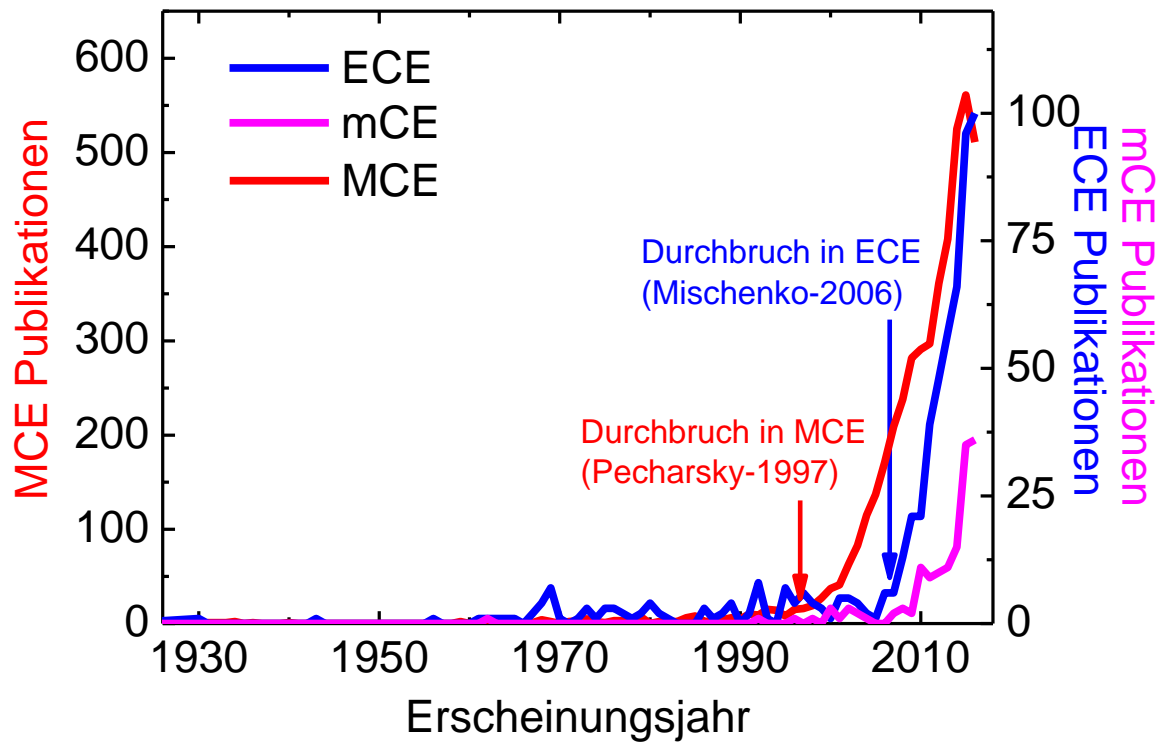


Abbildung 3.5 Anzahl der Veröffentlichungen über die kalorischen Effekte seit 1930. ECE: Elektrokalorischer Effekt, mCE: mechanokalorischer Effekt, MCE: Magnetokalorischer Effekt. (nach Ref. 5, Stand: Januar 2017, Quelle: *Web of Science*)

3.4 Theorie des elektrokalorischen Effekts

Das Prinzip des ECE kann mithilfe der thermodynamischen Theorie detailliert erklärt werden. Es werden dafür überwiegend theoretische Ansätze auf Basis der Maxwell Gleichungen, der phänomenologischen Landau-Theorie oder ab-initio Berechnungen eingesetzt. In folgenden Abschnitten werden die ersten beiden Ansätze (Maxwell und Landau-Theorie) im Hinblick auf den ECE näher erläutert. In einzelnen Problem- und Fragestellungen werden diese Theorien zur Erklärung des EC-Funktionsmechanismus eingesetzt.⁶⁵

3.4.1 Maxwell Gleichungen

Im Allgemeinen kann die Kopplung zwischen den thermischen, elastischen und elektrischen Parametern eines Materials anhand der thermodynamischen Theorie beschrieben werden. Als Resultate werden mit Zustandsgleichungen Relationen zwischen den Materialparametern aufgezeigt, die in unterschiedlichen experimentellen Bedingungen gemessen wurden. Es ist vom ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bekannt, dass die reversible Änderung der inneren Energie dU eines elastischen dielektrischen Materials bezogen auf Änderungen der Entropie dS , der dielektrischen Polarisierung dP_i , und mechanischen Dehnung dx_{ij} mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$dU = TdS + X_{ij}dx_{ij} + E_i dP_i \quad (3.1)$$

Die Verwendung der inneren Energie U als thermodynamisches Potential hat allerdings den Nachteil, dass die Variablen experimentell sehr „unbequem“ sind. So ist z.B. die Entropie S nicht leicht kontrollierbar bzw. messbar. Daher werden in Abhängigkeit der experimentellen Randbedingungen andere thermodynamische Potentiale eingeführt, wo als Variablen solche Größen auftreten, die experimentell leichter messbar sind (wie z.B. die Temperatur anstatt die Entropie). Mithilfe der Legendre-Transformation wird nun daher der Variablensatz (S, x, P) durch (T, X, E) transformiert, indem zu der inneren Energie U der Ausdruck $-Ts - Xx - EP$ addiert wird.⁹⁶ Die resultierende freie Energiefunktion wird als Gibbs Energie bezeichnet:

$$G = U - TS - X_{ij}x_{ij} - E_i P_i \quad (3.2)$$

In differentieller Form wird die Änderung der Gibbs-Energie G wie folgt geschrieben:

$$dG = -SdT - x_{ij}dX_{ij} - P_i dE_i \quad (3.3)$$

Von der Gleichung (3.3) folgt:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X,E} \quad x_{ij} = -\left(\frac{\partial G}{\partial X_{ij}}\right)_{T,E} \quad P_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{T,X} \quad (3.4),$$

wo die Indizes die konstant gehaltenen Variablen darstellen.

Wenn nun die totalen Differentiale von S , x und P betrachtet werden, erhält man:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X,E} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial X_{ij}}\right)_{T,E} dX_{ij} + \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,X} dE_i \quad (3.5)$$

Wärmekapazität Mechanokalorischer Effekt Elektrokalendarischer Effekt

$$dx_{ij} = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T}\right)_{X,E} dT + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{kl}}\right)_{T,E} dX_{kl} + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k}\right)_{T,X} dE_k \quad (3.6)$$

Wärmeausdehnung Steifigkeit Umgekehrte Piezoelektrizität

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{X,E} dT + \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_{jk}}\right)_{T,E} dX_{jk} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{T,X} dE_j \quad (3.7)$$

Pyroelektrischer Effekt Piezoelektrizität Dielektrische Permittivität

Jede partielle Ableitung in den Gleichungen (3.5) - (3.7) stellt einen physikalischen Effekt dar, der jeweils unter den Ableitungen angegeben wurde. Die Reihenfolge der partiellen Ableitungen ist mathematisch irrelevant, sodass unterschiedliche Relationen daraus folgen, die als Maxwell Relationen bezeichnet werden. So folgt z.B:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{X,E} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_i}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,X} \quad (3.8)$$

Gleichung (3.8) zeigt die elektrothermale Kopplung und besagt somit die thermodynamische Äquivalenz des pyroelektrischen Effekts und des elektrokalendarischen Effekts. Abbildung 3.6 zeigt die schematische Darstellung dieser elektrothermalen Kopplung.

Auf ähnliche Weise können mithilfe der Legendre Transformation mit anderen thermodynamischen Potentialen weitere 26 Maxwell Relationen wie Gleichung (3.8) aufgestellt werden. Im Hinblick auf den ECE wird die theoretische Aufstellung von der Gleichung (3.8) folgendermaßen einfachheitshalber umgestellt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,X} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{X,E} \quad (3.9)$$

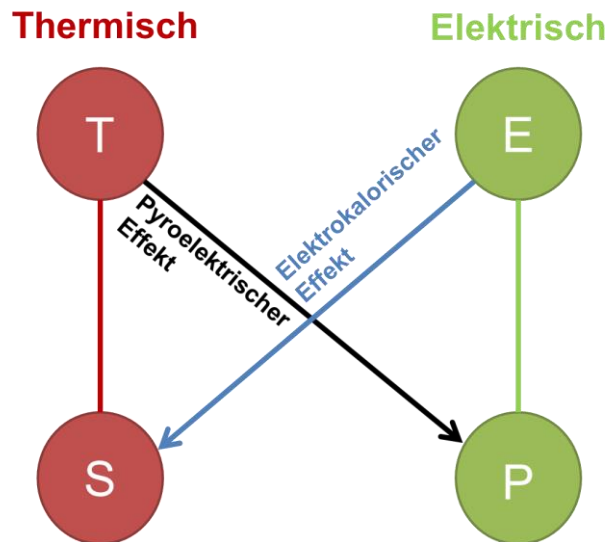


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der elektrothermalen Kopplung zwischen dem elektrokalendarischen und pyroelektrischen Effekt.

Des Weiteren kann unter adiabatischer Bedingung bei konstanter mechanischen Spannung X die Entropieänderung von der Gleichung (3.5) wie folgt geschrieben werden:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E_j} \right)_T dE_j + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT = 0 \quad (3.10)$$

Daraus folgt mit der Wärmekapazität (von der Gleichung (3.5))

$$C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \quad (3.11)$$

der Ausdruck

$$dT = - \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_E dE_j \quad (3.12)$$

und folglich

$$\Delta T_{EC} = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T(E)}{C_E(T, E)} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_E dE_j \quad (3.13),$$

wo $\Delta T_{EC} \equiv T(E_2) - T(E_1) = T_2 - T_1$ ist. Die Gleichung (3.13) ist ein Volterra Integral für die Funktion $T(E)$, welches den Temperaturverlauf in Abhängigkeit vom elektrischen Feld unter adiabatischer Bedingung beschreibt und dessen Anfangswert $T(E_1) = T_1$ beträgt. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass die Wärmekapazität theoretisch eine Abhängigkeit von der Temperatur und vom elektrischen Feld aufweist. Experimentell werden jedoch einige Vereinfachungen getroffen, um einen Wert für die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} zu bestimmen. Die Wärmekapazität wird oftmals als unab-

hängiger und konstanter Wert angenommen und wird vor dem Integral gesetzt. Anschließend werden die diskreten experimentellen Punkte der Polarisation $P(E, T)$ mit einer geeigneten Polynomfunktion gefittet, damit eine Ableitung von $P(E, T)$ nach der Temperatur T erfolgen kann. Üblicherweise werden die Punkte $P(E, T)$ vom oberen Zweig der Hysteresenschleife zur Auswertung entnommen. Von der abgeleiteten Polynomfunktion wird anschließend das Integral über das elektrische Feld gebildet. Schließlich kann die unbekannte Funktion $T(E)$ mit einer Iteration bestimmt werden, wo es in erster Linie mit dem Anfangswert $T(E_1) = T_1$ ersetzt wird und somit auch vor dem Integral geschrieben werden kann. Diese Prozedur wird auch als die „indirekte Messmethode“ zur Bestimmung des ECE genannt. Weitere Details zur indirekten Messmethode des ECE folgt im Kapitel 4.2.

So wie in Abbildung 3.2 gezeigt wird, kann die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} auch mit dem Integral der isothermen und isofelden Entropieänderung des Systems bestimmt werden. Mit den Gleichungen (3.5) und (3.9) folgt für die isotherme Entropieänderung bei konstanter mechanischen Spannung X

$$dS = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_E dE_j \quad (3.14)$$

folglich

$$\Delta S_T = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_E dE_j \quad (3.15)$$

Die isofelde Entropieänderung wird mit dem Integral $(\partial S/\partial T)_E$ mit der Gleichung (3.11) bestimmt:

$$\Delta S_E = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{C_E}{T} \right)_E dT \cong C_E(T_1) \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \cong C_E(T_1) \frac{\Delta T}{T_1} \quad (3.16),$$

mit der Bedingung, dass $\Delta T \ll T_1$ ist und die Wärmekapazität keine Singularitäten aufweist. Mit der adiabatischen Bedingung $\Delta S_E + \Delta S_T = 0$ für die EC-Temperaturänderung folgt schließlich die Gleichung:

$$\Delta T_{EC} \cong -\frac{T_1}{C_E(T_1)} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_E dE_j \quad (3.17)$$

Diese Gleichung erfolgt auch aus (3.13) falls $T(E)$ und $C(T, E)$ mit den Vereinfachungen vor dem Integral gesetzt wird. (Annahme: Wärmekapazität ist unabhängig vom E-Feld)

3.4.2 Phänomenologische Landau-Theorie

Eine weitere Theorie für das Verständnis des ECE beruht auf der Landau Theorie, die in der Arbeit von Kutnjak et. al. detailliert erläutert wurde.⁶⁵ Hierbei werden in den untersuchten EC-Materialsystemen die dipolaren Freiheitsgrade betrachtet, die in einer schwach polarisierten Umgebung eingebettet sind. Die Entropie des EC-Materialsystems kann prinzipiell als Summe von zwei Komponenten folgendermaßen definiert werden:

$$S(\mathbf{E}, T) = S_{dip}(\mathbf{E}, T) + S_{lat}(T) \quad (3.18)$$

Hier ist $S_{dip}(\mathbf{E}, T)$ der dipolare Beitrag zur Entropie und $S_{lat}(T)$ (engl.: *lattice*) der Anteil des schwach polarisierbaren Gitters (Gitterschwingung und Phononen miteinbezogen). In Ferro- und Antiferroelektrika werden die dipolaren Freiheitsgrade häufig mit individuellen molekularen Dipolmomenten oder mit Ionenverschiebungen assoziiert. Bei Relaxoren können die Freiheitsgrade als PNR's repräsentiert werden.

In adiabatischer Umgebung muss die gesamte Entropieänderung des EC-Systems im reversiblen Prozess gleich Null ergeben. Somit kann die Gleichung (3.18) wie folgt geschrieben werden:

$$\Delta S(\mathbf{E}, T) = \Delta S_{dip}(\mathbf{E}, T) + \Delta S_{lat}(T) = 0 \quad (3.19)$$

Mit der Annahme, dass $S_{lat}(T)$ unabhängig vom E-Feld ist, kann die Gleichung (3.16) folgendermaßen aufgegriffen werden:

$$\Delta S_{lat}(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{lat}(T)}{T} dT \cong C_{lat}(T_1) \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (3.20)$$

C_{lat} ist die Wärmekapazität der nicht-polaren Freiheitsgrade des Gitters. Im letzten Ausdruck wurde angenommen, dass $C_{lat}(T)$ eine leicht veränderliche Funktion zwischen dem Temperaturbereich T_1 und T_2 ist. Die Änderung des dipolaren Entropiebeitrags kann in vereinfachter Form als Differenz zwischen dem Startpunkt $S_{dip}(\mathbf{E}_1, T_1)$ und dem Endpunkt $S_{dip}(\mathbf{E}_2, T_2)$ gesehen werden.

$$\Delta S_{dip}(\mathbf{E}, T) = S_{dip}(\mathbf{E}_2, T_2) - S_{dip}(\mathbf{E}_1, T_1) \quad (3.21)$$

Wenn nun (3.20) und (3.21) in (3.19) eingesetzt werden und anschließend nach T_2 umgestellt wird, bekommt man folgende Gleichung:

$$T_2 = T_1 \exp\left[\frac{S_{dip}(\mathbf{E}_1, T_1) - S_{dip}(\mathbf{E}_2, T_2)}{C_{lat}(T_1)}\right] \quad (3.22)$$

Im Hinblick auf das dipolare Teilsystem und zur Berechnung des dipolaren Entropiebeitrags $S_{dip}(E, T)$ wird die Gleichung (2.12) für die freie Energie F wieder aufgenommen.

In Ferroelektrika gilt mit der Curie-Weiss Form (siehe Gleichung (2.19)) für den temperaturabhängigen Koeffizienten $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_0)$. Somit gilt für die dipolare Entropie:

$$S_{dip} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_E = - \frac{1}{2} \alpha_0 P^2 \quad (3.23),$$

mit $\alpha_0 = d\alpha/dT$. Mithilfe der Gleichung (3.23) kann nun für die dipolare Entropieänderung ΔS_{dip} von einem Start-Zustand A mit Polarisation P_A zu einem End-Zustand B mit Polarisation P_B folgendes geschrieben werden:

$$\Delta S_{dip} = - \frac{1}{2} \alpha_0 P_B^2 + \frac{1}{2} \alpha_0 P_A^2 \quad (3.24)$$

Wenn nun angenommen wird, dass die EC-Temperaturänderung ($\Delta T_{EC} = T_2 - T_1$) viel kleiner ist als T_1 und T_2 , kann man $T_1 = T$ und $T_2 = T + \Delta T_{EC}$ schreiben und den Exponenten von der Gleichung (3.22) als Linearfunktion betrachten. Man erhält somit für die EC-Temperaturänderung für $E_2 = E$ und $E_1 = 0$:

$$\Delta T_{EC} = \frac{T}{2C_{lat}(T)} [\alpha_0(T + \Delta T_{EC}) P_B^2(E, T + \Delta T_{EC}) - \alpha_0(T) P_A^2(0, T)] \quad (3.25)$$

Für die Polarisation gilt mit der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts $(\partial F / \partial P)_T = 0$ die Gleichung (2.13), die nochmal hier aufgegriffen wird:

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - E = 0 \quad (3.26)$$

Gleichung (3.26) kann gelöst werden, indem für die Polarisation $P(E, T)$ stabile Minima der freien Energie und somit der reale Gleichgewichtszustand des Systems angenommen wird. Die Lösung kann mithilfe der numerischen Mathematik und Anwendung einiger Fallbeispiele erfolgen. Somit können beispielhaft für FE-Systeme mit Phasenübergang erster bzw. zweiter Ordnung die Koeffizienten mithilfe der Herleitung vom Kapitel 2.2.2 und experimentellen Daten für die spontane Polarisation und dielektrische Permittivität bestimmt werden. Anschließend werden die Koeffizienten in den Gleichungen (3.24) und (3.25) eingesetzt, um die dipolare Entropieänderung ΔS_{dip} und die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} zu ermitteln.

3.5 Thermodynamische Kühlzyklen

Im Hinblick auf eine Kühlanwendung auf Festkörper-Basis müssen neben der Effizienz des kalorischen Materials und Antreiben des externen Stimulus weitere Faktoren wie das Austauschsystem mit dem Wärme- bzw. Kühl-Reservoir und der allgemeine Mechanismus des Wärmetransports berücksichtigt werden.⁹⁷ Der Wärmeaustausch des aktiven kalorischen Materials mit der Umgebung und somit die grundlegende Funktionsweise können mit diversen Kühlzyklen realisiert werden. Abbildung 3.7 zeigt drei typische thermodynamische Kühlzyklen in Abhängigkeit der Entropie S und der Temperatur T : Carnot-, Brayton- und Ericsson-Zyklen.⁹⁸ Der Carnot-Zyklus besteht aus zwei adiabatischen ($1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$) und aus zwei isothermen Vorgängen ($2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$). Hierbei finden die adiabatischen Vorgänge ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, wohingegen die isothermen Schritte mit Wärmeaustausch erfolgen (Kontakt mit einer Wärmesenke bei $2 \rightarrow 3$ und Kontakt mit einer Wärmequelle bei $4 \rightarrow 1$). Reine Carnot-typ Kühlanlagen (z.B. auf Basis der Magnetokalorik) sind nicht regenerativ und werden üblicherweise im Niedrigtemperaturbereich (< 10 K) eingesetzt.⁹⁹

Bei höherer Temperatur nimmt der Anteil der Gitter-Entropie im Festkörper zu. In diesen Temperaturbereichen können die Brayton- und Ericsson-Zyklen zum Einsatz kommen. Der Brayton-Zyklus besteht aus zwei adiabatischen ($1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$ mit dem Anlegen und Entfernen des E-Felds) und aus zwei isofelden Vorgängen ($2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$), welches bereits im Kapitel 3.1 anhand der Abbildung 3.3 („ECE-Kühlkreislauf“) näher beschrieben wurde. Der Ericsson-Zyklus unterscheidet sich vom Brayton-Zyklus, indem das E-Feld unter isothermer Bedingung angelegt und später entfernt wird. In beiden Zyklen finden isofelde Prozesse statt, indem Wärmeregeneration notwendig ist, um die Temperaturspanne ΔT der Kühlanwendung zu vergrößern. Solche „indirekte Wärmeaustauscher“ werden in kalorischen Prototypen eingesetzt. Weitere Details zu kalorischen Prototypen werden im Kapitel 3.9 erläutert.

Im folgenden Abschnitt wird beispielhaft mit der Beschreibung des Carnot-Zyklus die Effizienz des Kühlkreislaufs, namens COP („*coefficient of performance*“), hergeleitet.

Im Carnot-Zyklus erfährt das Material mit Anlegen eines E-Felds vom Punkt A nach B unter adiabatischer und isolierter Bedingung ($\Delta S = 0$) eine Temperaturerhöhung ($T_0 + \Delta T$). Von B nach C wird das EC-Material mit einem Reservoir (Wärmesenke) thermisch kontaktiert, welches die Temperatur T_h ($T_h < T_0 + \Delta T$) besitzt. Hierbei wird das E-Feld variiert, sodass die isotherme Bedingung eingehalten wird. Die Wärme Q_h wird dabei vom EC-Material zum Reservoir übertragen, welches proportional zur Entropieänderung ΔS_h ist:

$$Q_h = T_h \cdot \Delta S_h \quad (3.27)$$

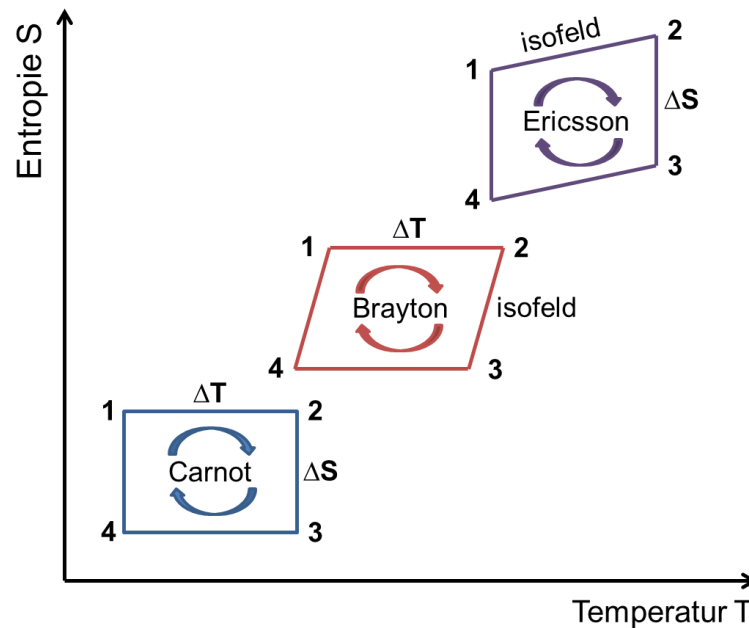


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung der Carnot-, Brayton- und Ericsson Zyklen im Entropie-Temperatur (S-T) Diagramm

Vom Punkt C nach D wird das EC-Material nochmals von der Umgebung isoliert und ist somit in adiabatischer Bedingung ($\Delta S = 0$), welches mit Verkleinerung des E-Felds zur Abkühlung des Materials führt ($T_0 - \Delta T$). Von D nach A wird das EC-Material anschließend mit einem zweiten Reservoir (Wärmequelle) thermisch kontaktiert und das E-Feld kontrolliert auf null gefahren (isotherme Bedingung), wobei von diesem Reservoir die Wärme Q_c absorbiert wird:

$$Q_c = T_c \cdot \Delta S_c \quad (3.28)$$

Die benötigte elektrische Arbeit W kann nun aus der Differenz der Wärmeabgabe und Wärmeaufnahme berechnet werden:

$$W_{ideal} = Q_h - Q_c = T_h \Delta S_h - T_c \Delta S_c \quad (3.29)$$

Diese Gleichung gilt im Falle eines idealen reversiblen Zyklus, wohingegen in realen Kühlzyklen durch irreversible Prozesse weitere Entropiebeiträge (S_{gen}) generiert werden können⁴, sodass folgt:

$$S_{gen} + \Delta S_c = \Delta S_h \quad (3.30)$$

Somit wird die Gleichung (3.29) wie folgt umgeschrieben:

$$W_{real} = (T_h - T_c) \Delta S_c + T_h S_{gen} \quad (3.31)$$

Irreversible Vorgänge können durch Hysterese-Eigenschaften des EC Materials oder durch Wärmeverluste beim Wärmetransport-Prozess (durch Regeneratoren¹⁰⁰ oder thermische Schalter¹⁰¹) auftreten. Die Irreversibilität des Systems kann wiederum die

Effizienz des Kühlzyklus negativ beeinflussen. Die Effizienz eines solchen Kühlkreislaufs und die Bewertung der Effizienz wird als COP bezeichnet, das die Relation zwischen der Wärmeabsorption Q_c und der elektrischen Arbeit W_{real} aufzeigt:

$$COP = \frac{Q_c}{W_{real}} \quad (3.32)$$

Für einen idealen Carnot-Zyklus gilt:

$$COP_{carnot} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (3.33)$$

Der Wirkungsgrad einer realen Kühlanwendung kann in Relation zum idealen Carnot-Zyklus folgendermaßen definiert werden:

$$\eta = \frac{COP}{COP_{carnot}} = \frac{1}{1 + \frac{T_h S_{gen}}{\Delta S_c (T_h - T_c)}} \quad (3.34)$$

In der obigen Gleichung ist erkennbar, dass die Effizienz des EC-Kühlkreislaufs erhöht und dem idealen Carnot-Zyklus angenähert werden kann, indem S_{gen} kleiner wird (weniger Verluste durch Irreversibilität) und das Produkt $\Delta S_c (T_h - T_c)$ größer wird.

Dieses Produkt wird auch als Kühlkapazität RC („refrigerant capacity“) bezeichnet, welches als Vergleichsgröße zwischen kalorischen Materialien oftmals verwendet wird^{102,103}:

$$RC = \Delta S \cdot (T_h - T_c) \quad (3.35),$$

mit $\Delta S = \Delta S_c = \Delta S_h$. Die Wichtigkeit der isothermen EC-Entropieänderung ΔS und der EC-Temperaturänderung für die Kühlanwendung werden mit der obigen Gleichung nochmal deutlich.

Beim Vergleich der Kühl-Effizienz liegt die EC-Kühltechnologie mit einem potentiellen COP-Wert von ca. 7-10 in derselben Größenordnung wie die MC-Kühltechnologie und mit einem Faktor 2-3 höher als konventionelle Kompressor-Kühltechnologie, deren COP zwischen 3-4 liegt. Das COP von thermoelektrischen Kühlanwendungen liegt aufgrund der kleinen Energiedichte (Joulesche Wärme des thermoelektrischen Materials) mit einem COP-Wert von ca. 0,3 mehr als eine Größenordnung niedriger als bei der EC-Kühltechnologie.⁶⁵ Nicht destotrotz konnte sich die thermoelektrische Kühltechnologie in Nischenanwendungen durchsetzen und kommt z.B. als Wein-Kühler oder als Mikrochip-Kühler (portable Kühlboxen, CCD Chip-Kühler) zum Einsatz.

3.6 Elektrokalische Materialien

Wie im Kapitel 3.4 beschrieben wurde, ist bei der Entwicklung und Suche nach erfolgsversprechenden elektrokalischen Materialien die Korrelation des ECE mit der Entropie- und Polarisationsänderung beim angelegten E-Feld sehr wichtig.

Für einen großen ECE muss in Dielektrika mit einem externen E-Feld eine große Entropieänderung ΔS , was mit großer Polarisationsänderung ΔP zusammenhängt, induziert werden können. Bei FE-Phasenübergängen (erster oder zweiter Ordnung) finden strukturelle Symmetrieänderungen mit großen Entropie- und Polarisationsänderungen statt, sodass in der Nähe der Phasenübergänge große ECE's zu erwarten sind. Demnach werden FE-Materialien als wesentliche Kandidaten für EC-Kühlanwendungen angesehen. Antiferroelektrika sind für die Elektrokalisik ebenfalls interessant, wobei insbesondere der Durchbruch für den ECE mit der Messung eines antiferroelektrischen Dünnsfilms erlangt wurde.⁶ Darüber hinaus kandidieren Relaxoren mit deren diffusen Phasenübergängen und der Existenz der PNR's für das Erreichen von großen Entropieänderungen und hohen EC-Werten.

Generell können EC-Materialien in vier Gruppen eingeteilt werden⁹⁷:

- 1.) Einkristalle
- 2.) Keramiken (Bulk Proben: dicker als 100 μm ; Dickfilme: dicker als 1 μm ; Vielschichtkondensatoren (MLC))
- 3.) Dünnsfilme (dünner als 1 μm)
- 4.) Polymere (Dick- und Dünnsfilme)

Eine hohe Anzahl an verschiedenen EC-Materialien wurde bisher wissenschaftlich erforscht. Neben bleihaltigen Materialsystemen wurden zahlreiche umweltfreundliche, bleifreie Materialien untersucht, womit die Bedingung des EU-Beschlusses vom Jahre 2011 zur Minimierung des Bleigehaltes in Materialien erfüllt wird. Außerdem wurden im Hinblick auf zukünftige, mögliche Anwendungsbereiche EC-Materialsysteme untersucht, die Phasenübergänge in der Umgebung der Raumtemperatur besitzen und somit EC-Maxima nahe der Raumtemperatur aufweisen. Die Tabellen 3.2 – 3.6 zeigen dabei die gemessenen EC-Temperaturänderungen in unterschiedlichen Materialbauformen. Es wird in den Tabellen als Vergleich der EC-Materialien das Verhältnis des EC-Temperaturunterschieds mit dem E-Feld $\Delta T_{\text{EC}}/\Delta E$ gezeigt (auch elektrokalischer Koeffizient oder „*electrocaloric strength*“ genannt). Da dieses Verhältnis $\Delta T/\Delta E$ in bestimmten Temperaturbereichen Nichtlinearitäten aufweist¹⁰⁴, können damit die EC-Materialien im ersten Hinblick nur grob verglichen werden. Außerdem werden in den Tabellen angegeben welche Methoden für die jeweiligen Messungen der EC-Eigenschaften eingesetzt wurden. Es ist in den Tabellen sichtbar, dass eine hohe Anzahl der EC-Experimente mit der indirekten Messmethode (Bestimmung der elektrischen

Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur) bestimmt wurde, wobei Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit bestand. Tatsächlich wurde in der Literatur gezeigt, dass indirekte Messmethoden nicht in allen Materialsystemen anwendbar sind und somit direkte Messmethoden für die exakte Bestimmung des ECE notwendig sind. Auf die einzelnen Messmethoden wird im Kapitel 4 näher eingegangen.

Tabelle 3.2 Publierte EC Charakteristika von Bulk Keramiken und Einkristallen.

Abkürzungen: (R) symbolisiert das Relaxor-Verhalten des Systems; ΔT -Werte mit negativem Vorzeichen zeigen den negativen ECE; (AFE-FE) symbolisiert den gemessenen ECE beim antiferroelektrischen zum ferroelektrischen Phasenübergang; DTR: „*Direct temperature reading*“ mit direktem Kontakt an die Probe durch einen Temperatursensor, Messung durch IR-Kamera oder durch Scanning thermal microscopy; DSC: Direkte ECE-Messung mit modifiziertem „*differential scanning calorimeter*“; AC: Direkte ECE-Messung mit (quasi-) adiabatischem Kalorimeter; IM: Indirekte ECE-Messung;

Material	Form	T [°C]	ΔT [°C] / [K]	ΔE [MV/m]	$\Delta T/\Delta E$ [10 ⁻⁶ m K/V]	Messmethode	Ref.
Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃	Bulk	25	0,45	1,33	0,34	DTR	105
Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO₃	Bulk	25	1	2,4	0,42	DSC	106
Ba_{0.8}Ca_{0.2}Zr_{0.04}Ti_{0.96}O₃	Bulk	113	0,27	0,8	0,34	IM	107
Ba_{0.94}Ca_{0.06}Ti_{0.875}Sn_{0.125}O₃	Bulk	25	0,63	2	0,32	IM	108
BaHf_{0.11}Ti_{0.89}O₃	Bulk	70	0,35	1	0,35	DSC	109
BaSn_{0.11}Ti_{0.89}O₃ (BSnT-11)	Bulk	44	0,63	2	0,315	DSC	Diese Arbeit
BaTi_{0.895}Sn_{0.105}O₃	Bulk	28	0,61	2	0,31	IM	110
BTO	Bulk	118	0,4	0,75	0,53	DTR	86
BTO	Einkristall	129	0,9	1,2	0,75	DTR	93
BTO	Bulk	124	0,76	2	0,38	DSC	Diese Arbeit
BTO	[001] _c - Einkristall	132	1,25	1	1,25	AC	Diese Arbeit – Madhura et. al. submitted
BTO (O→T Phasenübergang)	Bulk	25	0,42	2	0,21	DSC	Diese Arbeit
BTO (O→T Phasenübergang)	[001] _c - Einkristall	11,4	-0,06	1	0,06	AC	Diese Arbeit – Madhura et. al. submitted
0.45Ba_{0.2}Ti_{0.8}O₃- 0.55Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ (BTO-55BCT)	Einkristall	131	0,46	1,21	0,38	IM	111

0.65Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃- 0.35(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ (BZT-35BCT)	Bulk	65	0,33	2	0,165	DSC	Diese Arbeit - 112
BZT-12	Bulk	80	0,54	2	0,27	DSC	Diese Arbeit - 113
BZT-12	Bulk	81	0,50	2	0,25	AC	Diese Arbeit
BZT-20	Bulk	33	0,34	2	0,17	DSC	Diese Arbeit - 113
BZT-20	Bulk	40	0,30	2	0,15	AC	Diese Arbeit
BZT-32BCT	Bulk	64	0,32	2	0,16	DSC	Diese Arbeit - 104
BZT-45BCT mit 1mol% Fe- Dotierung	Bulk	30	0,29	2	0,145	DSC	Diese Arbeit
CdTiO₃	Bulk	-213	0,02	1,1	0,018	AC	85
K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ (KNN-STO) (R)	Bulk	87	0,5	8	0,063	DTR	114
KH₂PO₄	Bulk	250	1	1	1	DSC	115
KTaO₃	Einkristall	-260	0,25	1,56	0,16	DTR	116
Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃	Bulk	140	-0,34	5	0,07	IM	92
0.75(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃- 0.25SrTiO₃ (NBT-25ST)	Bulk	102	0,42	4	0,105	DTR	117
0.7Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.3BaTiO₃ (NBT-30BT)	Bulk	150	-2,1	5	0,42	IM	118
0.82(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃- 0.18(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (NBT-18KBT)	Bulk	160	0,73	2,2	0,33	DSC	119
0.94(Na_{0.5}Ba_{0.5})TiO₃- 0.06BaTiO₃	Bulk	135	1,5	5	0,3	DSC	120
0.94(Na_{0.5}Ba_{0.5})TiO₃- 0.06BaTiO₃ mit 0,5wt% La- dotiert	Bulk	64	2,61	5	0,52	IM	121
0.94(Na_{0.5}Ba_{0.5})TiO₃- 0.06KNbO₃	Bulk	122	1,5	7	0,21	DSC	122
0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.06KNbO₃	Bulk	76	1,73	6,92	0,25	IM	123
(NH₂CH₂COOH)₃ · H₂SeO₄	Einkristall	22	0,18	0,15	1,20	AC	124
(NH₄)₂SO₄	Einkristall	-50	4,5	40	0,113	IM	125

(Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O₃	Bulk	170	2,6	3	0,87	DTR	126
(Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O₃	Bulk	150	2,2	2	1,10	IM	127
Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O₃ (AFE-FE)	Bulk	48	1	3	0,33	IM	87
0.71(PbZrO₃)-0.29(BaTiO₃) (PZ-29BTO)	Bulk	25	0,15	2	0,08	IM + DTR	87
Pb_{0,98}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})O₃	Bulk	161	2,5	3	0,83	IM	126
Pb_{0,98}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})O₃	Bulk	163	2,6	2,5	1,04	AC	128
PbZr_{0,95}Ti_{0,05}O₃ (PZT-5)	Bulk	25	0,15	3	0,05	DTR	129
PMN	Bulk	178	2,6	9	0,29	DTR	130
PMN-10PT (R)	Bulk	28	1,25	1,5	0,86	DTR	131
PMN-10PT (R)	[111] _c - Einkristall	55	1	4	0,25	IM	132
PMN-15PT (R)	Bulk	18	1,71	1,6	1,07	DTR	133
PMN-20PT (R)	Einkristall	141	0,74	1,5	0,49	DTR	105
PMN-25PT (R)	Bulk	34	0,4	1,5	0,27	DTR	131
PMN-25PT (R)	Bulk	120	0,49	1,35	0,36	DSC	134
PMN-25PT(R)	[111] _c - Einkristall	100	0,78	1	0,78	DSC	135
PMN-28PT (R)	[111] _c - Einkristall	130	2,7	1,2	2,25	IM	136
PMN-8PT (R)	Bulk	30	0,58	2	0,29	DSC	Diese Arbeit - 137
PMN-8PT (R)	Bulk	23	1,35	1,5	0,90	DTR	131
PMN-8PT mit 3mol% Li- dotiert	Bulk	40	0,54	2	0,27	DSC	Diese Arbeit - 137
PbSc_{0,5}Nb_{0,5}O₃ (PSN)	Bulk	97	0,9	2	0,45	DTR	138
0.95Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O₃- 0.05Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O₃ (PST-5PSN)	Bulk	-2	1,2	2,5	0,48	AC	139
PST-20PSN	Bulk	0	1,25	2,5	0,50	AC	139
Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O₃ (PST)	Bulk	2	1,7	2,5	0,68	AC	139
PZN-80PT	Einkristall	180	0,25	1,2	0,21	AC	140
Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆ mit 0,14% Ce-Dotierung (Ce:SBN-61)	Einkristall	100	1,1	2,8	0,39	DSC	141

Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb₂O₆ (SBN-75)	Einkristall	90	0,42	1	0,42	DSC	142
SrTiO₃ (ST)	Bulk	-256	0,06	0,8	0,018	AC	85
SrTiO₃ (ST)	Bulk	-261	0,3	1,99	0,15	DTR	143

Unter allen EC-Materialien treten am meisten die zwei bekannten Systeme PMN-PT und BaTiO₃ auf, die hervorragende FE-Eigenschaften besitzen. Die anderen Systeme sind in den meisten Fällen Dotierungen von diesen beiden Systemen, um erstens die Phasenübergänge der Systeme modifizieren zu können und zweitens die EC-Eigenschaften möglichst verbessern zu können. So konnte beispielsweise im PMN-28PT Einkristall eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 2,7$ K mit einem elektrischen Feld von $\Delta E = 0,9$ MV/m bei 130°C indirekt gemessen werden.¹³⁶ Zusätzlich wird in der vorliegenden Arbeit im bleifreien 11% Sn-dotierten BSnT-Bulk-System in der Nähe der Raumtemperatur eine EC- Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 0,63$ K ($\Delta E = 0,9$ MV/m) gezeigt.

Im Vergleich der EC Materialklassen wird jedoch ersichtlich, dass generell bei Dick- und Dünnschichten und in Polymeren mit kleinerer Spannung U und höherer Durchschlagsfestigkeit als bei Bulk-Systemen höhere elektrische Felder ($E = \frac{U}{d}$) angelegt und somit höhere EC-Entropie- und Temperaturänderungen erreicht werden können. In dem AFE Pb_{0,97}La_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,18}Ti_{0,07})O₃ System (Dickfilm) konnte mit E-Feld induzierten AFE-FE Phasenübergang eine sehr hohe EC- Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 53,8$ K ($\Delta E = 90$ MV/m) indirekt gemessen werden.¹⁴⁴ Diese Arbeit von Zhao et al. ist jedoch höchst strittig, weil sie kein EC-Peak aufzeigen können, sondern das ECE-Maximum direkt bei der gemessenen Anfangstemperatur ($T = 5$ °C) erhalten haben. Die Messung muss in diesem System zumindest reproduziert und das EC-Verhalten bei niedrigeren Temperaturen als 5°C gezeigt werden.

Tabelle 3.3 Publierte EC Charakteristika von Dickfilmen

Abkürzungen: (R) symbolisiert das Relaxor-Verhalten des Systems; ΔT -Werte mit negativem Vorzeichen zeigen den negativen ECE; (AFE-FE) symbolisiert den gemessenen ECE beim antiferroelektrischen zum ferroelektrischen Phasenübergang; DTR: „Direct temperature reading“ mit direktem Kontakt an die Probe durch einen Temperatursensor, Messung durch IR-Kamera oder durch Scanning thermal microscopy; DSC: Direkte ECE-Messung mit modifiziertem „differential scanning calorimeter“; AC: Direkte ECE-Messung mit (quasi-) adiabatischem Kalorimeter; IM: Indirekte ECE-Messung;

Material	T [°C]	ΔT [°C] / [K]	ΔE [MV/m]	$ \Delta T/\Delta E $ [10 ⁻⁶ m K/V]	Messmethode	Ref.
Ba_{0.65}Sr_{0.35}Ti_{0.997}Mn_{0.003}O₃	20	3,1	13	0,24	DSC	145
BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ (BZT-20)	40	7	20	0,35	DSC	146
BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ (BZT-20)	39	4,5	14,5	0,31	DSC	147
Pb_{0.95}Ba_{0.05}La_{0.10}Zr_{0.90}Ti_{0.10}O₃ (AFE-FE)	20	18,1	70	0,26	IM	148
Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.75}Sn_{0.18}Ti_{0.07})O₃ (AFE-FE)	5	53,8	90	0,60	IM	144
PMN-10PT (R)	117	2,6	10	0,26	DTR	149
PMN-30PT (R)	160	2,8	9	0,31	DTR	150
(Pb_{0.92}La_{0.08}) (Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃	110	2,2	8,8	0,25	DTR	150
PMN	70	2,6	9	0,29	DTR	130

In Dünnschichten wurden ebenfalls in zahlreichen Systemen zweistellige EC-Temperaturunterschiede gemessen. Die Arbeit von Mischenko et. al., die im Jahre 2006 der EC-Community einen riesigen Anstoß gab, wurde ebenfalls in einem Dünnschicht gemessen (PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃-System mit $\Delta T = 12$ K und $\Delta E = 48$ MV/m).⁶ Dünnschichten sind aufgrund des schnellen thermischen Austauschs mit der Umgebung auf direkter Weise schwierig zu messen. Daher wurden etliche EC-Messungen in der Literatur mit der indirekten Methode abgeschätzt. Direkte EC-Messung wurde zum Beispiel im Relaxor-System Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃ durchgeführt, wo in der Nähe der Raumtemperatur bisher das höchste EC-Maximum für Dünnschichten von $\Delta T = 45$ K mit elektrischem Feld von 59,8 MV/m gemessen wurde.¹⁵¹ Aufgrund der Schwierigkeiten den ECE in Dünnschichten experimentell zu bestimmen, haben sich zahlreiche Autoren dazu entschlossen Dünnschichten mit theoretischen Berechnungen zu untersuchen. So wurden der Einfluss des Substrats und Film-Parameter, wie z.B. Dicke des Films,¹⁵² Film-Orientierung,¹⁵³ mechanische Begrenzungen (Misfit,¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ Spannung und Festigkeit^{157,158}) und thermische Belastung der Filme¹⁵⁹ mit theoretischen Arbeiten sehr gut ausgearbeitet.

Tabelle 3.4 Publierte EC Charakteristika von Dünnschichten

Abkürzungen: (R) symbolisiert das Relaxor-Verhalten des Systems; ΔT -Werte mit negativem Vorzeichen zeigen den negativen ECE; (AFE-FE) symbolisiert den gemessenen ECE beim antiferroelektrischen zum ferroelektrischen Phasenübergang; DTR: „*Direct temperature reading*“ mit direktem Kontakt an die Probe durch einen Temperatursensor, Messung durch IR-Kamera oder durch Scanning thermal microscopy; DSC: Direkte ECE-Messung mit modifiziertem „*differential scanning calorimeter*“; AC: Direkte ECE-Messung mit (quasi-) adiabatischem Kalorimeter; IM: Indirekte ECE-Messung;

Material	Dicke des Films [nm]	T [°C]	ΔT [°C] / [K]	ΔE [MV/m]	$ \Delta T/\Delta E $ [10^{-6} m K/V]	Messmethode	Ref.
$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST-20)	300	43	9,1	100	0,091	IM	160
BST-30/BST-20/BST-10 kompositionell abgeschieden	300 pro Schicht	17	3,2	35	0,091	IM	161
$\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$	k.A.	25	13,4	326	0,033	IM	162
$\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	9,2	175	-10,8	326	0,033	IM	163
$(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3) - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [(PMN-PNN)-30PZT]	500	237,5	3,6	50	0,072	IM	164
$(\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,08})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$	450	45	40	125	0,32	DTR	165
$\text{Pb}_{0,82}\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{0,90}\text{Ti}_{0,10})\text{O}_3$ (AFE)	1000	23	25,1	70	0,36	IM	166
$\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{ZrO}_3$ (R)	320	17	45	59,8	0,75	DSC	151
$\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ bilayer	k.A.	125	24,8	56,6	0,438	IM	167
PbZrO_3	700	235	11,4	40	0,29	IM	168
$\text{PbZrO}_3 - 4$ mol% Eu-dotiert (AFE-FE)	550	130	-6,62	70,9	0,093	IM	169
PbZrTiO_3	350	222	12	48	0,25	IM	6
PMN-10PT (R)	260	60	5	96	0,05	IM	170
PMN-15PT (R)	500	-20	4	40	0,10	IM	171
PMN-35PT (R)	240	140	31	74,7	0,41	IM	172
PMN-7PT (R)	210	25	9	72	0,13	IM	173
PST	200	70	-6,9	77,4	0,09	IM	103
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	200	288	4,93	60	0,08	IM	174

Polymer-Dünnschichten bieten offensichtlich mit Standhaltung der hohen elektrischen Felder die größten EC-Werte an. So wurde im PVDF-TrFE Copolymer (65/35 mol%) eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 28$ K mit einem sehr hohen E-Feld von $\Delta E = 180$ MV/m auf direktem Weg mit DSC gemessen.¹⁷⁵

Der Wert des „kritischen“ E-Felds (dielektrische Durchschlagsfestigkeit des Materials) hängt stark von der Probendicke, von der Materialzusammensetzung (es muss homogen wie möglich sein), vom Kontakt zwischen der Probenoberfläche und der Elektroden und von möglichen Verunreinigungen (Defekte) im Material ab.¹⁷⁶ Bei Polymeren ist die Bestimmung der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit nicht trivial, sodass die Gefahr besteht, dass das angelegte E-Feld zur Bestimmung des ECE höher sein kann als die dielektrische Durchschlagsfestigkeit der Probe. Dadurch könnte sich ein Kriechweg auf der Oberfläche bilden oder partielle Entladungen in internen Hohlräumen auftreten (Veränderung der elektrischen Feldverteilung).¹⁷⁷ Dies würde schließlich zur Degradation des dielektrischen Materials führen.

Neben reinen PVDF-TrFE Copolymer und PVDF-TrFE-CFE Terpolymer-Systemen wurden in den letzten Jahren Systeme mit Einbettung der anorganischen ferroelektrischen Nano-Keramiken in organische Polymer-Matrizen untersucht. Diese eingesetzten Nano-Keramiken (deren Partikelgrößen im Nanometer-Bereich liegen) werden auch als „Nanofüller“ bezeichnet. Es werden hauptsächlich organische und anorganische Zusammensetzungen untersucht, deren Phasenübergangstemperaturen nah beieinander liegen, um höhere Entropieänderungen in der Nähe des zusammengesetzten Phasenübergangs zu erzielen und somit höhere EC-Werte zu erhalten. Tatsächlich konnten Systeme auf Polymer Basis gefunden werden, die im Vergleich zu anderen EC-Materialien sehr hohe EC-Temperaturänderungen aufzeigen. Mit Einbettung des PMN-PT Systems (37,5 mol%) in die P(VDF-TrFE-CFE) (59.4/33.4/7.2 mol%) - Terpolymer Matrix konnte eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 25$ K ($\Delta E = 150$ MV/m) direkt gemessen werden.⁹⁴ Auch bleifreie anorganische Zusammensetzungen wie $Ba_{0.33}Sr_{0.67}TiO_3$ (BST-67) zeigen vielversprechende Resultate. So wurde mit der Einbettung der 12,5 mol% - BST-67-Nanowires (NW) in die P(VDF-TrFE-CFE) (62.3/29.9/7.8 mol%) - Terpolymer Matrix eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 22,5$ K ($\Delta E = 100$ MV/m) direkt gemessen, wobei auch das höchste $\Delta T_{EC}/\Delta E$ Verhältnis von $0,225 \cdot 10^{-6}$ mK/V unter den Polymer-Systemen gezeigt wurde.¹⁷⁸ In dieser Arbeit konnte der ECE vergrößert werden indem die Morphologie der keramischen Nanofüller optimiert wurde. Es wurden verschiedene Nanofüller in Form von Nanopartikel, Nanocubes, Nanorods und Nanowires untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass keramische Nanowires die beste Morphologie zeigen und den höchsten ECE aufweisen.¹⁷⁸ Der Nachteil der Einbettung von anorganischen Systemen liegt darin, dass dadurch die hohe dielektrische Durchschlagsfestigkeit der reinen Polymer-Matrix verringert wird. Aus diesem Grund wurde in der wissenschaftlichen Arbeit von Zhang et. al. zusätzlich zu

dem anorganischen BST-67 Nanofüller als elektrischer Isolator Boron-Nitrid-Nanosheets (BNN) in der Polymer Matrix eingesetzt, wodurch die dielektrische Durchschlagsfestigkeit signifikant erhöht werden konnte.¹⁷⁹ Schließlich konnte mit einem elektrischen Feld von $\Delta E = 250 \text{ MV/m}$ eine überdimensionale EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{\text{EC}} = 50,5 \text{ K}$ in der Nähe der Raumtemperatur gemessen werden.¹⁷⁹ Dies ist bis dahin der höchste gemessene EC-Wert unter allen EC-Materialien.

Eine weitere interessante Materialklasse für den ECE vertreten die Vielschichtkondensatoren (MLC). MLC's bestehen aus mehreren gestapelten, einseitig metallisierten Keramik-Dickfilmen (10-100 μm dick), die mit Außenkontakten versehen werden (siehe Abbildung 3.8). Dadurch besitzen MLC-Strukturen für die Implementierung in elektrokalendarische Kühlanwendungen eine vielversprechende Anordnung, wodurch die Vorteile der Bulk-Keramiken und Dünn-/Dickfilmen kombiniert werden können, indem hohe Wärme- bzw. Kühlkapazitäten und hohe E-Felder mit kleiner Spannung erzielt werden können. Das Potential und Vorteil der MLC-Struktur für den ECE wurden von Kar-Narayan und Mathur sehr detailliert ausgearbeitet. In deren Arbeit haben sie thermische Modellierung für verschiedene EC-Materialien (wie PVDF-Basis, PZT und BTO) als MLC-Struktur durchgeführt, um höheren ECE zu erzielen.^{184,185} Außerdem haben die beiden Wissenschaftler vorgeschlagen die Struktur des MLC zu optimieren indem Elektroden mit höherer Wärmeleitfähigkeit und dünnere EC-Schichten verwendet werden. Dabei hat Bai et. al. mit dünnen BTO Schichten (1,4 μm Dicke und 180 Schichten) eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{\text{EC}} = 1,8 \text{ K}$ mit einem E-Feld von 17,6 MV/m gemessen und somit höhere EC-Werte erreicht als Kar-Narayan und Mathur.¹⁸⁶ Tabelle 3.6 zeigt in Übersicht die gemessenen EC Eigenschaften für MLC Systeme. Neben dem BTO wurde der ECE in etlichen bleihaltigen MLC Strukturen untersucht. Die Idee mit der MLC-Struktur ist allerdings nicht neu. So hat Lawless und Clark bereits im Jahre 1987 den ECE im $(\text{Cd}_{0,83}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -MLC System gemessen, wo hingegen der Phasenübergang des Systems und somit das ECE-Maximum im Kryogen-Bereich liegt.¹⁸⁷

In MLC-Strukturen wurde bis heute die höchste EC-Temperaturänderung mit $\Delta T_{\text{EC}} = 3,5 \text{ K}$ ($\Delta E = 13,5 \text{ MV/m}$) von Shebanovs et. al. im $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ basierten Material gemessen. Dabei haben sie MLC-Strukturen mit 16 inneren Schichten und jeweils mit einer Schichtdicke von ca. 70 μm hergestellt.⁸⁹ Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden ebenfalls MLC-Systeme basierend auf PMN-8PT direkt gemessen. Dabei wurden diese Messergebnisse mit anderen direkten Messapparaturen verglichen, die sich in der EC-Community etabliert haben und als zuverlässig angesehen werden. Mit dem PMN-8PT MLC-System wurde hier eine maximale EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{\text{EC}} = 2,7 \text{ K}$ mit einem angelegten E-Feld von 16 MV/m gemessen.

Tabelle 3.5 Publierte EC Charakteristika von Polymer-Systemen

Abkürzungen: (R) symbolisiert das Relaxor-Verhalten des Systems; ΔT -Werte mit negativem Vorzeichen zeigen den negativen ECE; (AFE-FE) symbolisiert den gemessenen ECE beim antiferroelektrischen zum ferroelektrischen Phasenübergang; DTR: „*Direct temperature reading*“ mit direktem Kontakt an die Probe durch einen Temperatursensor, Messung durch IR-Kamera oder durch Scanning thermal microscopy; DSC: Direkte ECE-Messung mit modifiziertem „*differential scanning calorimeter*“; AC: Direkte ECE-Messung mit (quasi-) adiabatischem Kalorimeter; IM: Indirekte ECE-Messung;

Material	Dicke des Films [μm]	T [$^{\circ}\text{C}$]	ΔT [$^{\circ}\text{C}$] / [K]	ΔE [MV/m]	$\Delta T/\Delta E$ [10^{-6}m K/V]	Messmethode	Ref.
P(VDF-TrFE) (55/45)	4-7	67	12	120	0,10	DTR	180
P(VDF-TrFE) (55/45)	0,4-2	80	12,6	209	0,06	IM	151
P(VDF-TrFE) (65/35)	k.A.	50	28	180	0,16	DSC	175
P(VDF-TrFE) (68/32)	0,4-6	70	2	50	0,05	DTR	130
P(VDF-TrFE) (68/32) (bestrahlt)	10-15	33	20	160	0,125	DTR	165
P(VDF-TrFE) (70/30)	0,09	117	21	300	0,07	IM	181
P(VDF-TrFE-CFE) (56.2/36.3/7.6)	0,09	77	22	350	0,063	DSC	181
P(VDF-TrFE-CFE) (59.2/33.6/7.2)	7	30	15	150	0,10	DTR	182
P(VDF-TrFE-CFE) (59.2/33.6/7.2)	0,4	55	12	307	0,04	IM	90
P(VDF-TrFE-CFE) (59.4/33.4/7.2) - 37.5PMN-PT	7-15	35	25	150	0,17	DTR	94
P(VDF-TrFE-CFE) (62.3/29.9/7.8) -12.5(BST-67-NW)	k.A.	25	22,5	100	0,225	DTR	178
P(VDF-TrFE-CFE) (62.3/29.9/7.8) -10(BST-67)	6	40	9,4	75	0,12	DTR	179
P(VDF-TrFE-CFE) (62.3/29.9/7.8)-9BNN-6(BST-67)	6	40	50,5	250	0,202	DTR	179
P(VDF-TrFE-CFE) (62.5/29/8.5)-3ZrO₂ (mit 3%vol ZrO₂)	k.A.	20	9,2	140	0,065	DTR	183

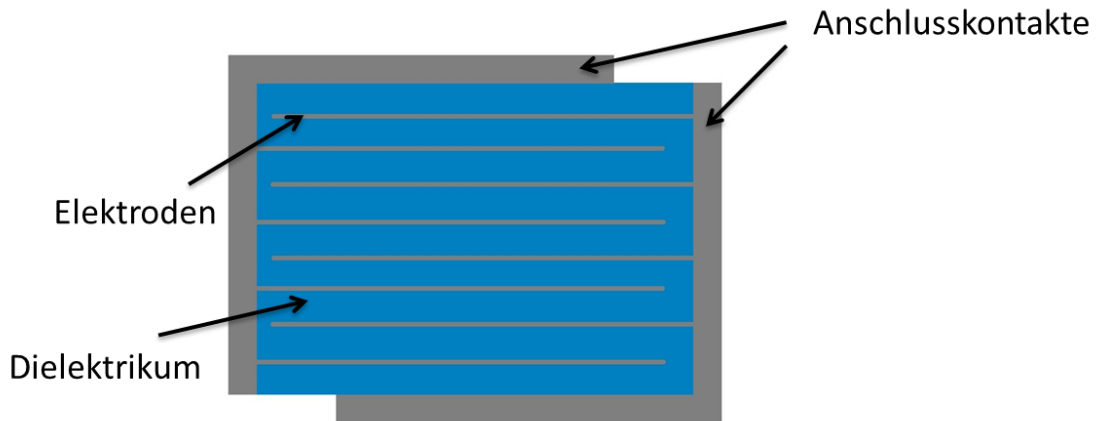


Abbildung 3.8 Schematischer Aufbau eines Vielschichtkondensators (MLC). Die Anschlusskontakte werden bei der ECE-Messung zur Aktivierung der obersten und untersten dielektrischen Schicht nach oben und nach unten verlängert.

Der ECE wurde nicht nur in FE-Materialien mit Perowskit-Struktur untersucht. Es wurden interessanterweise hohe ECE's auch in dielektrischen Flüssigkristallen¹⁸⁸ ($\Delta T_{EC} = 4.3$ K und $\Delta S_{EC} = 23.6$ J/Kkg für $\Delta E = 90$ MV/m), in Vanadiumdioxid (VO_2) in der Nähe des spannungsgesteuerten Metall-Isolator Übergangs¹⁸⁹ ($\Delta T_{EC} = 3.8$ K und $\Delta S_{EC} = 96$ J/Kkg mit einer Spannung von $\Delta V = 3$ V) und in $Hf_xZr_{1-x}O_2$ Dünnschichten^{162,163} (A-FE-FE Phasenübergang: $\Delta T = 13,4$ K $\Delta S = 94$ J/Kcm³ mit $\Delta E = 326$ MV/m) ermittelt, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

Tabelle 3.6 Publierte EC Charakteristika von MLC-Strukturen

Abkürzungen: (R) symbolisiert das Relaxor-Verhalten des Systems; ΔT -Werte mit negativem Vorzeichen zeigen den negativen ECE; (AFE-FE) symbolisiert den gemessenen ECE beim antiferroelektrischen zum ferroelektrischen Phasenübergang; DTR: „Direct temperature reading“ mit direktem Kontakt an die Probe durch einen Temperatursensor, Messung durch IR-Kamera oder durch Scanning thermal microscopy; DSC: Direkte ECE-Messung mit modifiziertem „differential scanning calorimeter“; AC: Direkte ECE-Messung mit (quasi-) adiabatischem Kalorimeter; IM: Indirekte ECE-Messung;

Material	Dicke der Einzelschichten [μm]	Anzahl der Schichten	T [$^{\circ}\text{C}$]	ΔT [$^{\circ}\text{C}$] / [K]	ΔE [MV/m]	$\Delta T/\Delta E$ [10^{-6}m K/V]	Messmethode	Ref.
BTO	1,4	180	80	1,8	17,6	0,10	DSC	186
BTO-Y5V	4,67	180	80	13,94	68,52	0,203	DSC	190
BTO-Y5V	6,5	200	70	0,5	30	0,02	DTR	185
(Cd_{0,83}Pb_{0,17})₂Nb₂O₇	46	45	-179	0,8	10	0,08	DTR	187
Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O₃ – Co, Sb dotiert	64-72	16	18	3,5	13,5	0,26	AC	89
PMN-10PT (R)	60	5	105	2,26	10	0,226	DTR	191
PMN-10PT (R)	38	49	100	1,2	10,3	0,117	DTR	192
PMN-8PT (R)	86	9	71	0,7	4	0,175	AC	Diese Arbeit - ³¹⁷
PMN-8PT (R)	86	9	80	2,7	16	0,169	DSC	Diese Arbeit - ³¹⁷
PMN-8PT (R)	39	9	100	1,6	9,2	0,174	DSC	Diese Arbeit - ³¹⁷

In Abbildungen 3.9 und 3.10 werden als Zusammenfassung die elektrokaloische Temperaturänderung $|\Delta T|$ und der elektrokaloische Koeffizient $|\Delta T_{\text{EC}}/\Delta E|$ („*electrocaloric strength*“) in Abhängigkeit vom E-Feld für Bulk, Dickfilm, Dünnschicht, Polymer und MLC Systeme dargestellt. Die Abbildungen zeigen die starke Korrelation zwischen der Materialart, dem angelegten elektrischen Feld und den EC Charakteristika. So können in Bulk-Keramiken und MLC-Systemen hohe EC-Temperaturänderungen mit mäßigem E-Feld erreicht werden. Bei Dünnschichten können höhere E-Felder angelegt werden, dementsprechend werden auch höhere EC-Temperaturänderungen gemessen. Noch höhere E-Felder können in Polymeren angelegt werden, die zu ähnlichen EC-Temperaturänderungen wie bei Dünnschichten führen.

Wenn nun der ECE, wie er in Abbildung 3.10 gezeigt wird, mit dem EC-Koeffizienten $|\Delta T_{\text{EC}}/\Delta E|$ dargestellt wird, kann ein grober Vergleich zwischen den EC-Materialien

erfolgen. Ein Großteil der Materialien zeigen unabhängig von der Dimension oder Typ des Materials einen Koeffizienten von $|\Delta T_{EC}/\Delta E| > 0,2 - 0,25 \cdot 10^{-6} \text{ mK/V}$. Polymere zeigen in dieser Darstellung die geringsten Werte. In Dünnschichten wurde der höchste EC-Koeffizient mit $0,75 \cdot 10^{-6} \text{ mK/V}$ im bleihaltigen $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{ZrO}_3$ Relaxor mit DSC gemessen.

In Bulk-Keramiken liegt der Durchschnitt für $|\Delta T_{EC}/\Delta E|$ zwischen $0,5 - 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mK/V}$. Somit weisen im Vergleich der Materialklassen Bulk Proben die höchsten EC-Koeffizienten auf. Im PMN-28PT Relaxor-System als $[111]_c$ -orientierter Einkristall und mit einer Dicke von $200 \mu\text{m}$ wurde der bislang höchste EC-Koeffizient von $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ mK/V}$ mit der indirekten Methode gemessen.¹³⁶ Leider fehlt bis heute eine direkte EC-Messung für den PMN-28PT Einkristall, der dieses indirekte Messergebnis verifizieren kann. Abbildung 3.10 zeigt die schwache Aussagekraft der absoluten EC-Temperatur- bzw. Entropieänderungen (ohne Bezug auf E-Feld) und somit die Wichtigkeit des EC-Koeffizienten im Hinblick auf EC-Materialien.

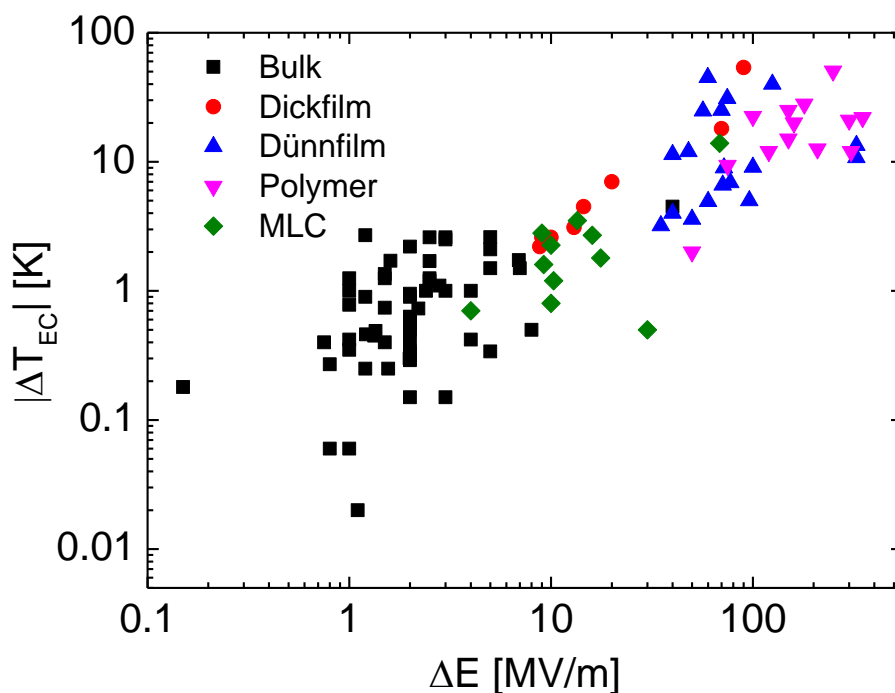


Abbildung 3.9 Elektrokalendarische Temperaturänderung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld für Materialien der Tabellen 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 und 3.6. EC-Temperaturänderung ΔT wird als Betrag gezeigt, sodass positive und negative ECE-Werte miteinbezogen werden können.

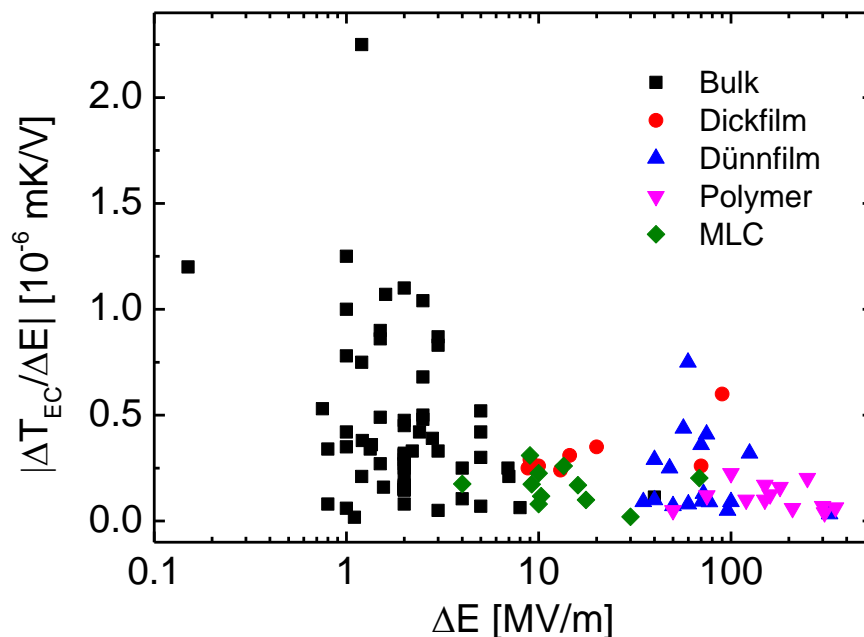


Abbildung 3.10 Elektrokalorischer Koeffizient in Abhängigkeit vom elektrischen Feld für Materialien der Tabellen 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 und 3.6. EC-Koeffizient $\Delta T/\Delta E$ wird als Betrag gezeigt, sodass positive und negative ECE-Werte miteinbezogen werden können.

Im Hinblick auf eine mögliche EC-Kühlanwendung spielt also nicht nur die absolute EC-Entropie- und Temperaturänderung eine Rolle. Das EC-Material soll hohe EC-Werte mit moderatem elektrischem Feld ($\Delta E \approx 1$ MV/m) erreichen können und für Anwendungen in der Nähe der Raumtemperatur arbeiten. Außerdem soll das EC Material eine ausreichend große Wärme- bzw. Kühlkapazität besitzen, um in einem EC Kreislauf genügend Wärmeaustausch zu gewährleisten.¹⁰⁴ Im Vergleich zu den Bulk-Keramiken ist die benötigte Wärme- bzw. Kühlkapazität bei Dünnfilmen aufgrund deren Masse und Volumen nicht ausreichend vorhanden. Da außerdem bei den Bulk-Keramiken der Volumenanteil der Elektroden für das Anlegen des E-Felds verglichen mit dem Volumenanteil der Bulk-Keramik selber viel kleiner ist als bei Dünnfilmen oder Polymere, kann bei idealen Bulk-Keramiken die Joulesche-Wärme vernachlässigt werden, die dem ECE entgegenwirken.⁹⁷ Keramiken sind idealerweise gute thermische und elektrische Isolatoren, so dass die erzeugte Joulesche Wärme der Elektroden nicht durch das Bulk-Material geleitet wird. Beim Vergleich der Kühlkapazitäten zwischen einer 1 μm dicken Probe mit $\Delta T_{\text{EC}} = 10$ K und einer 1 mm dicken Probe mit $\Delta T_{\text{EC}} = 1$ K, ist die Kühlkapazität der dickeren Probe immer noch 100-fach größer als die der dünneren Probe. Auf der Grundlage dieser wichtigen Erkenntnisse werden in den folgenden Kapiteln hauptsächlich Bulk-Keramiken, Einkristalle und Vielschichtkondensatoren (MLC) näher erläutert.

3.7 Wichtige Faktoren des ECE

Im Folgenden werden wichtige Faktoren und relevante Zusammenhänge für die Entwicklung der elektrokalorischen Materialien und für die Maximierung des ECE beschrieben.

3.7.1 Ordnung des Phasenübergangs

Die Entropie eines Kristalls (ohne mechanische Spannung) steigt mit der Temperatur kontinuierlich an, falls kein Phasenübergang in dem Temperaturbereich stattfindet. Bei der Phasenübergang-Temperatur ändert sich die Entropie beim Phasenübergang erster Ordnung sprunghaft und beim Phasenübergang zweiter Ordnung stetig mit einem Knick im Temperaturverlauf. Abbildung 3.11 zeigt die temperaturabhängige Änderung der Entropie in den Fällen des Phasenübergangs erster Ordnung, zweiter Ordnung und ohne Phasenübergang. Wie im Kapitel 3.1 bereits erläutert wurde, ist die Entropieänderung im Falle eines Phasenübergangs erster Ordnung am größten. Daher ist der maximale ECE auch beim Phasenübergang erster Ordnung zu erwarten.^{140,193} Der Phasenübergang kann dabei durch ein E-Feld induziert werden, welches einen wichtigen Einfluss auf den ECE besitzt.^{194,195} Hierbei spielt auch die Größe des E-Felds eine wichtige Rolle,

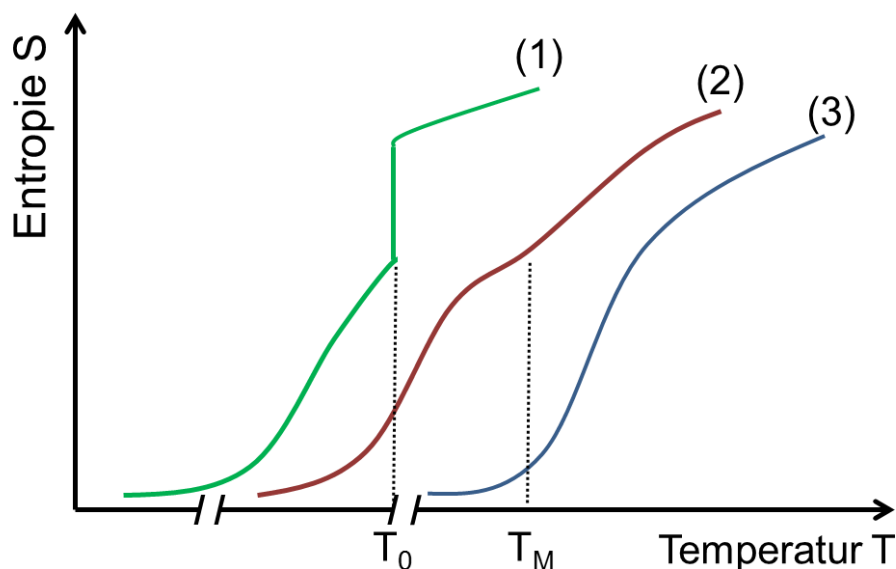


Abbildung 3.11 Entropieverlauf als Funktion der Temperatur im Falle (1) eines Phasenübergangs erster Ordnung, (2) eines Phasenübergangs zweiter Ordnung und (3) ohne Phasenübergang.

denn ein ausreichend hohes E-Feld kann ebenfalls die Natur des Phasenübergangs verändern und somit zum kleineren EC-Wert führen.¹⁹⁶ Abbildung 3.12 zeigt die Veränderung der Natur des Phasenübergangs in einem Material beim Anlegen von E-Feldern in verschiedenen Größen. Mit dem Erhöhen des Feldes wird der sprunghafte Phasenübergang erster Ordnung schwächer und wirkt geschmiert bis ein kritischer Punkt erreicht wird, wo es sich in einen Phasenübergang zweiter Ordnung wandelt. Beim weiteren Erhöhen des E-Felds ist kein Phasenübergang mehr erkennbar. Mit *ab-initio* Berechnungen wurde prognostiziert, dass der ECE mit Erhöhen des E-Felds bis zu dem kritischen Punkt kontinuierlich vergrößert werden kann.¹⁹⁷ Experimentell wurde jedoch im BTO Einkristall gezeigt, dass der ECE aufgrund der stufenlosen und somit schwächeren Polarisationsänderung in der Nähe des kritischen Punkts kleiner wird.¹⁹⁸ Darüber hinaus kann festgehalten werden, dass der EC-Koeffizient $\Delta T_{EC}/\Delta E$ in der Nähe des kritischen Feldes (noch vor der Umwandlung in den Phasenübergang zweiter Ordnung) am größten ist.¹⁹⁹ Denn mit dem Erhöhen des E-Felds und Übergang zweiter Ordnung ist ein kontinuierlicher Abfall des EC-Koeffizienten $\Delta T_{EC}/\Delta E$ zu erwarten.

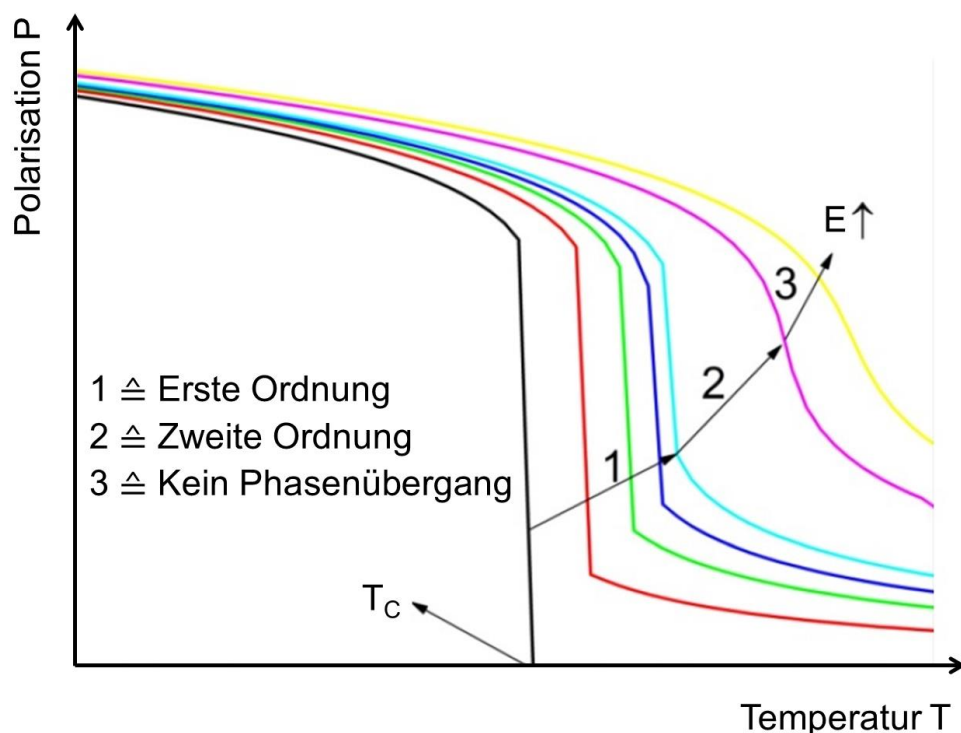


Abbildung 3.12 Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen angelegten elektrischen Feldern für ein Material mit Phasenübergang erster Ordnung (nach Ref. 200)

3.7.2 Morphotrope Phasengrenze

Morphotrope Phasengrenzen („*morphotropic phase boundary*“ – Abk.: MPB) sind Zusammensetzungsbereiche mit Koexistenz von mehreren FE-Phasen und ggfl. mit Übergang zur PE-Phase. Materialzusammensetzungen (wie z.B. das PMN-PT System) mit morphotropen Phasengrenzen können aufgrund mehrerer Domänen- und Polarisationszuständen höhere Entropieänderungen erzielen. In der Nähe der morphotropen Phasengrenzen können aufgrund der kleinen Energiebarrieren die Phasenübergänge mit externem elektrischem Feld leicht induziert werden, sodass insgesamt höhere EC-Werte erreicht werden können.¹³⁶

3.7.3 Dielektrische Durchschlagsfestigkeit

Die Dipol-Entropieänderung und die elektrokalorische Temperaturänderung nehmen mit dem Erhöhen des E-Felds zu, bis das Material den Sättigungszustand erreicht hat. Im Sättigungszustand sind idealerweise alle Dipole entlang der Richtung des E-Felds ausgerichtet. In Bulk Materialien kann meistens der Sättigungszustand nicht erreicht werden, weil es bereits bei kleineren E-Feldern aufgrund von Defekten, Unreinheiten, etc. durchschlägt. Der elektrokalorische Effekt ist also stark von der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit des Materials abhängig. Abbildung 3.13 zeigt die Abhängigkeit der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit von der Dicke des Materials, die dem von Forlani und Minnaja hergeleiteten Verhältnis folgt.²⁰¹

$$E_b \propto h^{-n} \quad (3.36),$$

wobei E_b als dielektrische Durchschlagsfestigkeit, h die Dicke des Materials und n als Fit-Parameter bezeichnet wird. Der Fit-Parameter n ist von der Mikrostruktur und Ladungsübertragung abhängig. Bei Dünnschichten ist für den Durchschlag die sogenannte „Avalanche-Ionisation“ verantwortlich, wobei die freien Elektronen durch lawinenartige Ionisation von Atomen andere Elektronen erzeugen. Bei dickeren Schichten und Bulk-Keramiken ist der elektromechanische Durchschlag der hauptsächliche Grund, der größtenteils von Defekten in der Mikrostruktur resultiert.²⁰²

Falls die mikrostrukturelle Problematik in Bulk-Keramiken durch optimierte Prozessschritte gelöst und somit die dielektrische Durchschlagsfestigkeit erhöht werden kann, könnten in Bulk Materialien viel höhere EC-Temperaturänderungen erzielt werden.

3.7.4 Elektrische Leitfähigkeit und Joulesche Wärme

EC-Materialien müssen idealerweise elektrisch sehr schlecht leitfähig sein. Jegliche elektrische Leitfähigkeit durch z.B. Elektronen oder Ionen verursachen Leckströme beim angelegten E-Feld. Daraus resultiert Joulesche Wärme im Material. Die Joulesche Wärme kann quantitativ von der Differenz des gemessenen ECE beim angelegten und beim entfernten E-Feld bestimmt werden. Beim Anlegen des E-Felds vergrößert die

Joulesche Wärme die EC-Temperaturerhöhung im Material. Bei direkten EC-Messmethoden wie bei der DSC verursacht somit die Joulesche Wärme eine Differenz in den Basislinien für die angelegten und entfernten E-Felder. Aus diesem Grund ist bei der Auswertung des ECE unumgänglich die Joulesche Wärme des untersuchten Materials zu berücksichtigen.

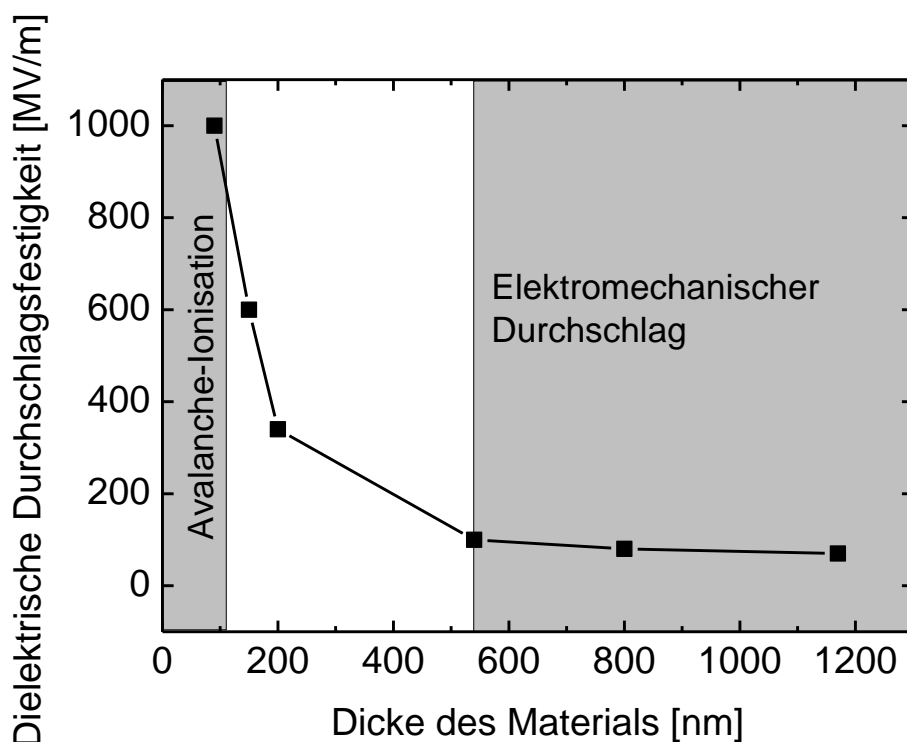


Abbildung 3.13 Dielektrische Durchschlagsfestigkeit als Funktion der Materialdicke. Die grau hinterlegten Flächen zeigen die in diesem Bereich dominierenden Hauptmechanismen für den entsprechenden Durchschlag. (nach Ref. 203)

3.7.5 Anisotropie des elektrokalendarischen Effekts

Der ECE besagt mit einem Tensor erster Stufe (pyroelektrischer Koeffizient) die Abhängigkeit von den gegenseitigen Kristall-Orientierungen und von der Richtung des E-Felds.²⁰⁴ Erstaunlicherweise wurde die Anisotropie des ECE experimentell in der Literatur nicht ausreichend untersucht. Sebald et. al. waren unter den ersten Wissenschaftlern, die unterschiedliche Kristallorientierungen im Hinblick auf den ECE im Jahre 2006 gemessen haben.¹³⁵ In deren Arbeit wurde das PMN-25PT System als $[001]_c$, $[011]_c$ und $[111]_c$ Einkristalle und als multidomänen Bulk-Keramik untersucht, wobei experimentell festgestellt wurde, dass der ECE im $[111]_c$ -Einkristall und in Bulk-Keramik die höchsten Werte aufzeigten.

Le Goupil et. al. haben die Anisotropie im bleifreien $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Relaxor-System experimentelle Ergebnisse mit Simulationen verglichen und den Einfluss der Anisotropie der PNR's aufgezeigt.¹⁴² Dabei konnte der ECE lediglich entlang der polaren Achse $[001]_c$ gemessen werden. In der nicht-polaren Achse $[100]_c$ war der ECE quasi gleich Null bzw. so klein, dass er nicht messbar war.

In dieser Doktorarbeit werden neuartige Ergebnisse zu der Anisotropie des ECE gezeigt. Hierbei wurde das BTO-Einkristall in den $[001]_c$, $[011]_c$ und $[111]_c$ Kristallorientierungen untersucht. Die detailgetreue theoretische Prognose wurde experimentell nachbewiesen, dass das BTO-Einkristall eine bestimmte FE-Phase je nach Kristallorientierung und E-Feld Richtung bevorzugt und dementsprechend bei diesem jeweiligen Phasenübergang negativen ECE aufzeigt. Detaillierte Ergebnisse und Diskussion folgen im Kapitel 5.2.2. Schließlich kann festgehalten werden, dass es sinnvoll sein kann anstatt den „Mittelwert“ des ECE von unterschiedlichen Orientierungen in polykristallinen Materialsystemen zu ermitteln den richtungsabhängigen ECE in Einkristallen zu untersuchen und den höchsten ECE in der jeweiligen bevorzugten Richtung auszunutzen.

3.8 Theoretischer Ansatz für Begrenzung des elektrokalendarischen Effekts

Mit Anlegen eines E-Felds erfährt das Material eine Entropieänderung, wodurch Dipole des Systems in Feldrichtung ausgerichtet werden. Wenn nun die Dipole mit einem sehr hohen E-Feld nahezu perfekt ausgerichtet sind (Sättigungsbereich), wird beim weiteren Erhöhen des E-Felds keine weitere Entropieänderung mehr stattfinden. Dies ist somit die sogenannte „Obergrenze“ für den ECE. Diesen Ansatz haben Pirc et al. in Zusammenhang mit der Thermodynamik und statistischer Mechanik verwendet, um die theoretische Begrenzung der EC-Temperaturänderung eines Materials ΔT_{sat} („saturierter“ ECE) mit der folgenden Gleichung aufzufassen²⁰⁵

$$\Delta T_{\text{sat}} = \frac{kT \ln \Omega}{3\varepsilon_0 \Theta C_E} P_{\text{sat}}^2 \quad (3.37)$$

Hierbei bezeichnet Ω die Anzahl der möglichen diskreten Dipolorientierungen und C_E die volumenspezifische Wärmekapazität. Dies würde bedeuten, dass bei größerer Sättigungspolarisation P_{sat} und kleinem Curie-Konstante Θ die Begrenzung für den ECE höher liegen. Pirc et. al. haben in Ihrer Veröffentlichung diesen Ansatz nur bei einigen Materialien angewendet. Größtenteils waren die experimentell bestimmten EC-Temperaturänderungen kleiner als ΔT_{sat} . Es wird damit begründet, dass aufgrund der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit die Obergrenze für den ECE gar nicht erreicht wird. In Dünnschichten wurden jedoch mit $\Delta T_{\text{EC}} = 45 \text{ K}$ ¹⁵¹ und $\Delta T_{\text{EC}} = 40 \text{ K}$ ¹⁶⁵ EC-Werte gemessen, die weit oberhalb dieser theoretischen Obergrenze liegen. Die Autoren argumentieren kurz und knapp, dass die theoretische Beschreibung von Dünnschichten sehr

komplex ist und nicht im Fokus der Arbeit liegt. Allerdings ist der physikalische Prozess in Dünnschichten nicht viel anders als in Bulk-Keramiken. Die intrinsischen Eigenschaften der Dünnschichten, wie z.B. Spannung und Festigkeit („clamping“), würde jedoch ausschließlich zur Reduktion des ECE führen, was bei der Betrachtung des ECE-Koeffizienten $\Delta T_{EC}/\Delta E$ in Dünnschichten ersichtlich ist.

3.9 Konzepte für Elektrokalendarische Kühlgeräte

Für das theoretische Verständnis des ECE und experimentelle Charakterisierung der EC-Materialien wurden bisher zahlreiche Arbeiten geleistet. Außerdem wurden für EC-Kühlgeräte etliche Konzepte publiziert oder Patente eingereicht, die verschiedene Möglichkeiten aufzeigen wie der ECE in einer Kühleinrichtung optimal ausnutzbar wäre. Allerdings wurden die meisten dieser Vorschläge lediglich simuliert und selten reell gebaut und getestet. Dementsprechend existieren bis heute keine EC-Kühlgeräte, die kommerziell verfügbar sind.

Blumenthal und Raatz haben in Ihrer Arbeit die bisher veröffentlichten Konzepte von EC-Kühlgeräten im Überblick klassifiziert.²⁰⁶ In Abbildung 3.14 wird die besagte Klassifizierung der EC-Kühlgeräte gezeigt. Da bisher die elektrokalendarischen Effekte in untersuchten EC-Materialien für die Ansprüche der realen Kühlanwendungen praktisch nicht groß genug sind, werden in dieser Klassifizierung nur diejenigen EC-Geräte aufgelistet, die mit Wärmereneration oder kaskadenförmige Bauweise verstärkt werden können. Dies ist die erste Klassifizierung. Danach folgt die Unterscheidung nach der Art des Wärmetransfer-Mediums: in flüssiger oder in Festkörperform. In Regeneratoren können flüssige und Festkörper-Medien eingesetzt werden, wohingegen bei kaskadenförmigen Bauweisen die Wärme nur mit Festkörpern transportiert werden kann. Anschließend wird klassifiziert, ob das EC-Material bzw. das Wärmetransfer-Medium sich während der Anwendung bewegen oder nicht. Für regenerative Typen ist zumindest ein beweglicher Teil notwendig. Im Gegensatz dazu können einige kaskadenförmige Typen komplett ohne externe Bewegungen operieren. Zum Schluss konnte insgesamt zwischen neun verschiedenen EC-Kühlgerät-Technologien unterschieden werden. Einige Typen können zu mehreren Klassen zugeordnet werden, wo geringfügige Änderungen im Aufbau oder in der Einsatzbedingung zu einer anderen Klassifizierung führen.

Unter den EC-Kühlgeräten wurden am häufigsten die Typen untersucht, die mit Regenerator-Technik ausgestattet sind (Typen 1 bis 4). All diese Typen verwenden eine aktive Regenerationstechnik mit dem das EC-Material selber als Regenerator dient. Dies wird als „aktiv elektrokalendarisch regeneratives Kühlgerät“ (AERR – „active electrocaloric regenerative refrigerator“) oder als „aktiv elektrokalendarischer Regenerator“ (AER – „active electrocaloric regenerator“) bezeichnet, welches vom Begriff „aktiv magnetokalorischer Regenerator“ (AMR – „active magnetocaloric regenerator“) von der Mag-

netokalorik hergeleitet wurde.⁹⁸ Ein bekanntes Beispiel mit der Regenerationstechnik ist das „*translational fluidic AER*“, wo die Bewegung des EC-Materials nicht notwendig ist. Wenn nicht anderweitig spezifiziert wird, wird dieses Konzept generell auch als AER bezeichnet. Abbildung 3.15 zeigt den schematischen Aufbau dieses Konzepts.

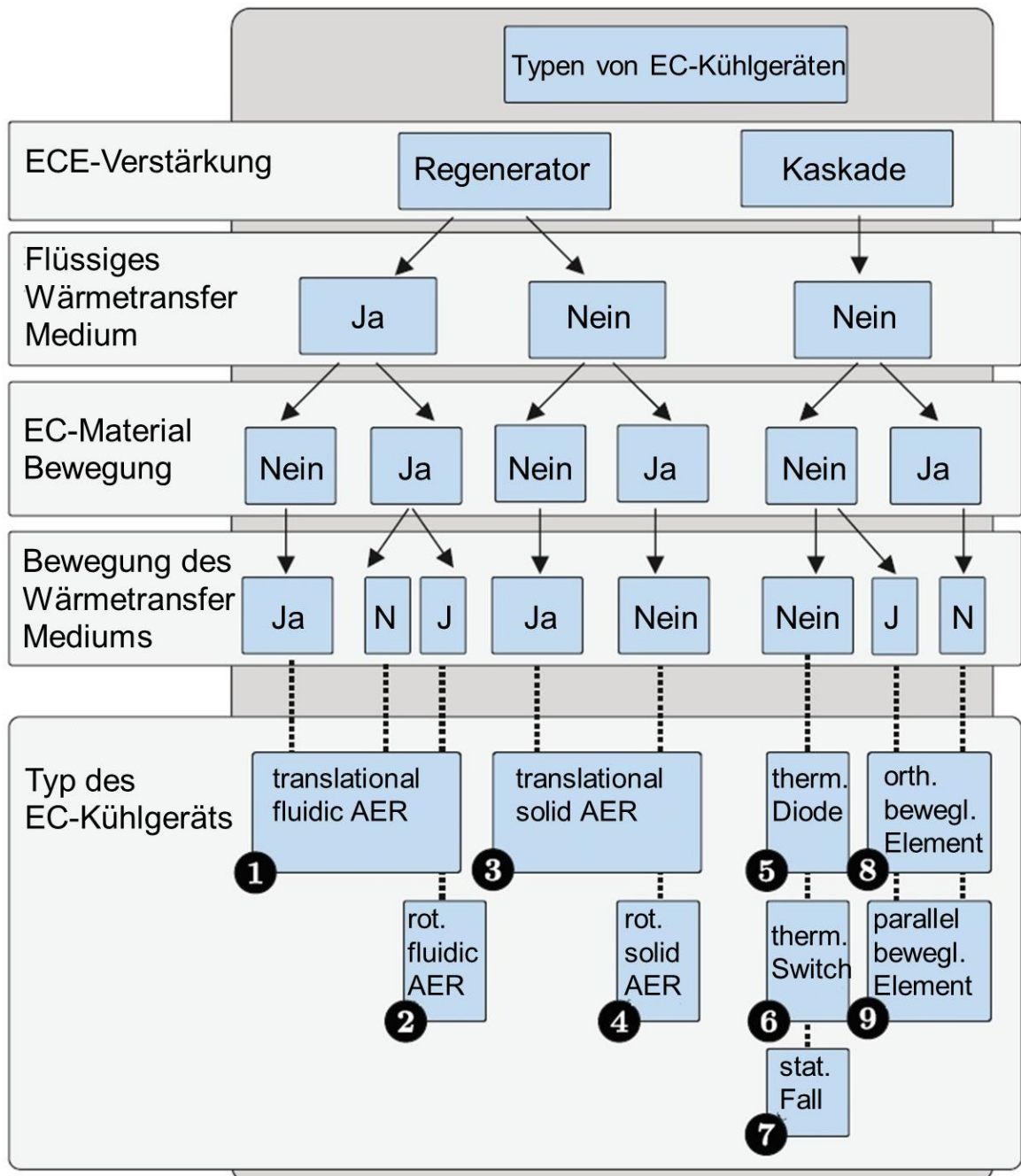


Abbildung 3.14 Klassifizierung der Typen von EC-Kühlgeräten (nach Ref. 206)

Es besteht aus einem aktiven Regenerator, der in einer Flüssigkeit eingebettet ist, aus zwei Wärmeaustauschern auf beiden Seiten und aus einem Triebwerk, welches die Flüssigkeit durch den Regenerator hin und her bewegt. Im Anfangszustand besitzen alle Komponenten des Systems dieselbe Temperatur und die Flüssigkeit wird auf eine Seite geschoben. Stimuliert durch das E-Feld erfährt der Regenerator eine Temperaturzunahme von ΔT_{EC} . Somit wird die erzeugte Wärme (bei $E \neq 0$) vom Regenerator durch die Flüssigkeit absorbiert und zur warmen Seite übertragen. Anschließend wird das E-Feld entfernt und die Temperatur des Regenerators sinkt ($-\Delta T_{EC}$). Die Wärme wird nun von der kalten Seite absorbiert und durch die Flüssigkeit zum Regenerator übertragen. Schließlich befindet man sich wieder im Anfangszustand und der Kreislauf ist geschlossen. Mit einer bestimmten Frequenz der translatorischen Bewegung können mit diesem Regenerator-Konzept höhere Temperaturdifferenzen zwischen der warmen und kalten Seite erreicht werden als ΔT_{EC} . Darüber hinaus können unterschiedliche EC-Materialkomposite in einem AER verwendet werden, um individuelle Teile des Regenerators bei der jeweiligen Anwendungstemperatur zu optimieren und somit die Leistungsfähigkeit des EC-Kühlgeräts zu erhöhen. Prinzipiell kann dieses Konzept auch mit beweglichem EC-Material als Regenerator und mit statischer Flüssigkeit realisiert werden (siehe Abbildung 3.15 unteres Bild). Allerdings wäre dieses Konzept mit einem statischen magnetischen Feld denkbar, welches für magnetokalorische Kühlung vorteilhaft wäre, jedoch nicht für elektrokalorische Kühlung.

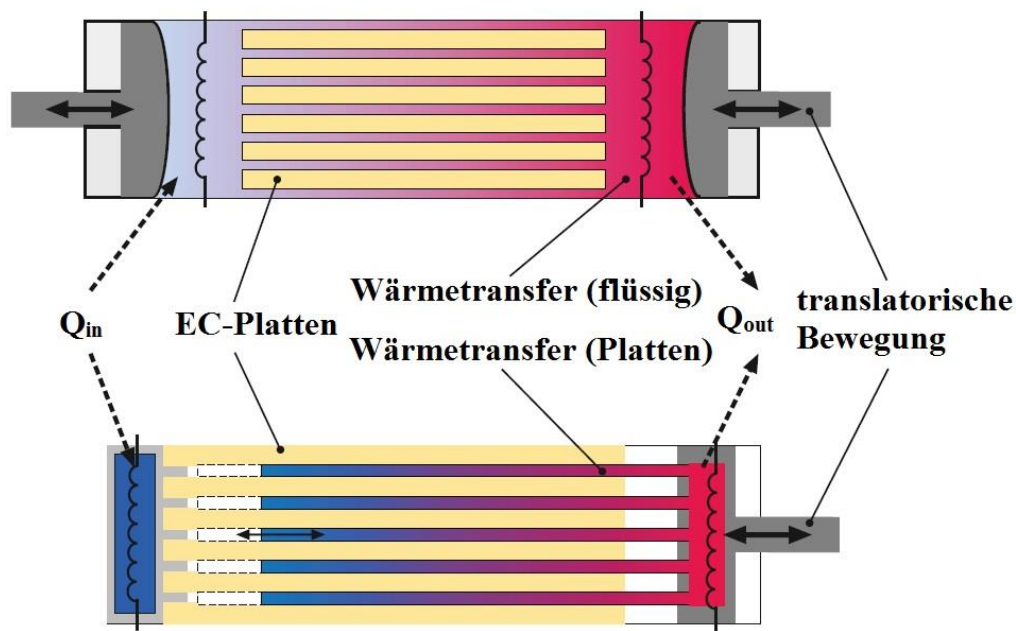


Abbildung 3.15 Schematischer Aufbau des „*translational fluidic AER*“ (oben) und „*translational solid AER*“ (unten) (Ref. 206)

Auf Basis dieses AER-Grundkonzepts wurden bisher weiterentwickelte AER-Typen mit beweglicher Flüssigkeit vorgestellt. Die erste EC-Apparatur basierend auf der Regenerationstechnik wurde im Jahre 1992 von Sinyavsky und Brodyansky demonstriert.²⁰⁷ Sie haben einen Aufbau mit zwei AER's in einem Flüssigkreislauf vorgestellt. Die Apparatur enthielt eine 5,5 cm lange EC-Kühleinheit, wo flüssiges Pentan als Regenerator zwischen zwei PbSrTiO_3 -Platten (als EC-Material) verwendet wurde. Der größte Temperaturunterschied ($\Delta T_{\text{HC}} = T_{\text{H}} - T_{\text{C}}$), den sie zwischen der heißen und kalten Platte erreicht haben, lag mit einem E-Feld von 60 kV/cm bei ca. $\Delta T_{\text{HC}} \approx 5$ K, welches nahezu doppelt so groß ist wie der Temperaturunterschied des einzelnen EC-Materials. Seitdem wurden weitere Konzepte zur Optimierung entwickelt, so dass generell die thermische Kopplung zwischen den unterschiedlichen Komponenten verbessert und z.B. Verluste durch die bewegliche Flüssigkeit minimiert wurden. Tomc et al.²⁰⁸ haben beispielsweise in ihrer Arbeit vorgeschlagen, thermische Dioden zu verwenden, um eine kontinuierliche Flüssigkeitsströmung durch den Regenerator zu gewährleisten und somit die Leistungsfähigkeit zu verbessern. Ein erfolgversprechendes Konzept für eine komplette EC-Kühleinheit mit dem translational beweglichem AER wurde von Guo et al.²⁰⁹ entwickelt, indem eine Kühlleistungsdichte von 3 W/cm^3 , Effizienz von $\eta = 31\%$ (von Carnot COP) und eine Temperaturspanne von 15 K berechnet wurde. Ožbolt et al.⁹⁷ stellen ein komplexes EC-Kühlgerät vor, das aus zwei AER's mit inversen Operationen ausgestattet ist, womit im Prinzip mit zwei unterschiedlichen elektrischen Schaltkreisen gleichzeitig Wärme und Kälte generiert werden könnte. Die wichtigsten Anforderungen an die AER-Konzepte sind die Langzeitstabilität, Zuverlässigkeit (Reproduzierbarkeit) und das Up-Scale des Aufbaus.²⁰⁶ Es kann jedoch festgehalten werden, dass die translational beweglichen AER-Konzepte für den Bau eines EC-Kühlgeräts am meisten ausgereift sind. Neben der translationalen Bewegung der Flüssigkeit bzw. des EC-Materials gibt es die Möglichkeit, dass diese Komponenten rotieren. Diese werden „rotating fluidic AER“ bzw. „rotating solid AER“ genannt (Typ 2 und 4 in Abbildung 3.14) Das „rotating fluidic AER“ beinhaltet zwei bewegliche Systeme. Hier sind die EC-Materialien ringförmig angeordnet und sind in Rotation, wobei die Flüssigkeit in einem geschlossenen Kreis die obere Hälfte des EC-Rings durchfließt, um die generierte Wärme auf die heiße Seite zu transportieren und anschließend die untere Hälfte durchfließt, um die Wärme von der kalten Seite zu absorbieren. Dieses Konzept stammt von der Magnetokalorik und ist eher für statische externe Stimuli (wie magnetisches Feld) geeignet.²¹⁰ Das Konzept für das „rotating solid AER“ wurde im Jahre 2014 von Gu et al. vorgeschlagen, wo das aktive EC-Material rotiert und kein flüssiges Wärmetransfermedium notwendig ist.²¹¹ Die Abbildung 3.16 zeigt den schematischen Aufbau dieses Konzepts. Hier sind die EC-Materialien scheibenförmig aufeinandergestapelt und bilden gemeinsam mehrere Ringe, welche entgegengesetzt rotieren. Die einzelnen Elemente sind zwar voneinander isoliert, besitzen jedoch einen guten thermischen Kontakt zu den Nachbarscheiben. Der Wärmetransfer zwischen den Wärmeaustauschern, die an zwei gegenüberliegenden

Stellen lokalisiert sind, wird durch synchrone Rotation und Polarisierung der EC-Elemente realisiert. Die Simulationsergebnisse dieses Aufbaus zeigen erstaunliche 37 W/cm^3 Kühlleistungsdichte, Effizienz von $\eta = 57\%$ (von Carnot COP) und eine Temperaturspanne von 20 K. So zuversichtlich die Ergebnisse auch klingen, wurde dieses Konzept bis dato nicht gebaut und nicht getestet.

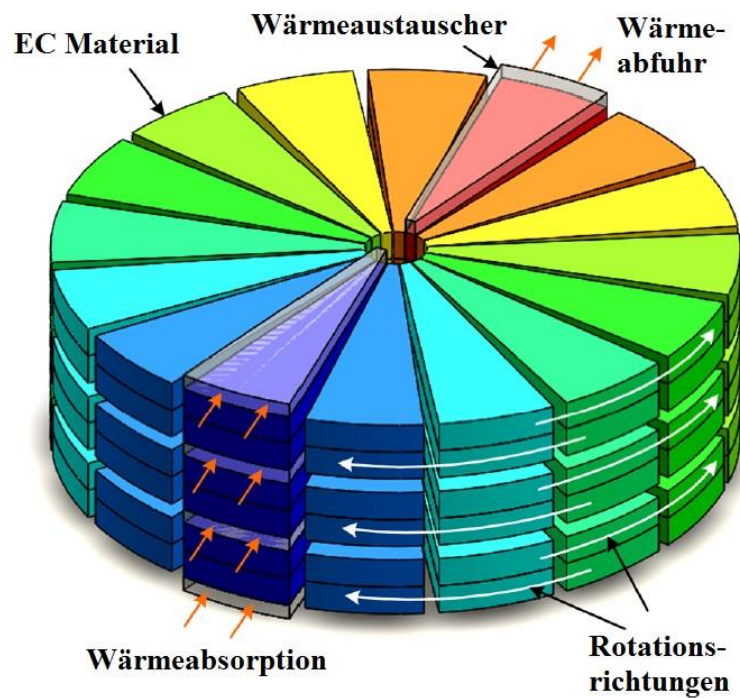


Abbildung 3.16 Schematischer Aufbau des „rotating solid AER“ (Ref. 211)

Alternativ zur aktiven Regenerator-Technik wird die kaskadenförmige Bauweise als anspruchsvolles Konzept für EC-Kühlgeräte angesehen. Damit können wie bei Regeneratoren ebenfalls höhere Temperaturspannen erreicht werden als mit einem einzelnen EC-Material. Bei einem kaskadenförmigen Aufbau werden mehrere Schichten von aktiven EC-Materialien zwischen der Wärmequelle und Wärmesenke aufeinander gestapelt. Das Ziel ist es, die Wärme, die durch das Anlegen des E-Felds im EC-Material generiert wird, möglichst verlustfrei zur Wärmesenke zu übertragen und die durch das Entfernen des E-Felds erreichte Temperaturabkühlung des EC-Materials auszunutzen, um die Wärme von der Wärmequelle zu absorbieren. Bei diesem Aufbau werden keine flüssigen Wärmetransport-Medien benötigt (siehe Abbildung 3.14 – Abschnitt „Kaskade“). Die Problematik liegt jedoch darin, dass mit der Stapelung der EC-Materialien der thermische Widerstand ansteigt, da die Wärme durch alle Elemente transportiert werden muss. Weiterhin muss gewährleistet werden, dass der thermische Transport nicht in die unerwünschte entgegengesetzte Richtung stattfindet. Dazu werden im Kaskadenaufbau zwei Zustände benötigt: Erstens ein „On“-Zustand, womit Wärme transportiert werden

kann und zweitens ein „Off“-Zustand, wodurch der Wärmetransport blockiert werden soll. Abbildung 3.17 zeigt die möglichen Konzepte für den kaskadenförmigen Aufbau eines EC-Kühlgeräts. Mobilität des EC-Materials ist einigen Konzepten erforderlich, wobei generell kein bewegliches Wärmetransfer-Medium benötigt wird. In Abbildung 3.17 (a) wird das Konzept gezeigt, das kleine Lücken zwischen jedem zweiten EC-Element beinhaltet. Dabei ist das eine EC-Element beweglich und das zweite feststehend. Um den thermischen Kontakt aufzubauen bzw. zu entfernen, werden diese Lücken durch Bewegung des EC-Materials geschlossen bzw. geöffnet. Die Herausforderung liegt darin, das bewegliche EC-Material mit kleiner Leistung zu steuern. Ein Aufbau in Membranform zwischen der Wärmesenke und Wärmequelle wurde von Casasanta vorgestellt, wo die EC-Materialien elektrostatisch hin und her bewegt werden können.²¹² Alternative Bewegungsmethoden mit magnetischem, pneumatischem oder mechanischem Antrieb wären ebenfalls realisierbar. Im Prinzip könnten auch passive bewegliche Elemente zwischen feststehenden EC-Elementen eingesetzt werden. Dies würde jedoch mit höherem thermischem Widerstand die Effizienz des EC-Geräts reduzieren.

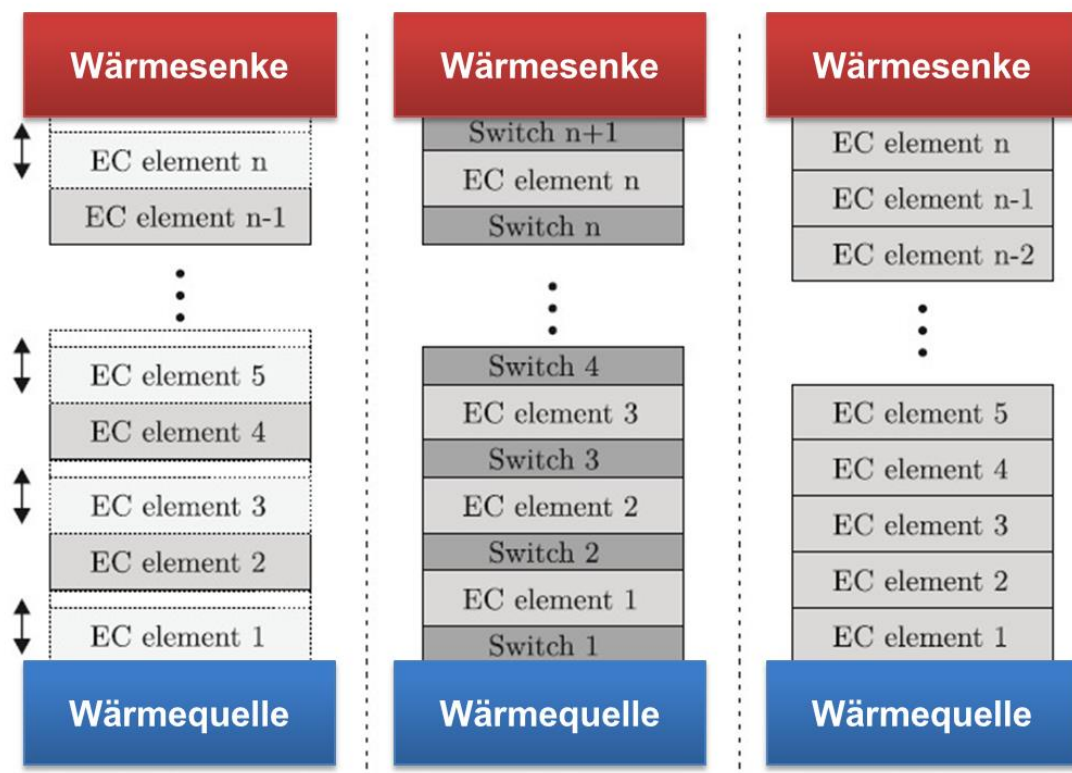


Abbildung 3.17 Konzept des kaskadenförmigen EC-Kühlgeräts mit (a) beweglichen EC-Elementen, (b) thermischen Schaltern bzw. Dioden und (c) ohne Bewegung (statische Kaskade) (nach Ref. 206)

EC-Geräte ohne Bewegung des EC-Materials können mit thermischen Schaltern bzw. Dioden realisiert werden (siehe Abbildung 3.17 (b)). Diese Zusatzkomponenten sind zwischen den EC-Elementen integriert und kontrollieren den Wärmefluss. Der Unterschied zwischen den thermischen Schaltern und Dioden liegt darin, dass bei Schaltern der „on“-Zustand (hohe thermische Leitfähigkeit) und der „off“-Zustand (niedrige thermische Leitfähigkeit) aktiv umgeschaltet werden müssen, wohingegen Dioden vom Aufbau her nur in eine Richtung hohe thermische Leitfähigkeit besitzen. Kaskadenförmige EC-Kühlgeräte wurden als erstes im Jahre 1969 von Lawless vorgeschlagen.²¹³ Epstein und Malloy haben unter anderem eine weiterentwickelte Version gezeigt, wie ein EC-Kühlgerät mit thermischen Schaltern (Dünnschicht) funktionieren könnte.¹⁰¹ Ein weiteres Konzept basierend auf thermischen Dioden wurde von Ožbolt et al. vorgestellt, wo die EC-Elemente in Richtung des Temperaturgradienten nacheinander platziert werden und somit nur zwei Dioden zwischen der Wärmesenke und Wärmequelle notwendig sind, um den thermischen Widerstand gering zu halten.⁹⁷ Generell besitzen EC-Kühlgeräte mit thermischen Schaltern bzw. Dioden anspruchsvolle Vorteile, wie z.B. die Funktionsfähigkeit ohne flüssiges Wärmetransfermedium und ohne mechanische Bewegung der Teile (kein mechanischer Abrieb, keine Reibung).²⁰⁶ Der wesentliche Nachteil besteht darin, dass die Leistungsfähigkeit eines solchen EC-Kühlgeräts stark von der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Schalter bzw. Dioden abhängt. Die Schalter bzw. Dioden müssten idealerweise in eine Richtung thermisch perfekt leiten (on-Zustand) und in die andere Richtung thermisch perfekt isolieren (off-Zustand), sodass die Performance des EC-Kühlgeräts nicht beeinträchtigt wird.

Das dritte mögliche Konzept wird in Abbildung 3.17 (c) gezeigt. Hier wird weder das EC-Material bewegt noch existieren thermische Schalter oder Dioden zwischen den EC-Elementen. In diesem Konzept wird die Richtung des Wärmeflusses alleine durch asymmetrische Polarisierung der einzelnen EC-Elemente (oder EC-Blöcke) beeinflusst. Falls beispielsweise ein sinusförmiges E-Feld angelegt wird, können die temperatur- und feldabhängigen Eigenschaften des EC-Materials zum Wärmetransport führen. Dieses Konzept wird in der Arbeit von Karmanenko et al. im Detail vorgestellt.²¹⁴ Obwohl theoretisch sehr hohe Leistungen für solch ein Konzept prophezeit wurden (Temperaturspanne von 20 K und $\eta = 60\%$ von Carnot COP)²¹⁵, besteht die Herausforderung darin, dieses Konzept praktisch umzusetzen und somit reell zu beurteilen. Der wesentliche Nachteil dabei ist, dass die Leistungsfähigkeit sehr stark von einzelnen EC-Materialien abhängig ist.

4 Experimentelle Methoden und Durchführungen

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Messmethoden vorgestellt, die für den ECE von Bedeutung sind. Im ersten Abschnitt wird ein Überblick über die experimentellen Methoden zur Bestimmung des ECE gegeben. Dabei werden direkte und indirekte EC-Messmethoden eingeführt und diskutiert. Im zweiten Teilabschnitt werden die Messmethoden zur dielektrischen und thermischen Charakterisierung gezeigt, die ebenfalls bei der Auswahl und Auswertung eines EC-Materials eine Rolle spielen.

4.1 Überblick der Messmethoden für den ECE

Die Grundlage für die wissenschaftliche Forschung von EC-Materialien beruht auf einem präzisen und exakten Messsystem zur Bestimmung des ECE. Diese Messungen müssen als Funktion der Temperatur durchgeführt werden, um einen Einblick in die Temperaturabhängigkeit des EC-Materials zu erhalten, welches charakteristische Informationen für eventuelle Kühlanwendungen enthält. In erster Linie muss festgehalten werden, dass bisher keine standardisierte Messmethode zur Bestimmung des ECE existiert. Außerdem werden auf dem Markt keine kommerziellen EC-Messgeräte angeboten. Die Wissenschaftler führen demnach die Messungen mit individuell gefertigten Messgeräten durch, womit auf direkte Weise der ECE des Materialsystems bestimmt werden kann. Unter der „direkten EC-Messmethode“ wird die direkte Messung der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} [K] oder die freigegebene Wärme ΔQ [J/g] der Probe beim Anlegen und Entfernen des E-Felds verstanden. Diejenigen, die keine Möglichkeit haben, solche spezialgefertigten Messgeräte zu entwickeln bzw. zu finanzieren, greifen auf die indirekte EC-Messmethode zurück. So wurde bei der bekannten Arbeit von Mischenko et al. der ECE im $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ - Dünnschicht indirekt bestimmt, welches zum Durchbruch in der EC-community führte.⁶ Zwei Jahre später wurde auch der zweite Durchbruch mit dem großen ECE im organischen P(VDF-TrFE) - Dünnschicht auf indirekte Weise gemessen.⁹⁰ Seitdem hat sich die indirekte Messmethode in diesem Feld gut etabliert.^{4,5,68,69,216,217,218} Allerdings kann diese Annäherung basierend auf Maxwell-Relationen lediglich für den groben Vergleich zwischen den EC-Materialien bzw. für die zügige Auswahl von EC-Materialien verwendet werden. Die Zuverlässigkeit dieser indirekten Methode ist bis heute strittig.^{113,119,165,219} Nichtsdestotrotz beruhen nahezu 85% aller EC-Publikationen auf der indirekten Messmethode. Abbildung 4.1 zeigt das statistische Verhältnis der Publikationen mit experimentellen EC-Untersuchungen, die mit der indirekten Messmethode bestimmt wurden gegenüber der mit den direkten Messmethoden (Quelle: *Web of Science*). Der Vergleich verdeutlicht die breite Anwendung der indirekten Messmethode. Dieser Graph zeigt die Komplexität und Herausforderung der Entwicklung von direkten EC-Messmethoden.

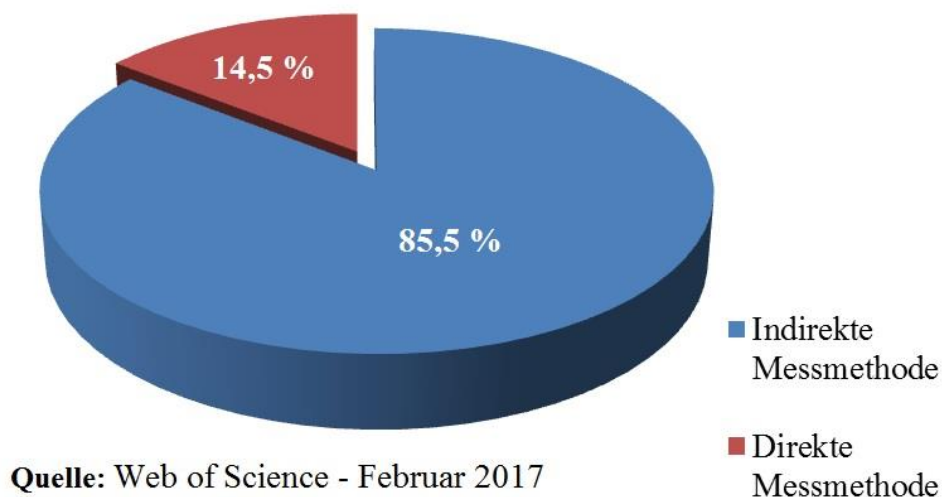


Abbildung 4.1 Statistik über elektrokalarische Publikationen mit der Relation der indirekten Messmethode zu direkten Messmethoden.

Quelle: *Web of Science* – Februar 2017

Andererseits wird ersichtlich, dass im Anfangsstadium der EC-Forschung die indirekte Annäherung in der Community zuerst als ausreichend anerkannt wurde. In den darauf folgenden Jahren wurde allerdings die Notwendigkeit der direkten Messmethode zur genauen Bestimmung des ECE erkannt und das Angebot an direkten EC-Messgeräten stieg somit langsam an. In den folgenden Kapiteln werden die indirekten und direkten EC-Messmethoden näher erläutert und Vor- und Nachteile von einzelnen Messprinzipien aufgezeigt.

4.2 Indirekte EC-Messmethode

In diesem Abschnitt werden die zwei theoretischen Ansätze von Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 wieder aufgegriffen, um zu zeigen, wie der ECE auf indirekte Weise mit Maxwell Gleichungen und Landau-Theorie annähernd bestimmt werden kann. In beiden Ansätzen ist es notwendig, die Polarisation $P(E,T)$ des EC-Materials als Funktion der Temperatur und des E-Felds zu messen. Die Polarisation $P(E)$ des EC-Materials wird mit der klassischen Sawyer-Tower-Schaltung gemessen (siehe Abbildung 4.2). Die FE-Probe (gekennzeichnet als Kapazität C_{Probe}) wird mit einem Referenzkondensator C_{ref} an eine Wechselspannungsquelle in Reihe angeschlossen. Dabei muss beachtet werden, dass der Referenzkondensator eine deutlich größere Kapazität besitzt als die Probe ($C_{\text{ref}} \gg C_{\text{Probe}}$), damit nahezu die gesamte angelegte Spannung an der Probe abfällt. Hier wurde eine Referenzkapazität von $C_{\text{ref}} = 1 \mu\text{F}$ verwendet.

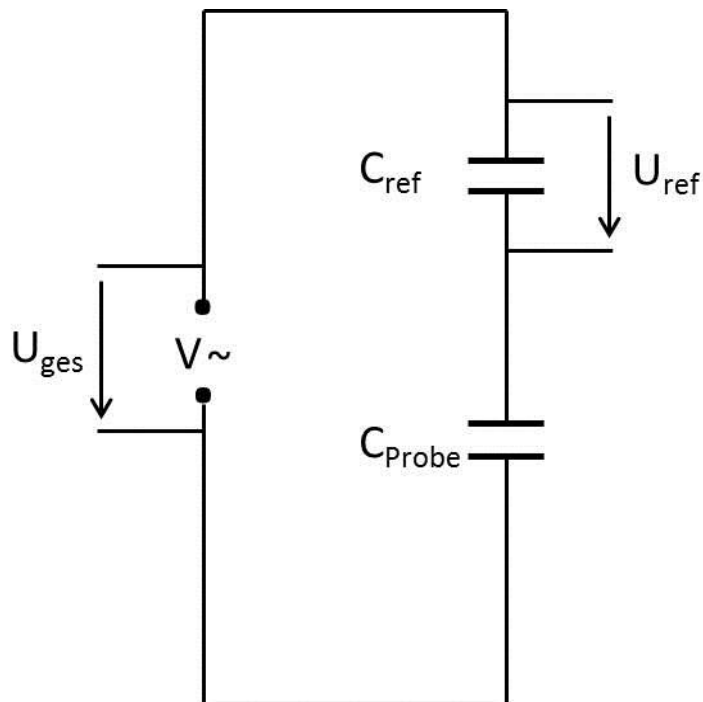


Abbildung 4.2 Sawyer-Tower Schaltung zur Messung der Hysteresenkurve $P(E)$

Die Spannungen U_{ges} und U_{ref} werden gemessen. Für das angelegte E-Feld gilt $E = U_{ges}/d_{Probe}$. In Reihenschaltung gilt für die elektrische Ladung:

$$Q_{ref} = Q_{Probe} \quad (4.1)$$

Somit kann die Polarisation $P(E)$ der FE-Probe mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$P = \frac{Q_{Probe}}{A} = \frac{Q_{ref}}{A} = \frac{C_{ref} \cdot U_{ref}}{A} \quad (4.2),$$

mit A als Elektrodenfläche der Probe. Anschließend kann das elektrische Feld E als x-Achse und die Polarisation P als y-Achse aufgetragen werden, um die Hysteresenkurve der FE-Probe zu erhalten (siehe Abbildung 2.7). Die Polarisation $P(E,T)$ kann als Funktion der Temperatur gemessen werden, indem die Probe in einem dielektrischen Bad platziert wird. Hier wurde als dielektrische Flüssigkeit das 3M FluorinertTM FC-43 eingesetzt dessen Boiling-Point bei 174°C liegt. Mithilfe einer regelbaren Heizplatte können anschließend Soll-Temperaturen gefahren werden, um die $P(E,T)$ -Messungen quasi-isotherm durchzuführen.

4.2.1 Indirekte EC-Bestimmung mit Maxwell Gleichungen

Wie im Kapitel 4.1 berichtet, wurden die ersten EC-Messungen mit der indirekten Methode durchgeführt, die auf Maxwell Gleichungen basieren.⁶ Dabei werden zur Berechnung der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} und der EC-Entropieänderung ΔS_{EC} die Gleichungen (3.15) und (3.17) verwendet, die an dieser Stelle mit der Dichte ρ des Materials und der spezifischen Wärmekapazität c_E [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] beim konstanten E-Feld nochmals aufgegriffen wird:

$$\Delta S_{EC} = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (4.3)$$

$$\Delta T_{EC} = - \frac{T}{\rho \cdot c_E(T)} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (4.4)$$

oder

$$\Delta T_{EC} = - \frac{T}{\rho \cdot c_E(T)} \Delta S_{EC} \quad (4.5)$$

Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft die Messungen der Hysteresekurven $P(E,T)$ bei verschiedenen Temperaturen für die BZT-12 Probe. Hiervon werden von der oberen Kurvenhälfte die Polarisationswerte bei konstanten E-Feldern abgelesen, um die Polarisationskurve $P(T)_E$ in Abhängigkeit der Temperatur aufzutragen (siehe Abbildung 4.4). Nun kann nach einem geeigneten Polynom-Fit der $P(T)$ -Kurve die Ableitung $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ gebildet und anschließend nach dem E-Feld integriert werden, um die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} bzw. die EC-Entropieänderung ΔS_{EC} zu bestimmen.

Die indirekte EC-Messmethode klingt trivial. Allerdings müssen einige physikalische Phänomene berücksichtigt werden, die in realen Materialsystemen auftreten. Denn die Maxwell-Relationen, wovon die obigen Gleichungen hergeleitet wurden, gelten prinzipiell nur für unbelastete Systeme unter adiabatischer Bedingung im thermischen Gleichgewicht.²¹⁷ Das untersuchte Materialsystem kann jedoch von den Bedingungen eines solchen quasi-statischen Modells abweichen. Somit können bei der Bestimmung des ECE Ungenauigkeiten entstehen.

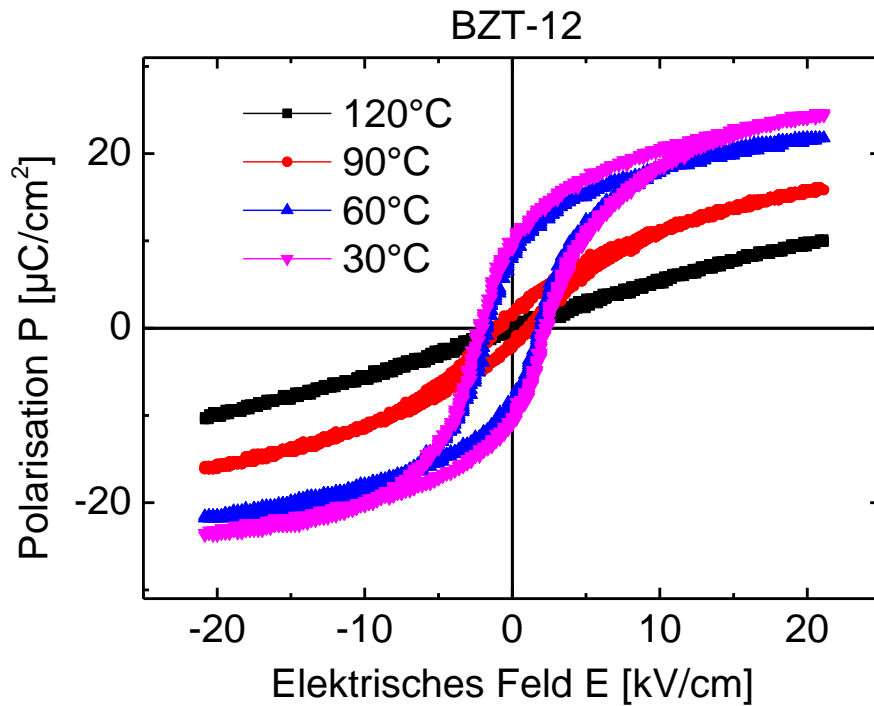


Abbildung 4.3 Typische Hysteresekurven $P(E)$ in Abhängigkeit vom elektrischen Feld bei unterschiedlichen Temperaturen und $f = 100$ Hz für $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) Probe. (Ref. 113)

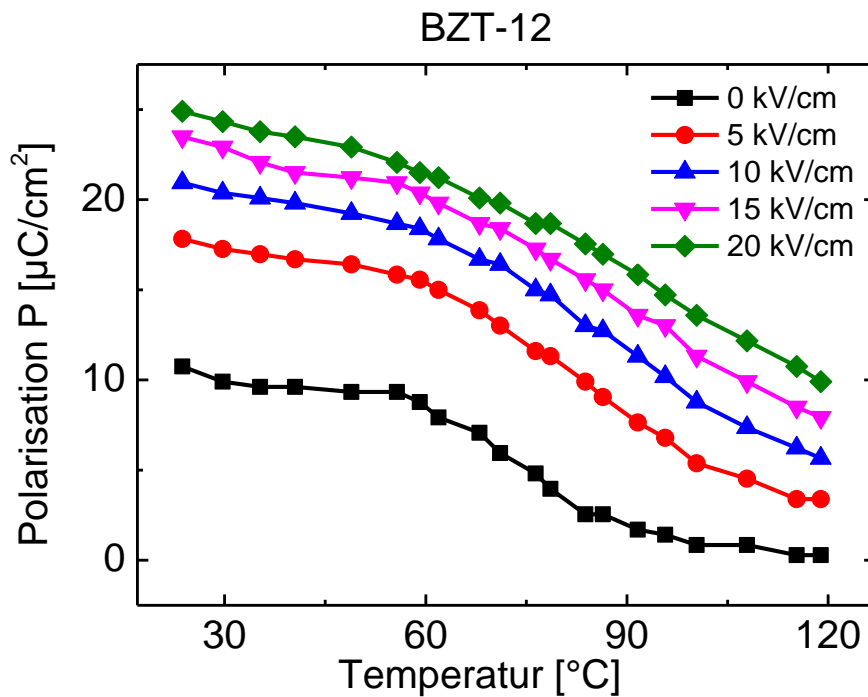


Abbildung 4.4 Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten E-Feldern für $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) Probe.. (Ref. 113)

Folgende physikalische Erscheinungen und einige Faktoren müssen bei einem realen Materialsystem beachtet werden:

- Beim Anlegen einer Wechselspannung findet eine dynamische Messung des ECE statt, wobei die endliche Relaxationszeit der Polarisation zu der Ableitung $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ beiträgt. Dieser dynamische Beitrag nimmt mit der Frequenz der Wechselspannung und Feld-Amplitude zu.²²⁰ Die Hysteresen werden üblicherweise mit einer Frequenz von 100 Hz oder höher gemessen, welches weder als isotherm noch als adiabatisch angesehen werden kann. Dies führt zum systematischen Fehler bei der Bestimmung von ΔT_{EC} mit der indirekten EC-Messmethode. Crossley et al. haben vorgeschlagen die Hysteresemessungen mit kleiner Frequenz durchzuführen, um quasi-isotherme Bedingungen zu erzielen und somit diesen systematischen Fehler zu minimieren.¹⁴⁹
- In einem polydomänigen System findet mit dynamischen Domänen beim angelegten E-Feld durch den Übertrag an akustische Moden eine Entropiereduzierung statt, welches auch zur Verkleinerung des ECE führt.²¹⁷ In diesen theoretischen Ansätzen werden die Effekte der FE-Domäne nicht berücksichtigt. Diese gelten viel mehr für eindomänige Kristalle.⁶⁸ Um also genaue und zuverlässige Werte mit der indirekten Methode zu erhalten, ist es erforderlich das FE-System zu einem eindomänigen Zustand zu bringen. Bei einem polydomänigen System werden dafür ultrahohe E-Felder benötigt, welches aufgrund der begrenzten dielektrischen Durchschlagsfestigkeit schwer realisierbar ist.^{221,222} Le Goupil et al. haben zur Bestätigung dieses Punktes zwei Arbeiten veröffentlicht. Sie erzielten nämlich im $[001]_c$ -orientierten PMN-30PT Einkristall eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der direkten und indirekten Messmethode,²²³ wohingegen von derselben Gruppe in $0.82(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.18(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ polykristallinen Keramik-Probe eine erhebliche Diskrepanz zwischen den Messmethoden festgestellt wurde.¹¹⁹ Sie begründeten es, wie oben bereits erwähnt, mit der nicht kompletten Sättigungspolarisation der Keramik-Probe, womit kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt.
- Für nicht-ergodische Systeme (wie z.B. bei Relaxoren) treten große Diskrepanzen zwischen den direkten und indirekten EC-Messungen auf. Typische nicht-ergodische Systeme besitzen sehr langsame Relaxationszeiten. Die Messprozedur selber ändert den Zustand des Materials („*memory effect*“). Dies führt dazu, dass bei zwei unterschiedlichen Messvorgängen, wie die direkte und indirekte, auch zwei unterschiedliche Ergebnisse für den ECE erzielt werden. Lu et al. haben den Vergleich der beiden Messmethoden im PVDF-basierten Relaxor untersucht.¹⁶⁵ Sie zeigten, dass die indirekte Messmethode, welche für ergodische

Systeme gilt, zur Bestimmung des ECE in nicht-ergodischen Systemen unzureichend ist. Sie konnten weder bei der Größe noch bei der Temperaturabhängigkeit des ECE eine Übereinstimmung zwischen der direkten und indirekten Messmethode im Relaxor-System finden. Es ist außerdem bekannt, dass in Relaxoren PNR's oberhalb der Phasenübergangstemperatur existieren, die in Maxwell-Relationen nicht berücksichtigt werden. Diese PNR's werden beim Anlegen des E-Felds ausgerichtet, die prinzipiell einen extrinsischen Beitrag zur Entropieänderung leisten und somit zur Erhöhung von ΔT_{EC} führen.^{113,224}

- Die indirekte Messmethode ist im Prinzip nur dann anwendbar, wenn die Funktionen der Polarisation $P(E,T)$ und der Wärmekapazität $C_E(T,E)$ keine Singularitäten aufweisen. Singularitäten treten in diesen Funktionen allerdings dann auf, wenn im System ein Phasenübergang stattfindet, was zum Erzielen eines hohen ECE unvermeidbar ist. Grundsätzlich gelten die Gleichungen (4.3) und (4.4) nicht für Systeme mit Phasenübergang erster Ordnung, die thermodynamisch nicht reversibel sind.²²⁵ Wie in Abbildung 2.10 (b) gezeigt wurde, findet beim Phasenübergang erster Ordnung eine sprunghafte Polarisations-Änderung bei T_C statt. Dadurch wird an diesem Punkt die Bestimmung von $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ und der Wärmekapazität sichtlich erschwert. In Experimenten tritt der Phasenübergang üblicherweise in einem Temperaturbereich mit Phasenkoexistenz auf. Die latente Wärme, die die abgegebene bzw. aufgenommene Energiemenge im Koexistenzbereich von zwei Phasen beschreibt, ist für den Phasenübergang erster Ordnung ein wichtiger Faktor, dessen Beitrag bei der indirekten EC-Messmethode nicht berücksichtigt wird.²²⁶
- Die Wärmekapazität $C_E(T,E)$, die laut Gleichung (4.9) bei der Berechnung von ΔT_{EC} erforderlich ist, zeigt üblicherweise Feld- und Temperaturabhängigkeit. In der Literatur wird hingegen für die Wärmekapazität oftmals ein konstanter Wert angenommen oder nur als temperaturabhängig angesehen, welches zu einem systematischen Fehler bei der Berechnung von ΔT_{EC} mit der indirekten Messmethode führt.⁵ Thermodynamische Kalkulationen und *first-principles* Berechnungen haben gezeigt, dass im BaTiO_3 als klassisches Ferroelektrikum das scharfe Maximum („*peak*“) der Wärmekapazität $C_E(T,E)$ in der Nähe des PE-FE Phasenübergangs (erster Ordnung) mit dem Erhöhen des E-Felds breiter und kleiner wird und sich in Richtung höherer Temperatur verschiebt (siehe Abbildung 4.5).^{196,226} Novak et al. bestätigten experimentell diese theoretischen Ansätze und zeigten signifikante Änderungen der Wärmekapazität beim Anlegen von hohen E-Feldern.¹⁹⁸ Der Hintergrund liegt darin, dass die latente Wärme, die mit dem Phasenübergang erster Ordnung auftritt, mit einem sehr hohen E-Feld voll-

ständig freigesetzt werden kann. Dies führt dazu, dass der Phasenübergang erster Ordnung bei sehr hohen E-Feldern zu einem Phasenübergang zweiter Ordnung übergeht (siehe Abbildung 3.12 und 4.5) und somit der Peak der Wärmekapazität abnimmt, da die latente Wärme gleich der Fläche unter dem Peak der Wärmekapazität ist. Wenn nun angenommen wird, dass die Wärmekapazität feldunabhängig ist, folgt mit der Relation $C(E,T) < C(0, T)$ (siehe Abbildung 4.5), dass je nach Größe des angelegten E-Felds auch die Differenzen bei der Bestimmung des ECE im realen Fall in der Nähe des Phasenübergangs größer werden. Somit wird in der Gleichung (4.9) die Wärmekapazität mit der Annahme der Feldunabhängigkeit überbewertet, welches zu einer Unterschätzung vom realen ΔT_{EC} führt. Dieser Fakt wurde von vielen EC-Forschungsarbeiten, die in der Literatur aufzufinden sind, nicht zu Kenntnis genommen.⁴

- Die Hysteresemessungen werden, wie oben bereits beschrieben, bei konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt. Anschließend wird die Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 4.4).

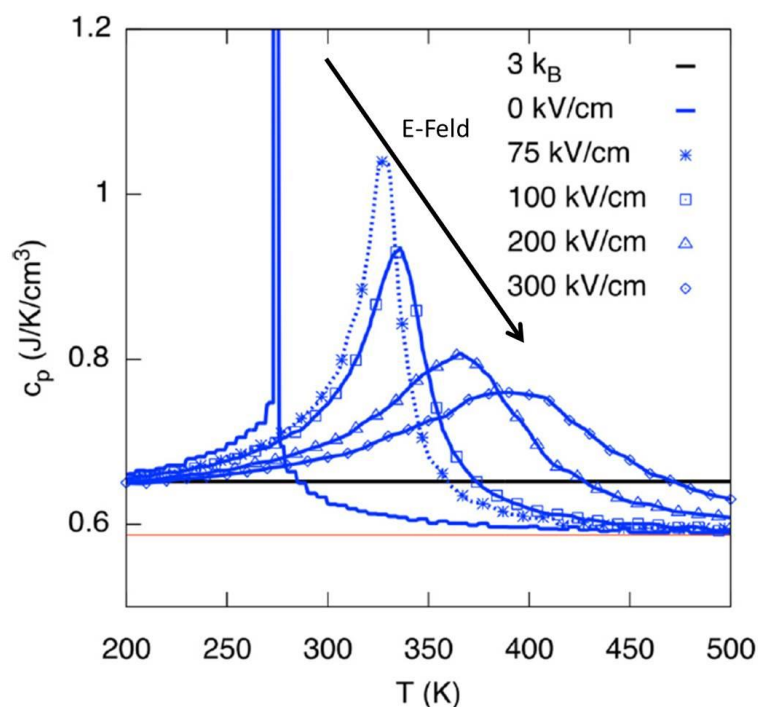


Abbildung 4.5 Kalkulierte spezifische Wärmekapazität des BaTiO₃ Kristalls mit dem Hamiltonian Modell in Abhängigkeit der Temperatur und elektrischem Feld. Für den besseren Vergleich wurde der Dulong-Petit Wert ($= 3 k_B$) als schwarze Linie eingezeichnet. Die rote Linie zeigt den kleinsten Wert für c_p bei höherer Temperatur. Die Temperaturskala wurde vom eingesetzten Simulationsmodell übernommen, stimmt jedoch nicht mit dem Phasenübergang vom realen BaTiO₃ Kristall überein. (Ref. 226)

Diese P-T Kurve wird mit einem Polynom fünfter bzw. sechster Ordnung gefittet um mit der Gleichung (4.9) auf ΔT_{EC} zurückzuschließen. Hier ist zu beachten, dass das Temperaturintervall möglichst klein gehalten wird, um möglichst glatte P-T Kurven zu erreichen und einen passenden Fit durchzuführen. Anderenfalls werden außergewöhnliche Ergebnisse ermittelt, die mit unterschiedlichen Polynom-Fits zu unterschiedlichen EC-Werten oder zu fehlerhaften EC-Peaks bei Temperaturen führen, wo kein Phasenübergang im System stattfindet. In dem Sinne müssten einige Publikationen mit Vorsicht betrachtet werden, wo beispielsweise der Polarisationswert des Systems bei der ersten gemessenen Temperatur ein Maximum besitzt und anschließend stark abklingt. Dies führt zu einem hohen Wert für $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ und entsprechend auch zu einem hohen ΔT_{EC} . So wurden bereits einige Arbeiten mit der indirekten EC-Messmethode veröffentlicht, die bei Raumtemperatur EC-Maxima besitzen und bei höherer Temperatur stark abnehmen.^{144,166} Die Maxima bei den gemessenen Start-Temperaturen (\approx Raumtemperatur) wurden mit dem AFE-FE Phasenübergang des dotierten PLZT-Systems begründet. Diese Aussage kann stimmen, muss jedoch überprüft werden indem unterhalb der Raumtemperatur ebenfalls Hysteresemessungen durchgeführt werden, um das ECE-Maximum in der Umgebung der Raumtemperatur komplett zu identifizieren.

Mit den oben genannten Punkten wird ersichtlich, dass die indirekte EC-Messmethode vorsichtig und unter Beachtung dieser Faktoren eingesetzt werden sollte. Für eine schnelle und grobe Abschätzung des ECE ist diese Methode anwendbar. Jedoch müsste für eine feine und genaue ECE-Bestimmung auf direkte Messmethoden zurückgegriffen werden, die im Kapitel 4.3 näher erläutert werden.

4.2.2 Indirekte EC-Bestimmung mit phänomenologischem Ansatz

Eine weitere indirekte Messmethode basiert auf den phänomenologischen Ansatz der Landau-Theorie, der jedoch in der Literatur selten Anwendung findet. Dazu wird die Gibbs Energie im Zusammenhang mit der elektrischen Polarisation wie folgt ausgedrückt²²⁷:

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \dots - EP \quad (4.6)$$

Hier ist der erste phänomenologische Koeffizient α mit $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ temperaturabhängig und die restlichen Koeffizienten α_0 , β und γ temperaturunabhängig. Mit

$\Delta S = -(\partial G / \partial T)_E$ folgt für die Entropieänderung aus (4.6)

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\alpha_0 P^2 \quad (4.7)$$

und mit $\Delta T_{EC} = (T\Delta S/C_E)$ gilt für die adiabatische EC-Temperaturänderung

$$\Delta T_{EC} = -\frac{1}{2C_E}\alpha_0 T P^2 \quad (4.8)$$

Im Falle eines Phasenübergangs zweiter Ordnung können die Koeffizienten α_0 und β mit der Gleichung der Polarisierung

$$P^2 = \frac{\alpha_0(T_C - T)}{\beta} \quad (4.9)$$

und mit der Formel der reziproken Permittivität bestimmt werden:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right) = \frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0(T_C - T) + 3\beta P^2 \quad \text{falls } T < T_C \quad (4.10)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right) = \frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0(T - T_C) \quad \text{falls } T > T_C \quad (4.11)$$

Mit den obigen Gleichungen (4.9), (4.10) und (4.11) kann die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} auf indirektem Wege durch Messungen der Polarisierung $P(T, E)$ und der reziproken Permittivität bestimmt werden.^{65,90,228,229}

Im Falle eines Phasenübergangs erster Ordnung muss die latente Wärme mitberücksichtigt werden, die proportional zur sprunghaften Polarisationsänderung beim Phasenübergang ist, um die dipolare Entropieänderung zu berechnen:

$$\Delta S = -\int_0^E \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE + \Delta P \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (4.12)$$

Komplikationen könnten mit diesem phänomenologischen Ansatz auftreten, wenn nichtlineare Systeme mit Termen höherer Ordnung berücksichtigt werden müssten (siehe Gleichungen (2.12) und (3.25)), welches die EC-Analyse komplexer machen würde.

4.3 Direkte EC-Messmethoden

In diesem Kapitel wird zuerst ein kurzer Überblick und Erläuterung über direkte EC-Messmethoden gegeben, die in der Literatur aufzufinden sind. Im zweiten und dritten Teil werden die im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten EC-Messgeräte detailliert präsentiert. Hierbei handelt es sich um die Modifizierung einer dynamischen Differenzkalorimetrie (*Abk.: DSC, engl.: differential scanning calorimeter*) und der Neuentwicklung eines quasi-adiabatischen Kalorimeters.

4.3.1 Überblick der direkten EC-Messmethoden in der Literatur

Typische direkte EC-Messmethoden nehmen die Temperatur der Probe mit diversen Instrumenten (wie z.B. mit einem Thermoelement, speziell angefertigte Kalorimeter, IR Kamera oder Scanning Thermal Microscopy) auf. Dabei wird üblicherweise ein periodisches rechteckförmiges E-Feld an die Probe angelegt. Abbildung 4.6 zeigt den typischen Verlauf der EC-Temperaturmessung und die Funktion des E-Felds. Bei direkten Messmethoden ist es wichtig die Probentemperatur möglichst von der Umgebung thermisch isoliert aufzunehmen. Im idealen adiabatischen Fall sollte die Temperaturänderung nach dem Anlegen des E-Felds konstant bleiben und somit keine thermischen Verluste aufzeigen (siehe Abbildung 4.6 gestrichelte grüne Linie).

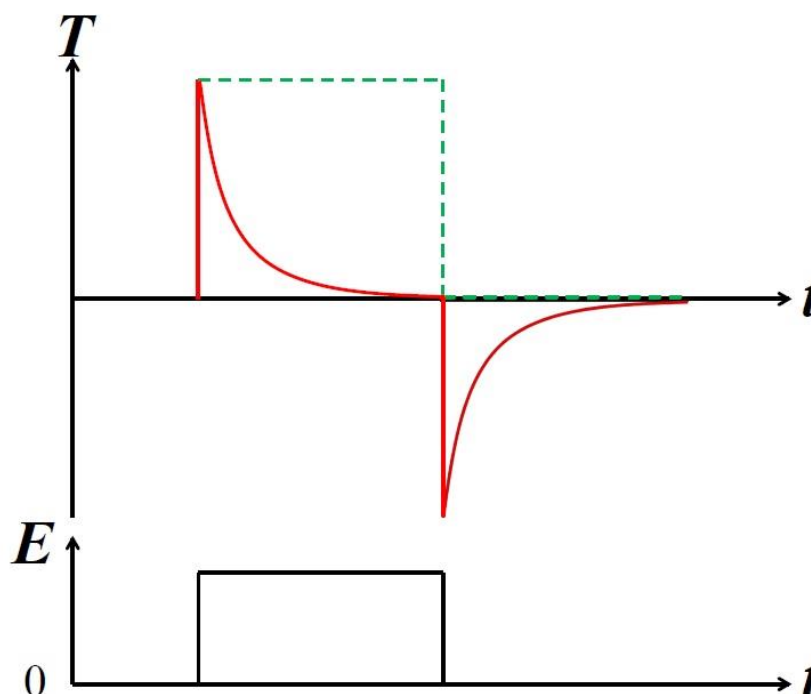


Abbildung 4.6 Typischer zeitabhängiger Verlauf der EC-Temperaturänderung mit der direkten Messmethode und Funktion des E-Felds. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf unter ideal-adiabatischer Bedingung.

Im praktischen Fall ist es jedoch quasi unmöglich ideale adiabatische Bedingungen zu gewährleisten. Es findet immer ein Wärmeaustausch zwischen dem EC-Material und der Umgebung statt, welches zum exponentiellen Verlauf der EC-Temperaturänderung führt. Die Wärmeübertragungsarten werden im Kapitel 4.3.3 näher beschrieben. In diesem Fall muss beachtet werden, dass die Zeitkonstante zum Anlegen bzw. zum Entfernen des E-Felds viel kleiner ist als die Zeitkonstante des Wärmeaustauschs zwischen dem EC-Material und der Umgebung, um quasi-adiabatische Bedingungen anzunehmen. Diese Bedingung kann aufgrund der ausreichenden Wärmekapazität in Bulk-Proben und in meisten Dickfilmen erfüllt werden, wohingegen es für Dünnsfilme (mit Substrat) schwierig ist diese Bedingung aufrecht zu erhalten. In der Tabelle 3.4 wird ersichtlich, dass ECE in Dünnsfilmen größtenteils mit der indirekten Messmethode bestimmt wurden. Außerdem ist es bei jeder entwickelten Messmethode sehr wichtig die Kalibrierung richtig durchzuführen, um thermische Verluste während den Messungen mit einzukalkulieren.

4.3.1.1 Direkte Temperatureaufnahme mit Thermometer und Thermoelement

Das Thermoelement basiert auf dem thermoelektrischen Effekt und ist ein recht triviales Instrument, um Temperaturen und EC-Temperaturänderungen aufzunehmen. Neben Thermoelementen kommen auch zahlreiche Thermometer zum Einsatz, die auf verschiedene Prinzipien basieren. In der Regel wird das Thermoelement bzw. Thermosensor mit einer wärmeleitenden Paste mit der Probe kontaktiert bzw. geklebt, um einen ausreichend guten thermischen Kontakt zu erzielen.^{93,185,230} Allerdings können Thermoelemente bzw. Thermosensoren in einer nicht-adiabatischen Bedingung (z.B. unter Atmosphäre) hohe thermische Verluste mit der Umgebung aufweisen, womit keine zuverlässige ECE-Messung des Materials erzielbar ist. Vielmehr werden diese Temperatursensoren in Kalorimeter-Systemen wie z.B. im quasi-adiabatischen Kalorimeter (siehe Kapitel 4.3.3), im hochauflösenden Kalorimeter^{65,198,231} und im Scanning Thermal Microscopy^{149,232} integriert, die hochauflösende EC-Werte liefern können.

4.3.1.2 Spezialangefertigte ECE-Kalorimeter

In dem vergangenen Jahrzehnt wurden im Rahmen der EC-Forschung einige spezialangefertigte EC-Kalorimeter präsentiert. So wurde zum Beispiel von der Gruppe vom Prof. Kutnjak ein Messgerät konstruiert, das als „hochauflösendes“ Kalorimeter bezeichnet wurde.^{65,195,19,205,231} Bei diesem Kalorimeter wird die Probe (mit Elektroden beidseitig gesputtert) auf der einen Seite mit einem Heizelement kontaktiert und auf der anderen Seite mit einem „small bead“ Thermistor, welches von der Bauform sehr

klein ist und somit geringfügige Wärmekapazität aufweist. Ein Thermistor ist quasi ein elektrischer Widerstand, dessen Wert sich mit der Temperatur reproduzierbar ändert. Somit wird hier eine Widerstandsänderung gemessen, welches auf die Temperaturänderung des EC-Materials zurückzuführen ist. Dieses Kalorimeter kann neben dem AC-Modus auch im Relaxationsmodus eingesetzt werden. Beim AC-Modus wird eine sinusförmige Heizleistung an die Probe angelegt, um beispielsweise die Wärmekapazität (auch unter E-Feld messbar) der Probe zu bestimmen. Beim Relaxationsmodus wird die Probe mit einer konstanten Leistung pulsformig geheizt. Anschließend wird die Heizleistung entfernt, womit über die Relaxationszeit der Probe (zurück zur Anfangstemperatur) die Wärmekapazität berechnet werden kann. Für EC-Messungen wird das E-Feld mit sehr dünnen Kupferlackdrähten an die Probe angelegt und anschließend die Temperaturänderung gemessen. Der ECE wurde mit dem hochauflösenden Kalorimeter in Bulk-Keramiken, Einkristalle und in Dünnschichten gemessen.^{65,195,228,233} Der Nachteil dieses Kalorimeters ist, dass es unter Sauerstoff-Atmosphäre betrieben wird, sodass keine (quasi-) adiabatische Bedingung gewährleistet ist. Dieses hochauflösende Kalorimeter wurde vielseitig eingesetzt. So wurde damit auch die Feldabhängigkeit der latenten Wärme bestimmt, um die Phasenübergänge der Relaxoren zu untersuchen.²³⁴

Ein anderes EC-Kalorimeter wurde von der Gruppe vom Prof. Zhang aus der Pennstate Universität spezialangefertigt. Das Messprinzip hierbei beruht auf den Vergleich die von der Probe erzeugte EC-Wärme mit der Wärme des Referenzwiderstands, welcher gleichzeitig als Heizelement verwendet wird. Die Probe wird auf dem Heizwiderstand kontaktiert. Unterhalb des Heizwiderstands befindet sich der Wärmeflussensor, womit die erzeugte Wärme der EC-Probe und des Heizwiderstands gemessen wird (erzeugte Wärme = Fläche unter den Peaks der gemessenen Spannung). Es wird an den Heizwiderstand eine bestimmte Spannung angelegt, wodurch eine Joulesche Wärme generiert wird, deren Fläche unter dem Peak gleichgroß ist, wie die von der EC-Probe. Somit kann die erzeugte bzw. absorbierte Wärme der EC-Probe mit der Jouleschen Wärme des Heizwiderstands gleichgesetzt werden. Anschließend kann die EC-Temperaturänderung der Probe mit bekannten Gleichungen bestimmt werden.

Weiterhin wurde als neuartiges EC-Messgerät ein Laser-basiertes Kalorimeter entwickelt, welches zur direkten Charakterisierung des ECE in Dünnschichten den temperaturabhängigen Reflexionsgrad des oberen Metalls (wurde zusätzlich zu der Top-Elektrode der Probe gesputtert) misst.²³⁵ Dabei hat die Gruppe festgestellt, dass neben dem ECE in Dünnschichten aufgrund der mechanischen Klemmung mit dem Substrat auch ein bisher unbekannter Beitrag durch elastokalorischen Effekt geleistet wird.

ECE in organischen Dünnschichten wurden von einer anderen Gruppe mithilfe von Mikro-Thermometern gemessen, die auf dem Substrat des Dünnschichtes integriert sind und so gleich ebenfalls mit der Jouleschen Wärme als Heizelemente dienen. Die eingesetzten Thermometer werden vorher kalibriert, um schließlich den ECE zu bestimmen.

Bei den oben genannten spezialangefertigten Kalorimetern wurden zwar diverse Messtechniken eingesetzt und kalibriert, um auf direktem Wege den ECE der Probe zu messen. Allerdings wurde bei keinem die notwendige (quasi-) adiabatische Bedingung zur Messung der EC-Temperaturänderung berücksichtigt. Unter der Berücksichtigung dieser Bedingung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein quasi-adiabatisches Kalorimeter entwickelt, welches im Kapitel 4.3.3 detailliert beschrieben wird.

4.3.1.3 Infrarot Kamera

Kompakte und schnelle Infrarot (IR) Kameras können kontaktlos sehr genaue und räumlich hochauflösende ECE-Ergebnisse zeitabhängig liefern.^{228,232,236,237} In Abhängigkeit des Sensortyps sind zwei verschiedene IR-Methoden bekannt. Die erste Methode besitzt eine sehr schnelle Reaktionszeit im μs -Bereich. Diese Methode kann für Dünnschichten eingesetzt werden, wo aufgrund der starken thermischen Kopplung mit dem Substrat sehr schnelle EC-Messungen notwendig sind.²²⁸

Bei der zweiten Methode wird eine IR-Kamera verwendet, die nicht nur zeitabhängig sondern auch räumlich hochaufgelöste Temperaturen detektieren kann. Mit der zusätzlichen räumlichen Aufnahmefunktion sind diese Kameras nicht ultraschnell wie in der ersten Methode und sind eher für Dünnschichten mit Substraten ungeeignet. Allerdings können damit dickere freistehende Polymerfilme, Dickfilme mit sehr dünnen Substraten oder auch MLC's gemessen werden.⁴ Die hier aufgenommenen Wärmebilder besitzen typischerweise eine effektive räumliche Auflösung von mehreren Mikrometern und eine thermische Empfindlichkeit von ca. 20 mK. Die Bildfrequenz der IR Kamera ist ein entscheidender Faktor, um die EC-Temperaturänderungen sehr schnell als Bildfolge aufnehmen zu können. Hier gibt es mittlerweile Produkte auf dem Markt, die im 100 Hz bis kHz-Bereich arbeiten und somit für die ECE-Messung eine quasi-adiabatische Bedingung gewährleisten können.²³⁸ Bei IR-Messungen mit hoher Genauigkeit muss beachtet werden, dass die Probe eine plane Oberfläche besitzt. Denn der Emissionsgrad ist stark von der Oberflächenrauheit abhängig. Im Falle einer rauen Oberfläche würde das Wärmebild falsche Informationen liefern bevor die kalorische Messung mit dem E-Feld durchgeführt wird. Dies muss durch Einstellen der Emissivität vor dem Beginn der Messung kalibriert werden.^{232,239} Der wesentliche Vorteil der zweiten IR-Methode ist die Eigenschaft der räumlichen Auflösung, womit wichtige Informationen über die Homogenität und Qualität des ECE quer über das Material geliefert werden können. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft die EC-Temperaturvariationen auf einer MLC Oberfläche. Hier werden im rechten Bild die EC-Temperaturkurven als Funktion der Zeit für vier unterschiedliche Lokalisationen auf der MLC Oberfläche dargestellt.²³² In Arbeit von Kar-Narayan et al. wurde außerdem festgestellt, dass eine EC-Messung auf der Seite des MLC's (= aktiver EC-Bereich zwischen den Elektroden-Terminals) zu anderen Ergebnissen führt als wenn die Messung direkt auf dem metallischen Terminal stattfindet.

Im Vergleich wurden bis zu 60% höhere ECE-Werte bei der Messung von der Seite erzielt. Dies unterstreicht die Existenz des räumlich verteilten inhomogenen ECE in MLC's, die in theoretischen Ansätzen nicht berücksichtigt wird.^{184,240}

Schlussendlich kann festgehalten werden, dass Messungen mit IR Kameras zeit- und feldabhängig verlässliche Daten für den ECE in verschiedenen Bauformen liefern können.^{232,236} Die EC-Ergebnisse mit der IR Kamera zeigten beim Vergleich gute Übereinstimmung mit anderen Messmethoden, die mit Thermoelement²³² und mit der DSC²³⁶ durchgeführt wurden.

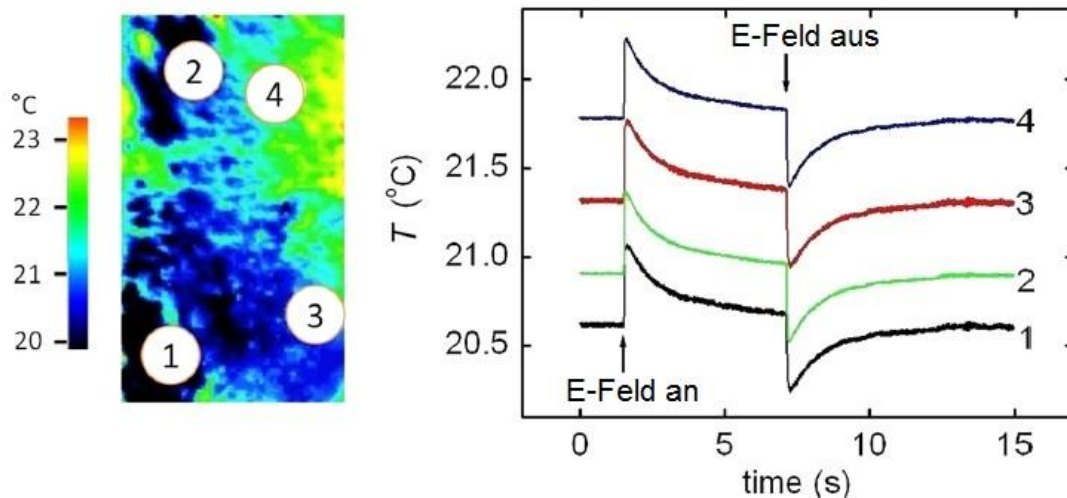


Abbildung 4.7 Links: Wärmebild der MLC Oberfläche, das aufgrund der Oberflächenrauheit Unterschiede im Emissionsgrad zeigt, die zu lokalen Temperaturvariationen führen. Rechts: EC-Temperaturänderungen auf vier unterschiedlichen Lokalisationen, die im linken Bild gekennzeichnet sind. (Ref. 232)

4.3.1.4 Scanning Thermal Microscopy

Scanning Thermal Microscopy (SThM) stellt eine weitere direkte EC-Messmethode dar, die von Kar-Narayan et al. entwickelt wurde (siehe Abbildung 4.8).^{4,185} Die Scan-Prüfspitze beinhaltet ein sehr empfindliches und dünnes Platin-Thermometer, das eine Temporauflösung von ca. 0,1 K besitzt.⁶⁵ Im Vergleich zu dem Dünnsfilm verfügt die SThM-Prüfspitze über eine sehr kleine thermische Masse, die mit einer kurzen Reaktionszeit schnelle und präzise EC-Messungen ermöglicht. Diese Messmethode wurde bereits vielseitig in verschiedenen Bauformen, wie in organischen und anorganischen Dünnsfilmen¹⁴⁹ und in MLC's¹⁸⁵, angewandt. Es wurde beispielsweise herausgestellt, dass die gemessene EC-Temperaturänderung und deren zeitabhängiger Verlauf stark von der Distanz zwischen der Prüfspitze und dem gescannten Bereich abhängen. Wie

bei IR Kameras ist bei der SThM-Methode ein lokaler Temperatur-Scan des Oberflächenprofils möglich, welches für die EC-Untersuchung an Epitaxie-Filmen sehr interessant ist. Andererseits ist die Messung mit der SThM sehr zeitintensiv. So wird eine relativ lange Zeit benötigt, um eine ganze Probenoberfläche zu scannen oder um eine Kalibrierung mit einem bekannten Temperaturprofil durchzuführen.

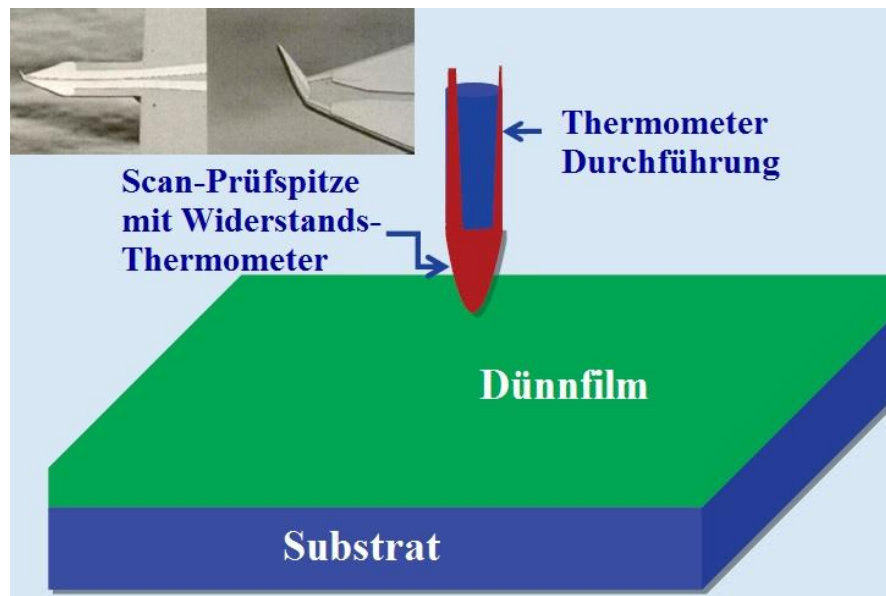


Abbildung 4.8 Schematische Darstellung der SThM Thermometer-Spitze (Ref. 65)

4.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: *Differential Scanning Calorimeter*) ist eine sehr weit verbreitete und am häufigsten eingesetzte thermische Analysenmethode zur Bestimmung von Enthalpieänderungen und Umwandlungstemperaturen an Feststoffen und Flüssigkeiten mit einem kontrollierten Temperaturprogramm. Neben der Dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (engl.: *heat flux DSC*) wird die Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie (DLDK, engl.: *power compensating DSC*) als DSC-Messverfahren eingesetzt.²⁴¹ Bei der Dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie werden Referenz- und Probetiegel in zwei voneinander thermisch isolierten Öfen platziert. Diese werden so geregelt, dass in beiden Öfen stets die gleiche Temperatur herrscht. Die elektrische Leistung, die zur Regelung notwendig ist, wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. In dieser Arbeit wird die DLDK nicht weiter erläutert. Darüber hinaus wird die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie, mit *DSC* abgekürzt, im folgenden Teil näher beschrieben.

4.3.2.1 Messprinzip der DSC

Eine DSC-Messzelle besteht grundsätzlich aus einem Ofen und zwei Sensorflächen für die Platzierung der Referenz- und Probetiegel (siehe Abbildung 4.9). Diese Sensorflächen sind mit Thermoelementen verbunden bzw. sie sind sogar selbst Teil der Thermoelemente. Somit besteht die Möglichkeit neben der Erfassung der Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probenseite, was dem gemessenen DSC-Signal entspricht, auch die absolute Temperatur der Referenz- und Probenseite zu bestimmen. Die Referenz (meist leerer Tiegel) und die zu untersuchende Probe werden durch den gemeinsamen Ofen demselben Temperaturprogramm unterworfen. Da die Probe eine bestimmte Wärmekapazität c_p besitzt, kommt es beim Aufheizen der DSC-Messzelle zur langsameren Erwärmung der Probenseite als der Referenzseite, d.h. die Probentemperatur steigt mit der Zeit langsamer an als die Referenztemperatur (siehe Abbildung 4.10).

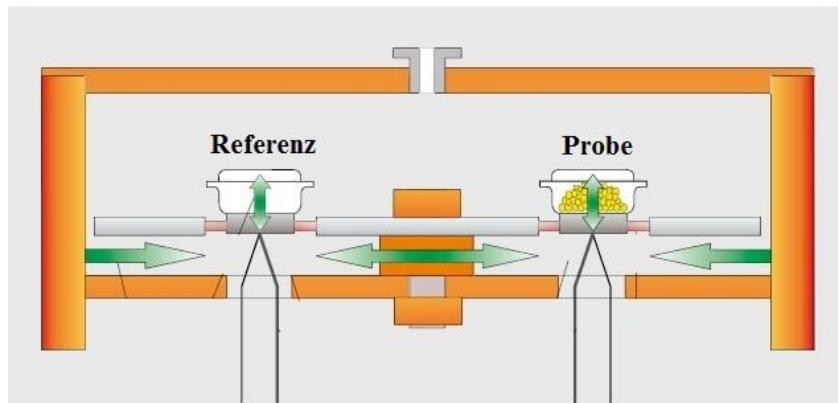


Abbildung 4.9 Schematische Darstellung der DSC-Messzelle (Ref. 242)

Beim Aufheizen mit einer konstanten Heizrate verhalten sich die Kurven der Proben- und Referenztemperatur parallel zueinander, bis eine Probenreaktion eintritt. In diesem beispielhaften Fall beginnt die Probe bei t_1 (Temperatur T_M) zu schmelzen. So entsteht zwischen der Probe und Referenz eine Temperaturdifferenz ΔT . Während eines endothermen Schmelzens muss die Probentemperatur nämlich solange konstant bleiben (2. Hauptsatz der Thermodynamik), bis der Schmelzvorgang komplett abgeschlossen ist. Nach dem beendeten Schmelzvorgang nimmt die Probentemperatur wieder zu und verläuft ab dem Zeitpunkt t_2 erneut linear. Die Temperaturdifferenz ($\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Ref}}$) der beiden Temperaturkurven wird in der unteren Bildhälfte der Abbildung 4.10 gezeigt. Der Peak repräsentiert hierbei den endothermen Schmelzvorgang. Die Fläche des Peaks ist der Umwandlungswärme (Enthalpieänderung ΔH) proportional. Für die genaue Auswertung muss eine Kalibrierung des DSC-Messgeräts mit Substanzen, wovon die Schmelzwärmen bekannt sind, vorausgehen.

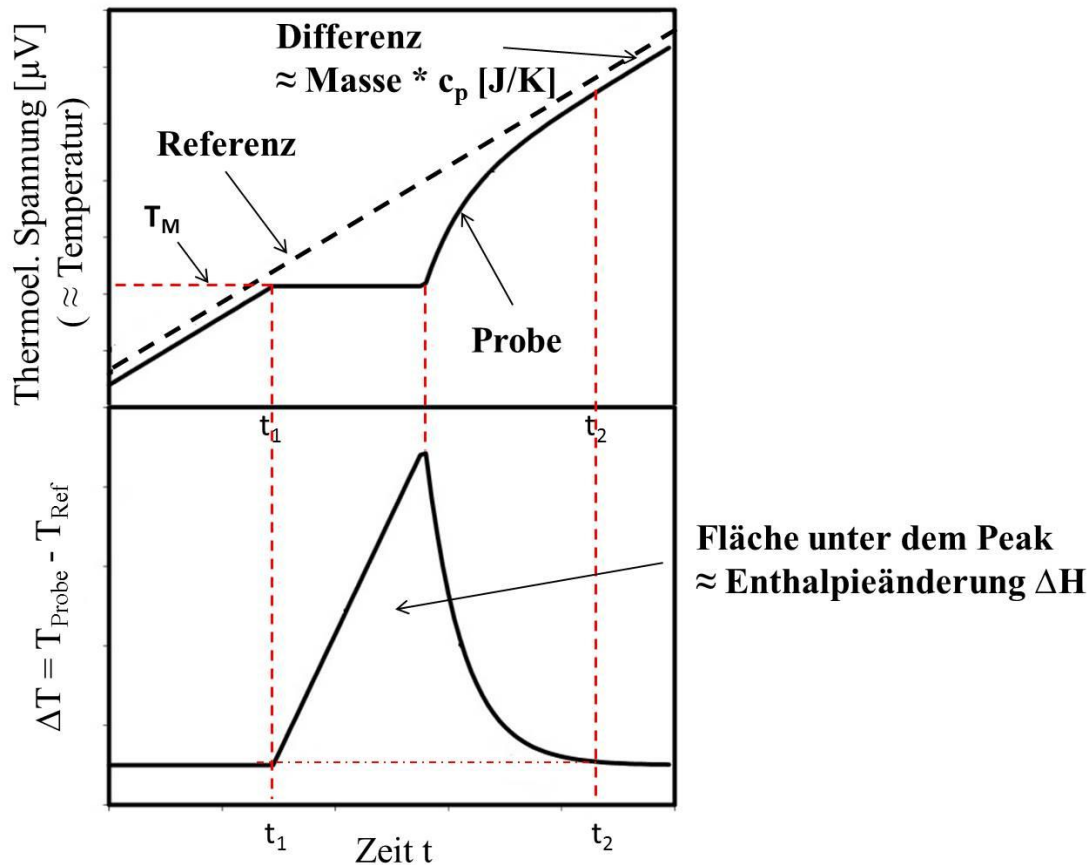


Abbildung 4.10 Zeitabhängige DSC-Messung mit einer Referenz (oben: gestrichelte Kurve) und Probe (oben: durchgezogene Kurve). Die Probe erfährt einen Schmelzübergang bei T_M . Daraus resultiert eine Temperaturdifferenz, die im unteren Diagramm gezeigt wird und proportional zur Enthalpieänderung ΔH ist.

Mit der DSC können unter anderem folgende Informationen abgeleitet werden:²⁴²

- Charakteristische Temperaturen: Kristallisieren, Reaktionen, Schmelzen, Strukturumwandlungen, Glasumwandlung (Phasenübergänge)
- Kristallisations-, Umwandlungs-, Reaktions- und Schmelzwärmen (Enthalpien)
- Spezifische Wärmekapazität
- Zersetzungspunkt
- Eutektische Reinheit
- Kinetische Betrachtungen chemischer Reaktionen

In Abhängigkeit des gemessenen Temperaturbereichs können verschiedene Tiegel eingesetzt werden. Am häufigsten werden Aluminium-Tiegel verwendet. In dieser Arbeit wurden DSC-Messungen mit einem Messgerät der Firma *Netzsch* mit dem Modell *DSC 204* durchgeführt, das in einem Temperaturbereich von -180 °C bis 700 °C messen kann. Die Genauigkeit zur Bestimmung der Enthalpieänderung liegt hier bei ca. 0,01

J/g. Außerdem besteht die Möglichkeit mit sehr kleinen Proben in Festkörper-, Pulver- oder Flüssigform (mit ab ca. 1 mg Masse) Experimente durchzuführen.

4.3.2.2 EC-Messungen mit der DSC

Mit einer Modifizierung der DSC-Messzelle sind damit direkte EC-Messungen möglich. Dabei muss die Möglichkeit bestehen E-Felder an die Probe anzulegen. Es muss außerdem gewährleistet werden, dass die restlichen Komponenten des DSC-Messgeräts vom E-Feld isoliert bleiben. Die EC-Messungen mit der DSC finden in isothermer Bedingung statt, welches die Stabilisierung der jeweiligen Temperatur voraussetzt. Somit kann die EC-Entropieänderung unter isothermer Bedingung und bei bekannter Wärmekapazität der Probe auch die EC-Temperaturänderung mit einer modifizierten DSC bestimmt werden. In der Literatur wurden bereits einige DSC-Messgeräte auf andere Art und Weise für ECE-Messungen modifiziert, womit verlässliche EC-Ergebnisse erzielt wurden.^{135,223,243} Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls solch eine DSC-Messzelle modifiziert, die in Abbildung 4.11 dargestellt wird.¹¹³

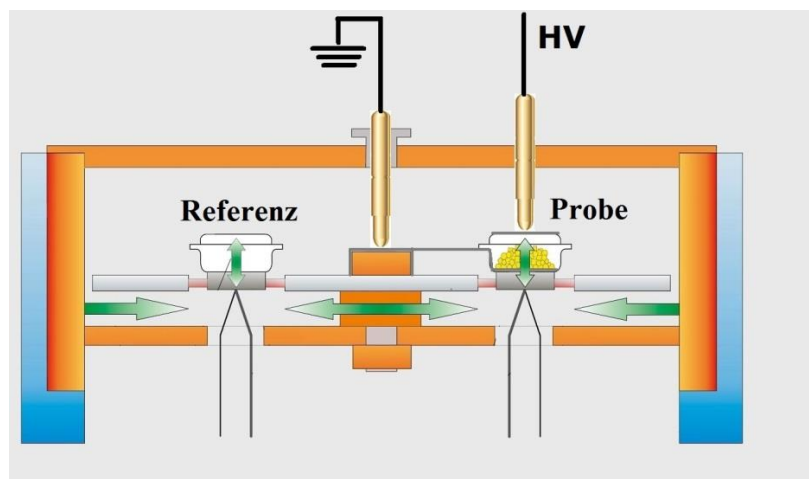


Abbildung 4.11 Modifizierte DSC-Messzelle zur Bestimmung des ECE in isothermer Bedingung (Ref. 113)

Um ein E-Feld anlegen zu können, wurden zuerst zwei Löcher für Drahtdurchführungen durch die DSC-Deckel gebohrt. Das DSC-Messgerät besitzt insgesamt drei ineinander liegende Deckel (Zwei Innere: aus vergoldetem Messing und das Äußere: Edelstahl). Diese Deckel wurden für die Modifizierung nachgebaut und mit Schrauben fixiert. Für die EC-Messungen werden Alumina-Tiegel verwendet, um elektrischen Kontakt mit dem DSC Sensor zu vermeiden. Die Alumina-Tiegel besitzen eine Höhe von 4 mm und einen Innendurchmesser von 5,5 mm. Auf der Referenzseite wird ein leerer Alumina-Tiegel platziert. Auf der Probenseite werden die innere Grundfläche und eine seitliche Fläche (in Abbildung 4.11 linke seitliche Fläche) des Alumina-Tiegels mit einem speziellen lötbaren Silberleitlack (*ESLTM Electrosience 9912-K silver paste*) gepinselt. (Das Brennprofil des Silberleitlacks wird im Kapitel 4.4.1 gezeigt.) Um das E-Feld an die

Probe anlegen zu können, werden kleine Federkontaktstifte der Firma *uwe electronic GmbH* mit der Modellbezeichnung UEBK-11552 eingesetzt. Die Federkontaktstifte besitzen jeweils eine Gesamtlänge von 10,95 mm und einen Durchmesser von 1,5 mm. Der maximale erreichbare Hub liegt bei 2,26 mm und der elektrische Widerstand bei ca. 20 m Ω . Die Federkontaktstifte sind mit vergoldeten Edelstahl-Federn ausgestattet und können beim Dauerbetrieb (24 h) zwischen den Temperaturen -55 °C bis +180 °C eingesetzt werden. Die Höhen der Federkontaktstifte werden jeweils so justiert und anschließend mit einem Hochtemperatur 2-Komponenten Kleber an den DSC Deckel fixiert, dass der elektrische Kontakt mit dem Nennhub (ca. 1,85 mm) hergestellt wird. Aufgrund des limitierten Bereichs innerhalb der DSC-Messzelle ist der Einsatz der Federkontaktstifte die optimale Lösung. Mit den Federkontaktstiften werden außerdem die richtige Platzierung und der mechanische Kontakt zwischen der Probe und dem DSC Sensor sichergestellt. Der rechte Federkontaktstift (siehe Abbildung 4.11 rechts) wird direkt mit der Top Elektrode der Probe kontaktiert. Der zweite Federkontakt (in der Mitte der Messzelle) wird durch einen kurzen dünnen Draht zwischen dem Alumina-Tiegel und der Mitte der Messzelle mit der unteren Elektrode der Probe kontaktiert. Eine sonderangefertigte MACOR[®]-Keramik wird in der Mitte der Messzelle platziert, welche auf der Oberfläche für den elektrischen Kontakt zwischen dem Federkontaktstift und der unteren Probenelektrode ebenfalls mit Silberleitlack beschichtet wird. Die Federkontaktstifte und die dünnen Kupferlackdrähte (ca. 0,05 mm dünn), die an Federkontaktstiften fein gelötet werden und nach außen führen, werden in Teflon-Schrumpfschläuchen eingebracht, sodass die komplette DSC Messzelle und die Durchführungen elektrisch isoliert sind. Üblicherweise werden Proben mit ca. 4 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke für EC-Messungen eingesetzt, sodass die größtmögliche Probenoberfläche mit dem DSC-Sensor in Kontakt kommt. Somit werden EC-Untersuchungen mit der DSC meistens mit Bulk-Proben durchgeführt. Proben mit kleinen Dimensionen und kleinen Wärmekapazitäten, wie Dünn- und Dickfilme, besitzen aufgrund der begrenzten Messauflösung der DSC keine hohe Response und sind daher für die DSC eher ungeeignet. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte des ECE-Messvorgangs mit der DSC erklärt.

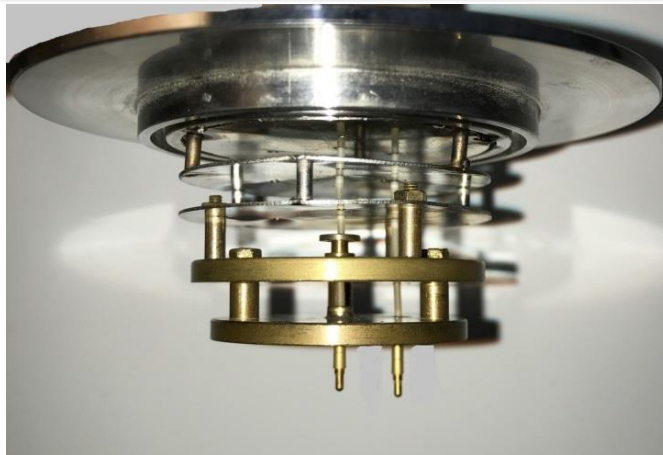


Abbildung 4.12 Federkontaktstifte und DSC-Deckel mit Schrauben miteinander fixiert



Abbildung 4.13 Bild von der inneren DSC-Messzelle mit Alumina-Tiegel für ECE-Messungen. Links: Referenz und Rechts: Probenseite mit einem kurzen Draht mit der Mitte der Zelle elektrisch kontaktiert

EC-Messprozedur mit der DSC

Zuerst werden mit der mitgelieferten DSC Software die Massen der Tiegel und der Probe eingegeben und das Temperaturprogramm festgelegt bei welchen Temperaturen die Messungen stattfinden sollen. Üblicherweise werden die EC-Messungen in der Nähe eines Phasenübergangs mit kleineren Temperaturschritten durchgeführt. Die jeweilige gewünschte Messtemperatur wird mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min erreicht. Anschließend wird die Probe für 30 Minuten zur Stabilisierung der Temperatur isotherm gehalten. Damit wird eine geradlinige und konstante Basislinie (DSC-Signal) erreicht. Danach wird die DSC-Messung mit dem Anlegen und Entfernen der E-Felder (in Rechteckform – siehe Abbildung 4.6) bei der eingestellten Temperatur durchgeführt. Jeder EC-Messzyklus beinhaltet mehrere E-Feld Pulse in DC-Form (Gleichspannung). Die Pulse besitzen üblicherweise eine Dauer von 100 Sekunden und Intervalle zwischen

den Pulsen betragen ebenfalls 100 Sekunden (100 Sekunden E_{on} , 100 Sekunden E_{off}). Bei Bulk-Proben werden generell E-Feld Größen von 1, 1,5 und 2 kV/mm angelegt. Höhere E-Felder würden zum Durchschlag der Probe führen, die man bei begrenzter Probenstückzahl nicht riskieren möchte. Abbildung 4.14 zeigt den typischen zeitabhängigen DSC Verlauf für EC-Messungen. Beim Anlegen eines E-Felds (E_{on}) tritt ein exothermer Peak ein, welcher der abgegebenen Wärmemenge in die Umgebung entspricht. Das Abschalten des E-Felds (E_{off}) führt zu einem endothermen Peak, der zur Wärmeabsorption aus der Umgebung korrespondiert. Falls die exothermen und endothermen Peaks gleichgroß sind, spricht man von der Reversibilität des ECE. Das bedeutet, dass das Material beim konstanten E-Feld genauso viel Wärmemenge abgibt wie auch absorbiert. Der stattgefundenene Wärmeaustausch zwischen der EC-Probe und der Umgebung in isothermer und isobarer Bedingung wird auch als Enthalpieänderung ΔH bezeichnet. Beim Integrieren der Flächen unterhalb der exo- und endothermen Peaks und Normalisieren auf das Probenvolumen, kann der experimentelle Wert für die spezifische Enthalpieänderung $\Delta h_{gemessen}$ ermittelt werden.

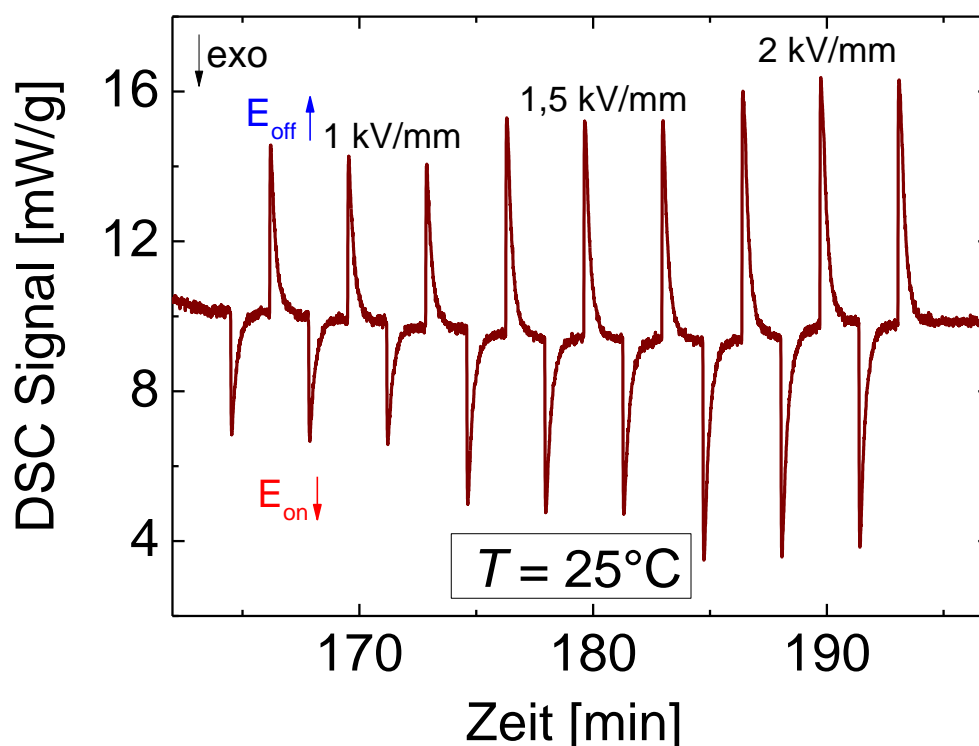


Abbildung 4.14 Typischer DSC Verlauf für ECE Messungen. Untersuchte Probe: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) bei drei unterschiedlichen E-Feldern ($E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm) (Ref. 244)

Aufgrund der thermischen Verluste durch die elektrischen Kontakte ist der gemessene Wert für die spezifische Enthalpieänderung $\Delta h_{\text{gemessen}}$ kleiner als der tatsächliche Wert Δh_{EC} , der durch den ECE generiert wird. Um die thermischen Verluste zu kompensieren, wurde ein temperaturabhängiger thermischer Korrekturfaktor K ermittelt, sodass folgendes gilt:

$$\Delta h_{\text{EC}} = \Delta h_{\text{gemessen}} \cdot K \quad (4.13)$$

Details zur Bestimmung des thermischen Korrekturfaktors K folgen im nächsten Unterkapitel. Die spezifische Enthalpieänderung kann anschließend mit den Termen der spezifischen EC-Entropieänderung Δs_{EC} und der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta h_{\text{EC}} = \Delta s_{\text{EC}} \cdot T \quad (4.14)$$

Mit der Temperatur T wird hier die isotherme DSC-Messtemperatur angenommen.

$$\Delta h_{\text{EC}} = \int_{T_0}^{T_1} c_p(T) dT \cong c_p \Delta T_{\text{EC}} \quad (4.15)$$

Die Temperaturvariation der spezifischen Wärmekapazität c_p liegt zwischen T_0 und $T_1 = T_0 + \Delta T_{\text{EC}}$ bei ca. 1%^{150,234} und kann hier vernachlässigt werden. Für die spezifische EC-Entropieänderung Δs_{EC} und für die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} können die obigen Gleichungen (4.13), (4.14) und (4.15) umgeschrieben werden:

$$\Delta s_{\text{EC}} = \frac{\Delta h_{\text{gemessen}}}{T} \cdot K \quad (4.16)$$

und

$$\Delta T_{\text{EC}} = \frac{\Delta h_{\text{gemessen}}}{c_p} \cdot K \quad (4.17)$$

Der Temperaturbereich der direkten EC-Messungen mit der DSC liegt aufgrund der Federkontaktstifte zwischen -55 °C bis $+180$ °C. Der Spannungspuls wird durch einen *Keithley 3390* Funktions-Signalgenerator bereitgestellt, der mit einer LabVIEW-Software gesteuert wird. Die LabVIEW Software wird später erläutert. Die Spannungsverstärkung (1000-fache Verstärkung) wird mit einem *Trek PD05034* Hochspannungsverstärker durchgeführt. Mit einer Spannungsrate von 1000 V/ μ s und ± 50 mA DC Ausgangsstrom kann dieser Verstärker bis zu einer Spannung von $7,5$ kV DC oder Peak AC verwendet werden. Die elektrische Feldrate liegt aufgrund des begrenzten Ausgangsstroms vom Hochspannungsverstärker in üblichen EC-Messungen bei 50 kV/ms. Damit die DSC Messzelle und die restlichen Komponenten bei einem elektrischen Durchschlag der Probe geschont bleiben, wird ein 50 k Ω -Widerstand vorgeschaltet.

Außerdem wird der Leckstrom, der während den EC-Messungen durch die Probe fließt, mit einem *Keithley 6487* Pico-Amperemeter aufgenommen und in der LabVIEW Software gespeichert. Die Größe des Leckstroms und somit der Joulesche Wärmebeitrag der Probe kann bei einem typischen DSC-Verlauf grob eingeschätzt werden (siehe Abbildung 4.14. Dafür werden die Basislinien (Rückgang nach exo- und endothermen Peaks zur „Grundlinie“) beim angelegten und entfernten E-Feld miteinander verglichen. Falls Differenzen in den Basislinien erkennbar sind, muss der Joulesche Beitrag bei der ECE-Auswertung mitberücksichtigt werden. Wenn die Basislinien nahezu identisch sind, kann der Joulesche Beitrag der Probe vernachlässigt werden.

4.3.2.3 Thermischer Korrekturfaktor

Obwohl einerseits Federkontaktstifte für einen guten thermischen Kontakt zwischen der Probe und dem DSC Sensor sorgen, stellen sie andererseits auch die Hauptursache für den thermischen Verlust während den EC-Messungen dar. Daher ist es notwendig den korrespondierenden thermischen Korrekturfaktor in Abhängigkeit der Temperatur möglichst genau abzuschätzen. Solche Korrekturmessungen können für die modifizierte DSC durchgeführt werden, indem individuelle gefertigte Widerstände mit einer konstanten Spannung über festgelegte Zeitintervalle gemessen werden. Die größte Herausforderung dabei ist mit einer geeigneten Bauform für die DSC und größtmöglichem Widerstandswert einen elektrischen Widerstand anzufertigen, um es anschließend mit den Federkontaktstiften in der Messzelle elektrisch zu kontaktieren. Abbildung 4.15 zeigt zwei verschiedene Widerstandsbauformen, die in dieser Arbeit angefertigt wurden. Abbildung 4.15 (a) stellt die erste Version mit vier kleinen SMD-Widerständen (jeweils 4 k Ω - Bauform 0603) dar, die auf eine 0,2 mm dünne Messing-Platte (4mm Durchmesser) sehr fein gelötet wurden. Da somit eine Parallelschaltung der vier Widerstände erzielt wird, ergibt sich ein Gesamtwiderstand von $R_{\text{ges}} = 1 \text{ k}\Omega$. Diese Bauform wurde wie ein „Tisch mit vier Beinen“ im Alumina-Tiegel platziert und anschließend mit Federkontaktstiften elektrisch kontaktiert. Da aber dadurch die Widerstände nicht ganzflächig auf dem DSC Sensor platziert waren, konnte auch kein guter thermischer Kontakt zum DSC Sensor herbeigeführt werden. Dies hat dazu geführt, dass die thermischen Verluste falsch bestimmt wurden.

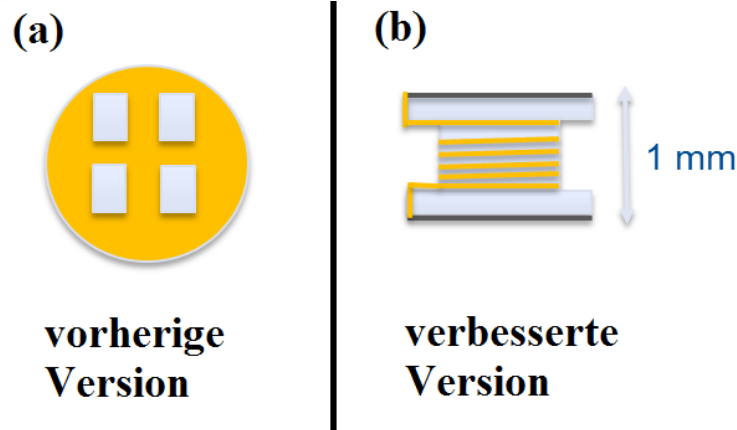


Abbildung 4.15 Schematische Darstellungen der Widerstandsbauformen für die Messung des thermischen Korrekturfaktors; (a) vorherige Widerstandsbauform mit vier kleinen 0603-SMD-Widerständen auf einer Messing-Platte gelötet – Gesamtwiderstand: 1 k Ω ; (b) verbesserte Widerstandsbauform mit bifilarer Wicklung des lackierten ISAOHM[®] Widerstanddrahts (0,03 mm dünn) um eine 1 mm hohe Keramik – Gesamtwiderstand: 780 Ω . Die Keramik wurde oben und unten mit Silberleitlack gepinselt und mit Widerstandsdraht kontaktiert.

Es musste also eine Widerstandsbauform her, mit der ganzflächig auf dem DSC Sensor ein konstanter Widerstandswert messbar ist. Diese Bedingung wurde mit der Bauform von der Abbildung 4.15 (b) erfüllt. Hier wurde ein spezieller Widerstandsdraht der Firma *Isabellenhütte Heusler* namens ISAOHM[®] ($\text{Ni}_{74,5}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{3,5}\text{Si}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$) eingesetzt. Der verwendete Draht ist 0,03 mm dünn und besitzt somit einen hohen längenbezogenen Widerstand von 1867 Ω/m . Der Widerstandsdraht wurde um eine 1 mm hohe MACOR[®] Keramik bifilar gewickelt, um die Eigeninduktivität zu reduzieren. Zuvor wurde die Keramik beidseitig mit Silberleitlack gepinselt, um später den Widerstandsdraht auf den Oberflächen kontaktieren zu können. Somit konnte ein großflächiger Widerstand hergestellt, der auch einen guten thermischen Kontakt zum DSC Sensor gewährleisten kann. Der Gesamtwiderstand des Drahts betrug schließlich $R_{\text{ges}} = 780 \Omega$.

Für die thermische Korrekturmessung wird wie bei EC-Messungen zuerst die gewünschte Temperatur stabilisiert (isotherme Bedingung). Anschließend wird eine konstante Spannung von $U = 5 \text{ V}$ für verschiedene Zeitintervalle ($t = 10, 30, 60, 90$ und 180 s) an den individuell gefertigten Widerstand von Abbildung 4.15 (b) mit Federkontaktstiften angelegt. Die gemessene Verlustleistung P_{gemessen} durch den Widerstand wird mit der nominalen Verlustleistung P_{nom} verglichen:

$$P_{\text{nom}} = \frac{U^2}{R_{\text{ges}}} \quad (4.18)$$

Der Wert für P_{gemessen} wurde mit der Steigung des $Q(t)$ Graphs bestimmt (siehe Inset der Abbildung 4.16), wo die Joulesche Wärme (Wärmeverlust), die durch den Widerstand generiert wurde, mit dem Integrieren des DSC Signals für festgelegte Zeitintervalle gemessen wurde. Es wurde festgestellt, dass das Verhältnis zwischen der gemessenen und kalkulierten nominalen Verlustleistung bei verschiedenen angelegten Spannungen nahezu konstant bleibt. Daher kann der thermische Korrekturfaktor K wie folgt bestimmt werden:

$$K = \frac{P_{\text{nom}}}{P_{\text{gemessen}}} \quad (4.19)$$

Abbildung 4.16 zeigt die Temperaturabhängigkeit des thermischen Korrekturfaktors. $K(T)$ ist in der Nähe der Raumtemperatur nahezu linear, beginnt jedoch ab ca. $T = 400$ K an zu saturieren.

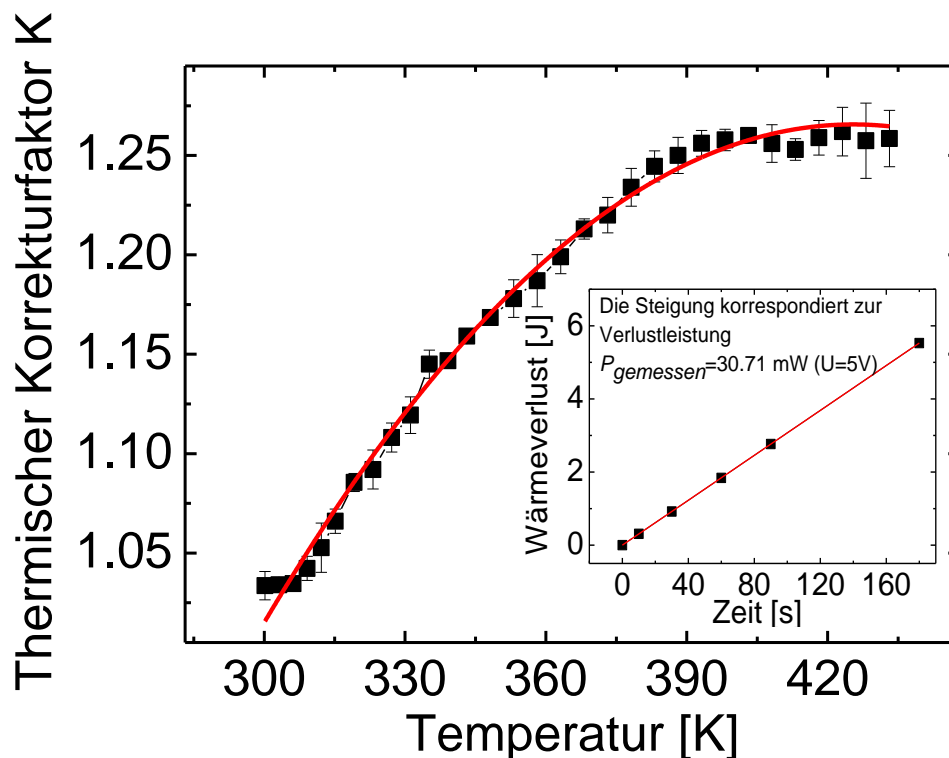


Abbildung 4.16 Thermischer Korrekturfaktor der ECE-Messung mit der DSC in Abhängigkeit der Temperatur. Die rote Kurve zeigt ein Polynom-Fit zweiter Ordnung zu den experimentellen Daten. Inset: Joulesche Wärme, die durch den individuell gefertigten Widerstand zeitabhängig generiert wird (hier beispielhaft bei 303 K). Die Steigung korrespondiert der Verlustleistung P_{gemessen} .

4.3.2.4 LabVIEW Programmierung für DSC

Das grafische Programmiersystem LabVIEW von *National Instruments* ist ein umfangreiches Werkzeug, um das Visualisieren, Entwerfen und Implementieren von technischen Systemen zu realisieren. Dabei besteht auch die Möglichkeit „Stand-alone“ Messgeräte zu steuern und zu automatisieren. In diesem Abschnitt wird das LabVIEW Programm gezeigt, das im Rahmen der Arbeit entwickelt wurde, um den *Keithley 3390* Funktions-Signalgenerator zu steuern und die EC-Messungen mit der DSC automatisiert durchzuführen. Die durch den Funktions-Signalgenerator erzeugte Spannung wird, wie oben beschrieben, an den *Trek PD05034* Hochspannungsverstärker weitergeleitet und anschließend zur Erzeugung eines hohen E-Felds an der Probe verwendet. In Abbildung 4.17 wird die Benutzeroberfläche des hier verwendeten LabVIEW Programms dargestellt. Als erstes wird im Feld „Funktionsgenerator“ das Gerät *Keithley-3390* ausgewählt. Davor wird der Treiber für das Gerät im LabVIEW installiert und anschließend über Netzwerk verbunden. Im Feld „Function“ können diverse Signalfunktionen ausgewählt und generiert werden.

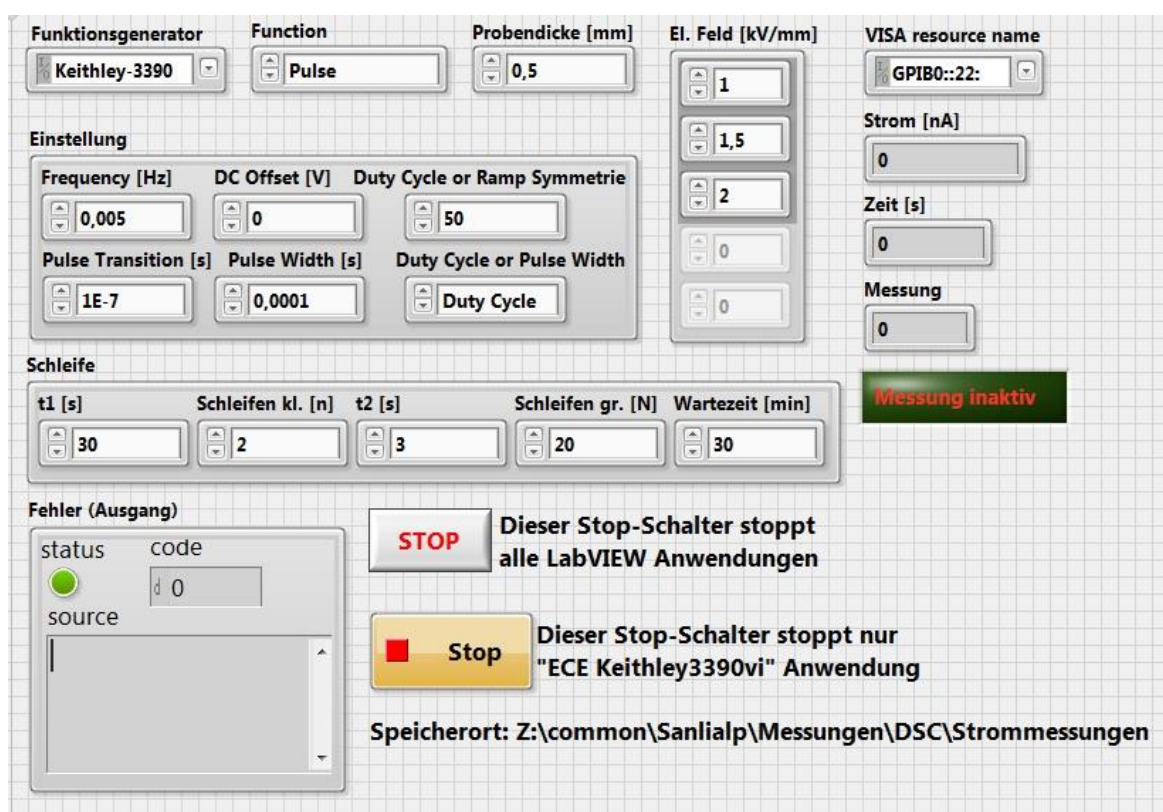


Abbildung 4.17 Benutzeroberfläche des LabVIEW Programms für die Steuerung des *Keithley 3390* Funktions-Signalgenerator

Hier gibt es die Wahl zwischen Sinus-, Rechteck-, Dreieck-, Puls- und Trapezfunktion. Nachdem eine Funktion ausgewählt wurde, können weitere notwendige Parameter eingegeben werden. Bei den ECE-Messungen wird üblicherweise eine Pulsfunktion mit folgenden Parametern gewählt:

- Frequency: 0,005 Hz → korrespondiert einer Periodendauer von 200 Sekunden
- DC Offset: 0 V
- Ramp Symmetrie: 50 % → Periode wird genau halbiert: 100 Sekunden $E_{on} = E_1$ und 100 Sekunden $E_{off} = 0$
- Pulse Transition: 100 ns → die Zeit, die benötigt wird, um von E_{off} auf E_{on} zu schalten oder umgekehrt
- Pulse Width und Duty Cycle verändern das Signal nicht, da die 50% Symmetrie eingegeben wurde.

Des Weiteren kann im Programm die Probendicke (hier: 0,5 mm) und die gewünschten E-Felder (hier: $E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm) eingegeben werden. Das Programm berechnet intern unter Berücksichtigung der eingegebenen Werte die benötigten elektrischen Spannungen, die angelegt werden müssen. Die Parameter für die Messschleifen (unter dem Feld „Schleife“) bestimmen den zeitlichen Verlauf der elektrischen Spannungen. Die Zeit zwischen dem Starten des LabVIEW-Programms und dem Anlegen des ersten E-Felds wird als t_1 bezeichnet. Anschließend wird n -mal (siehe „Schleifen kl.“, hier $n=2$) das E-Feld periodenweise angelegt und entfernt. Bevor nun das nächstgrößte E-Feld angelegt wird, wird die Zeit t_2 abgewartet. Der Prozess wird fortgesetzt bis das letzte E-Feld periodenweise angelegt wird. Der ganze Prozess wird als eine große Schleife zusammengefasst und kann N -mal wiederholt werden (siehe das Feld „Schleife gr.“). Die Wartezeit in Minuten gibt den Wert an, wann der Prozess mit der großen Schleife wieder starten soll. Damit besteht also mit dem LabVIEW-Programm die Möglichkeit die Stabilisierung der jeweiligen eingestellten Temperatur des DSC-Messgeräts abzuwarten und anschließend wieder die E-Felder isotherm anzulegen. Der zeitabhängige Verlauf der eingestellten Parameter durch LabVIEW wird in Abbildung 4.18 visuell dargestellt.

Außerdem besteht mit dem vorhandenen LabVIEW Programm die Möglichkeit den Leckstrom während den ECE-Messungen zu messen (siehe Abbildung 4.17 rechtes Feld). Damit kann der Strom kontinuierlich kontrolliert und beim plötzlichen Anstieg des Leckstroms (eventueller Durchschlag der Probe) als Sicherheitsmaßnahme die ECE-Messung abgebrochen werden.

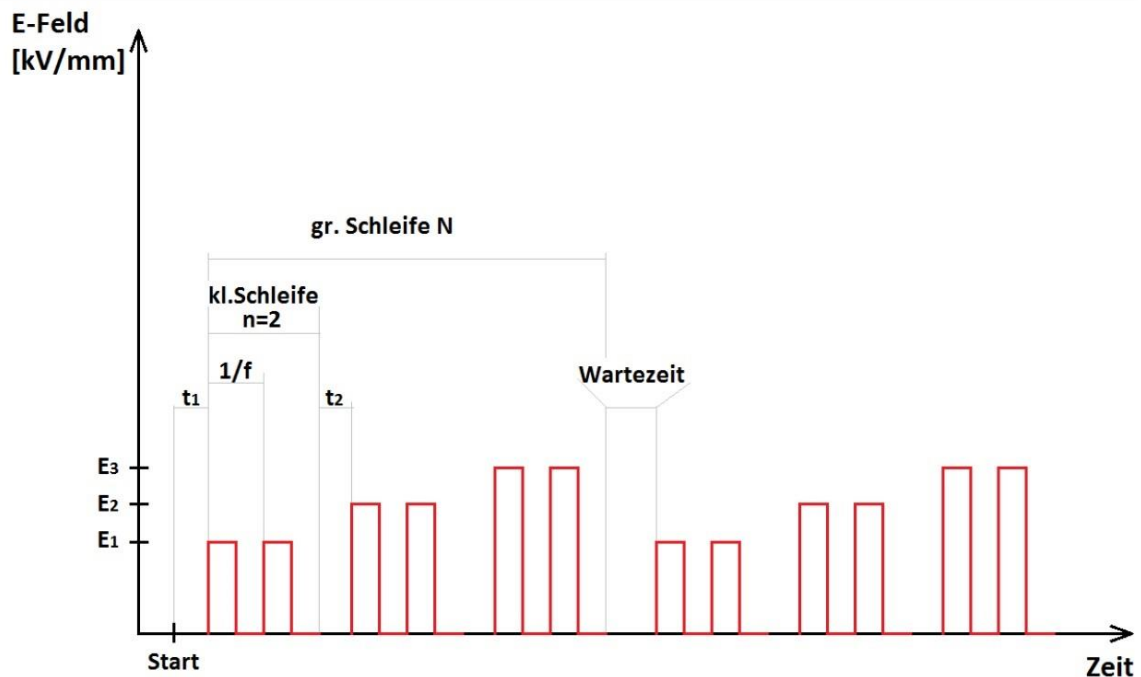


Abbildung 4.18 Zeitabhängiger Verlauf der eingestellten Parameter durch LabVIEW für den Funktions-Signalgenerator

4.3.3 Quasi-adiabatisches Kalorimeter

Das quasi-adiabatische Kalorimeter wurde im Rahmen dieser Arbeit entworfen, entwickelt und schließlich optimiert. Ein ideal adiabatisches System ist gegenüber der Umgebung thermisch isoliert, sodass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. In einem ideal adiabatischen Prozess erfolgt eine Änderung des thermodynamischen Zustands (Temperatur, Druck oder Dichte), also eine adiabatische Zustandsänderung ohne Energieaustausch mit der Umgebung. Da kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, bleibt die Entropie bei einem reversibel-adiabatischen Prozess konstant und die Entropieänderung ΔS ist gleich Null (2. Hauptsatz der Thermodynamik).²⁴⁵ Wenn nun auf die Definition zurückgegriffen wird, dass der ECE die Temperaturänderung eines Systems beim Anlegen/Entfernen eines E-Felds in adiabatischer Bedingung beschreibt, so wird deutlich, dass die Entwicklung eines quasi-adiabatischen Kalorimeters zur genauen Bestimmung des ECE eines Systems notwendig ist. Im realen Fall kann die adiabatische Bedingung aufgrund von unvermeidbaren Wärmeverlusten nicht vollkommen sichergestellt werden. Daher wird in dieser Arbeit das Kalorimeter als *quasi-adiabatisch* bezeichnet.

Um Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst zu minimieren und somit quasi-adiabatische Bedingungen sicherzustellen, ist die Kenntnis über die Wärmetransportmechanismen notwendig. In der Wärmelehre wird zwischen drei verschiedenen Arten von Wärmetransportvorgängen unterschieden:

- Wärmeleitung
- Wärmeströmung (Konvektion)
- Wärmestrahlung

Bei der Wärmeleitung wandert die Wärmeenergie in Form von Schwingungen der Atome bzw. Moleküle innerhalb des Materials vom Ort höherer Temperatur zu einem Ort niedrigerer Temperatur. Die Atome bzw. Moleküle bleiben im Wesentlichen an Ihren ursprünglichen Orten. Im Gegensatz zur Wärmeleitung ist der Energietransport bei der Wärmeströmung (Konvektion) mit einem Materietransport verbunden. Man unterscheidet zwischen erzwungener Konvektion (Wirkung durch externe Kräfte) und freier Konvektion (Bewegung durch thermisch bedingte Dichteunterschiede). Konvektiver Wärmetransport erfolgt in der Regel nur in Flüssigkeiten und Gasen. Bei der Wärmestrahlung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung, die sich auch im Vakuum ausbreiten kann. Die Sonne schickt beispielsweise neben dem sichtbaren Licht auch einen unsichtbaren Anteil (Infrarotstrahlung), der die Erde erwärmt. Wärmestrahlung ist der einzige Transportmechanismus, der keine materiellen Träger benötigt.²⁴⁵ In realen Systemen treten kombinierte Wärmetransportmechanismen auf.

Um quasi-adiabatische Bedingungen sicherzustellen, gilt es, die Wärmetransportmechanismen möglichst zu unterbinden. Dies kann im Hochvakuum-Bereich ansatzweise realisiert werden. Abbildung 4.19 zeigt den Wärmetransport in Abhängigkeit des Drucks. Durch einen niedrigen Druck unter 10^{-4} mbar (Beginn des Hochvakuum-Bereichs) kann die Wärmeleitung und Konvektion unterbunden werden. Die Wärme wird in diesem Druckbereich nur durch Wärmestrahlung übertragen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Kalorimeter mit einem Vakuumsystem entwickelt, womit quasi-adiabatische ECE-Messungen durchgeführt werden können. Die Wärmestrahlung wird dabei durch das Verspiegeln der Kammerwände des Kalorimeters möglichst minimiert, das später näher erläutert wird.

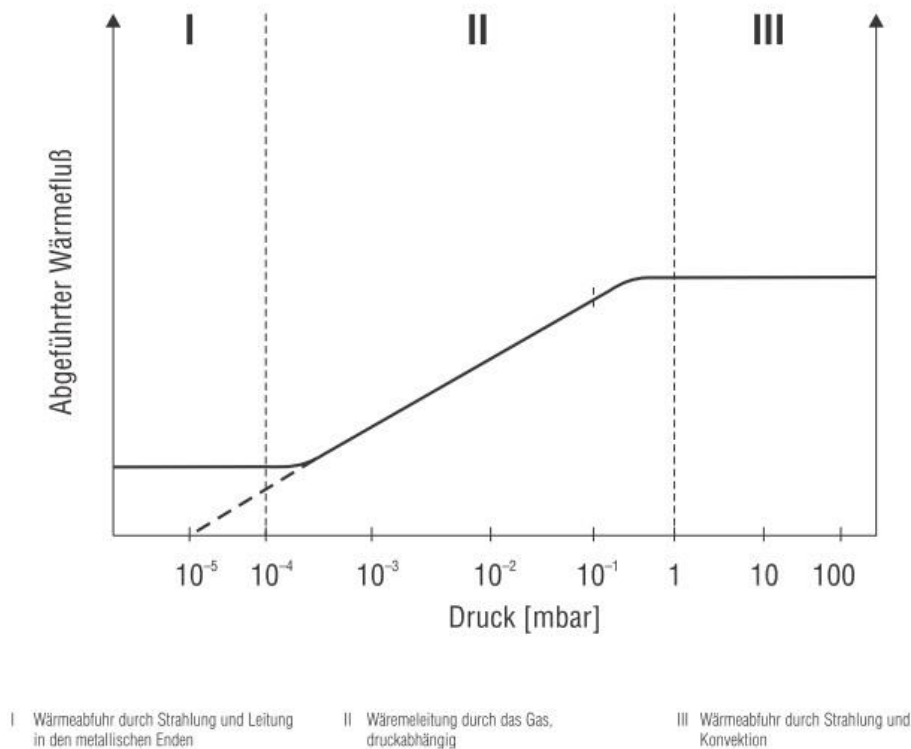


Abbildung 4.19 Wärmetransport in Abhängigkeit des Drucks (Ref. 246)

4.3.3.1 Aufbau des quasi-adiabatischen Kalorimeters

Das quasi-adiabatische Kalorimeter besteht aus drei ineinander liegenden Kammern:

- Innere Kammer, wo die Probe mit dem Thermoelement und zwei dünnen Kupferlackdrähten für das Anlegen des E-Felds kontaktiert wird.
- Äußere Kammer beinhaltet die innere Kammer, wo die Heiz- und Kühlleitungen zur Temperatursteuerung montiert sind.
- Glockenkammer beinhaltet die äußere und die innere Kammer.

Abbildung 4.20 zeigt den Abschnitt der inneren Kammer des quasi-adiabatischen Kalorimeters. Aufgrund des hinreichend großen Volumens in der inneren Kammer können unterschiedliche Probengeometrien, wie Bulk-Keramik Proben, Dickfilme und MLC's untersucht werden. Hier wird als Beispiel eine Bulk-Keramik Probe (Bild Pos. D) mit dünnen Kupferlackdrähten (Bild Pos. B) und mit einem Thermoelement vom Typ K (Bild Pos. C) kontaktiert. Dieses Thermoelement besitzt eine Messauflösung von ca. ± 10 mK und ist daher für die notwendigen genauen ECE-Messungen ausreichend. Die Probe wird zuvor beidseitig mit Gold-Elektroden gesputtert. Der Sputterprozess wird im Kapitel 4.4.1 näher erläutert. Dieses dient ebenfalls als Probenhalter, wodurch keine weitere thermisch-verlustbehaftete Komponente zur Befestigung der Probe in der Kammer benötigt wird.

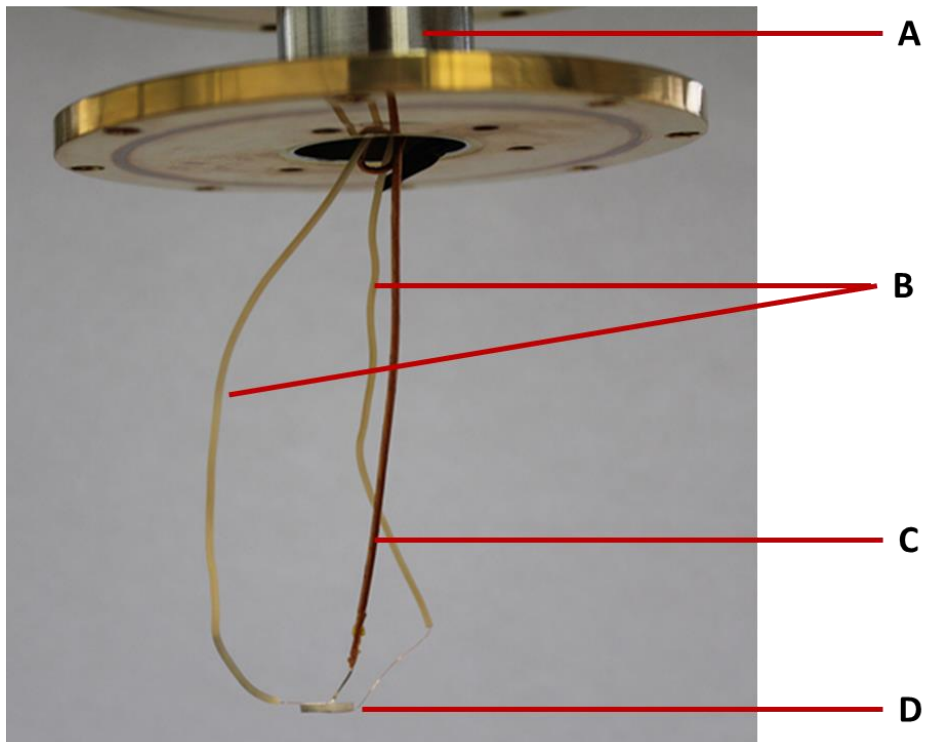


Abbildung 4.20 Abschnitt der inneren Kammer des quasi-adiabatischen Kalorimeters mit der kontaktierten Probe

Die Wärmekapazitäten der Komponenten, die mit der Probe kontaktiert werden (hier: Kupferlackdrähte, Silberleitlack, Thermoelement, Alumina-Kleber), sollten im Vergleich zu der Wärmekapazität der Probe möglichst vernachlässigbar klein sein. Damit kann die thermische Masse der Probe im Vergleich zu den anderen Komponenten groß gehalten werden, um möglichst kleine Messfehler zu erhalten.²¹⁷ Anderenfalls muss ein Korrekturfaktor eingeführt werden, der die Wärmekapazitäten der Probe und der Umgebung gegenüberstellt. Der hier verwendete Korrekturfaktor wird in Gleichung (4.21) gezeigt. Über das Rohr (Abbildung 4.20 Pos. A) kann die innere Kammer evakuiert bzw. mit einem speziellen Gas befüllt werden.

Mit vergoldetem Kupfertopf wird die innere Kammer anschließend mit Schrauben geschlossen und in die äußere Kammer hineingeführt (siehe Abbildung 4.21). Über das Rohr (Bild Pos. J) kann der Druck in der äußeren Kammer unabhängig von der inneren Kammer geregelt werden. Die Temperaturregelung des quasi-adiabatischen Kalorimeters erfolgt an der äußeren Kammer über den bifilar gewickelten Heizdraht (Bild Pos. H – von *Thermocoax*) und über die Stickstoffleitung (Bild Pos. G).

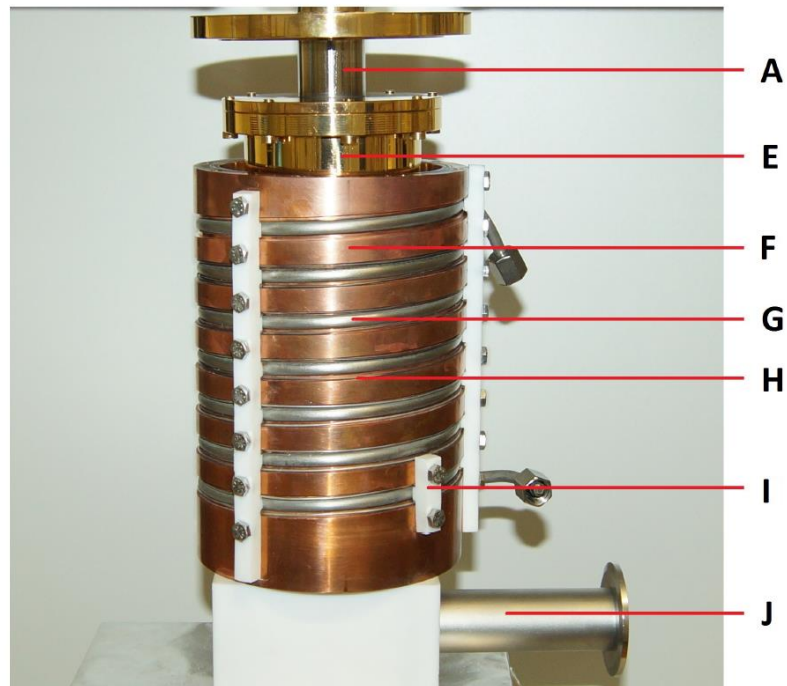


Abbildung 4.21 Äußere Kammer des quasi-adiabatischen Kalorimeters mit Heiz- (H) und Kühlleitungen (G). Die innere Kammer (E) wird in die äußere Kammer versetzt.

Die gasförmige Stickstoffzufuhr wird mit dem Kühlungscontroller Netzsch CC 200 reguliert. Der Heizdraht und die Stickstoffleitung sind mit stabförmigen Teflon Haltern an der äußeren Kammer fixiert.

Die Temperatur der äußeren Kammer wird als Referenz für die Temperaturregelung mit einem Pt100 Sensor gemessen (Bild Pos. I). Mithilfe eines Pt100 Temperatursensors, Thermoelement (an der Probe kontaktiert) und des gewickelten Heizdrahts um die äußere Kammer wird mit einem Temperaturkontroller Lake Shore 336 (*Lake Shore Cryotronics Inc.* USA) die Temperatur gesteuert und geregelt.

So wie in Abbildung 4.22 dargestellt wird, wird die äußere Kammer (Bild Pos. F) in der Glockenkammer (Bild Pos. L) platziert. Die Turbopumpe *Pfeiffer HiPace 80* (Bild Pos. K) wird in Verbindung mit der Vorpumpe *Pfeiffer DUO 3* (nicht im Bild) zur Erzeugung des Hochvakuums (bis ca $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) eingesetzt. V1 bis V6 sind elektrische gesteuerte, pneumatische Eckventile, die die Atmosphäre im Kalorimeter regulieren. Für die Durchführungen und Anschlüsse wurden ausschließlich ISO-K und ISO-F Flansche verwendet. Die schematische Darstellung im Zusammenhang mit den einzelnen Ventilen wird in Abbildung 4.23 gezeigt. Es wird in der Abbildung sichtbar, dass die drei ineinander liegenden Kammern unabhängig voneinander über die Ventile V2, V3 und V6 reguliert werden können. Das vorliegende quasi-adiabatische Kalorimeter kann anhand der eingesetzten Komponenten im Temperaturbereich von 260 K bis 440 K betrieben werden.

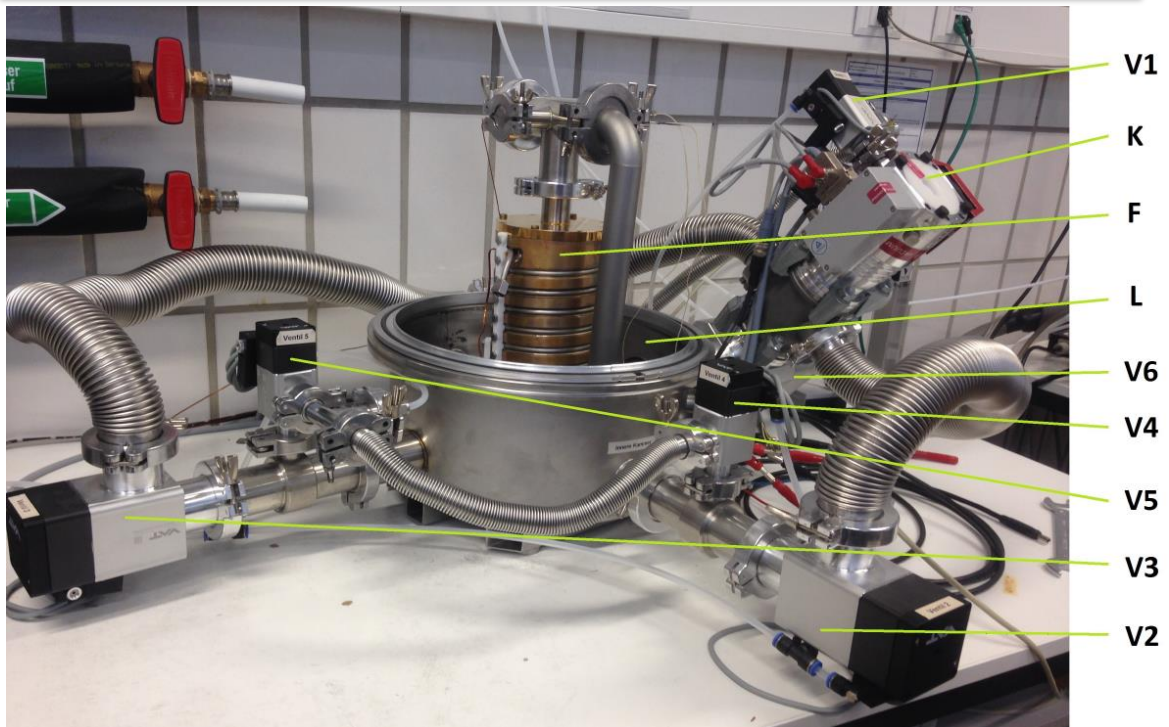


Abbildung 4.22 Ansicht des quasi-adiabatischen Kalorimeters mit geöffneter Glockenkammer und Ventilsystem für Hochvakuum

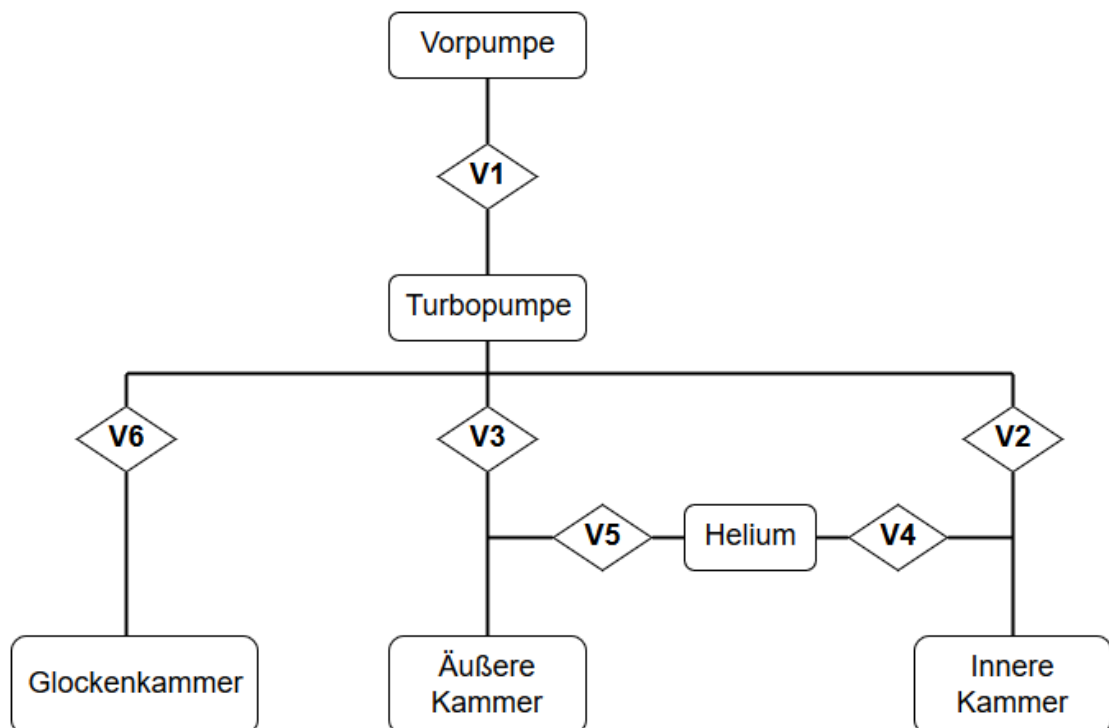


Abbildung 4.23 Schematische Darstellung der Atmosphärenregelung im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit sechs pneumatischen Eckventilen

Um Hochvakuum im Kalorimeter zu erzielen, muss zuerst Grobvakuum (bis ca. 1 mbar) erzeugt werden. Dies geschieht über die Vorpumpe mit dem geöffneten Ventil V1. Anschließend kann über die Turbopumpe die gewünschte Kammer evakuiert werden. Mit Ventilen V2, V3 und V6 können die innere und äußere Kammer und die Glockenkammer jeweils separat oder in Kombination mit Hochvakuum versorgt werden. Außerdem besteht die Möglichkeit die innere und äußere Kammer über die Ventile V4 und V5 mit Helium-Gas zu füllen. Helium ist sehr gut geeignet, um effektiv Wärme zu transportieren. Hier wird Helium dafür eingesetzt, um das thermische Gleichgewicht zwischen der äußeren und inneren Kammer zu erzielen.

Abbildung 4.24 zeigt in Übersicht die eingesetzten Geräte für die ECE-Messung mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter. Dabei wird wie bei den ECE-Messungen mit der DSC (Kapitel 4.3.2) zum Generieren von hohen E-Feldern der Hochspannungsverstärker *TREK 5/80* in Verbindung mit dem Funktions-Signalgenerator *Keithley 3390* eingesetzt. Um eventuelle Schäden durch die Hochspannung zu vermeiden, wird ein 50 k Ω Vorwiderstand und eine 32 mA Sicherung in den elektrischen Schaltkreis in Reihe geschaltet. Des Weiteren wird über das Strommessgerät *Keithley 6487* der Leckstrom zeitabhängig aufgezeichnet. Der *Lakeshore 336* Temperaturkontrolller regelt und steuert, wie oben beschrieben, die Temperatur im Kalorimeter. Zur Vollautomatisierung des Messvorgangs wurde ein umfangreiches LabVIEW-Programm geschrieben, welches im Anhang detailliert erläutert wird.

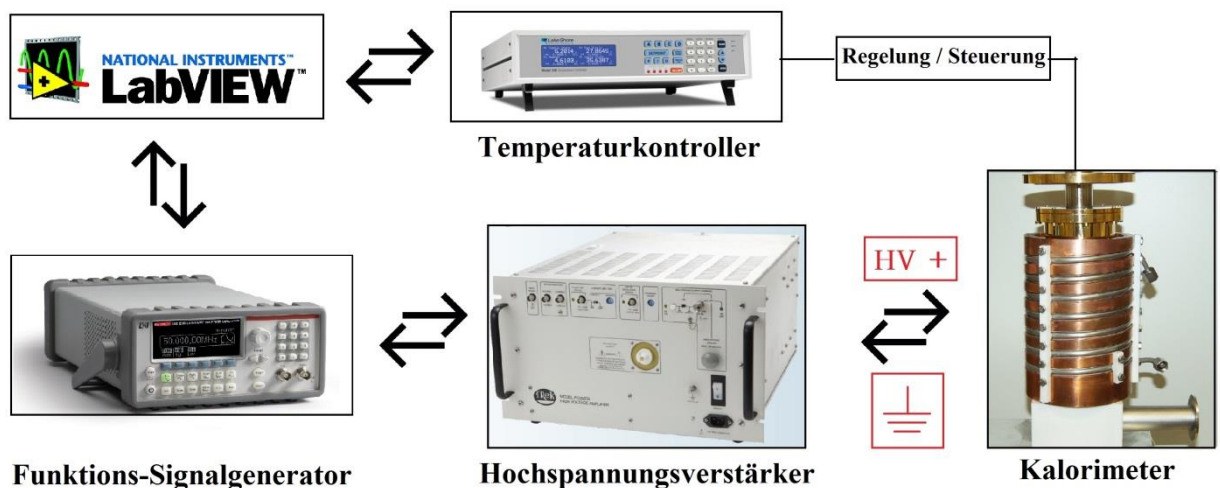


Abbildung 4.24 Übersicht der eingesetzten Hardware für die ECE-Messung mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter und Vollautomatisierung mit LabVIEW (siehe Anhang)

4.3.3.2 EC-Messablauf

In diesem Abschnitt wird der mit LabVIEW vollautomatisierte EC-Messablauf des quasi-adiabatischen Kalorimeters beschrieben. Die EC-Messungen werden im Hochvakuum ausgeführt. Allerdings wird zur Regelung der Temperaturen Helium-Gas eingesetzt, um schneller zum nächsten Temperaturwert zu gelangen. Dieses würde im Hochvakuum sehr viel Zeit in Anspruch nehmen, da im Hochvakuum nur die Wärmestrahlung als Wärmetransport zur Verfügung steht (siehe Abbildung 4.19). Daher ist der EC-Messablauf im verwendeten Kalorimeter quasi ein „Wechselspiel“ zwischen dem Hochvakuum und dem Einsatz von Helium-Gas, das durch die einzelnen Ventile gesteuert werden kann. Abbildung 4.25 zeigt schematisch das Flussdiagramm für den Messvorgang. Es besteht im Überblick aus fünf Bausteinen:

- **Start**
- **Evakuieren**
- **Regelung**
- **Messung**
- **Belüften**

- **Start:**

Als Startbedingung werden alle Ventile geschlossen und die Turbopumpe ausgeschaltet.

- **Evakuieren:**

Hier werden alle Kammern vorerst evakuiert. Dafür wird die Vorpumpe manuell eingeschaltet und die Ventile V1, V2, V3 und V6 geöffnet. Anschließend wird die Turbopumpe dazu geschaltet bis ein Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht ist. Danach wird die Turbopumpe wieder ausgeschaltet.

- **Regelung:**

In diesem Schritt wird die Solltemperatur eingestellt. Die äußere Kammer wird demnach mit Helium-Gas befüllt. Dazu wird das Ventil V3 geschlossen, nach einer 1 Minute Ventil V5 (Helium-Ventil) für 5 Minuten geöffnet. Die Solltemperaturen können im Kalorimeter mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 0,3 K/min. eingestellt werden. Nachdem die Solltemperatur eingestellt wird, beginnt die erste Relaxationsphase (Temperaturstabilisierung der Probe in der inneren Kammer). Das System bleibt in diesem Zustand bis die Proben temperatur in einem Zeitintervall von 5 Minuten kleinere Schwankungen als 0,2 K aufweist. Danach muss das Helium-Gas aus der äußeren Kammer evakuiert werden. Damit jedoch die anderen beiden Kammern vom Helium-Gas „geschont“ bleiben,

werden zuerst deren Ventile V2 und V6 nacheinander geschlossen. Anschließend wird Helium-Gas mit dem Ventil V3 evakuiert und die Ventile V2 und V6 wieder geöffnet.

Nach dem Einschalten der Turbopumpe beginnt die zweite Relaxationsphase. Diese Relaxationsbedingung wird erfüllt falls die Temperaturschwankung der Probe innerhalb von 10 Minuten kleiner als 0,08 K aufzeigt. (Die Parameter der Relaxationsphasen sind als Variable im Programm veränderbar.)

- **Messung:**

Nachdem die zweite Relaxationsbedingung erfüllt wird, beginnt die EC-Messung im quasi-adiabatischen Kalorimeter. Über den Funktionsgenerator werden die vordefinierten E-Felder periodenweise angelegt und die EC-Temperaturänderungen der Probe aufgenommen. Nachdem die Messung bei dem jeweiligen Temperaturschritt beendet wird, vergleicht das Programm den aktuellen Temperaturschritt mit dem vordefinierten Temperaturprogramm. Falls weitere Temperaturschritte durchgeführt werden müssen, so kehrt das Programm zum Vorgang „Regelung“ zurück und fährt mit der nächsten Solltemperatur fort. Anderenfalls sind die EC-Messungen mit diesem Temperaturschritt beendet und der nächste Vorgang „Belüften“ wird ausgeführt.

- **Belüften:**

In diesem Programmschritt werden alle Kammern geflutet, die Turbopumpe wird ausgeschaltet und das Turbopumpenventil anschließend geöffnet. Die Belüftungsparameter (siehe in Abbildung 7.1 „Venting Parameter“) werden an die Steuerung der Turbopumpe übergeben, um eventuelle Schäden durch große Druckunterschiede zu vermeiden.

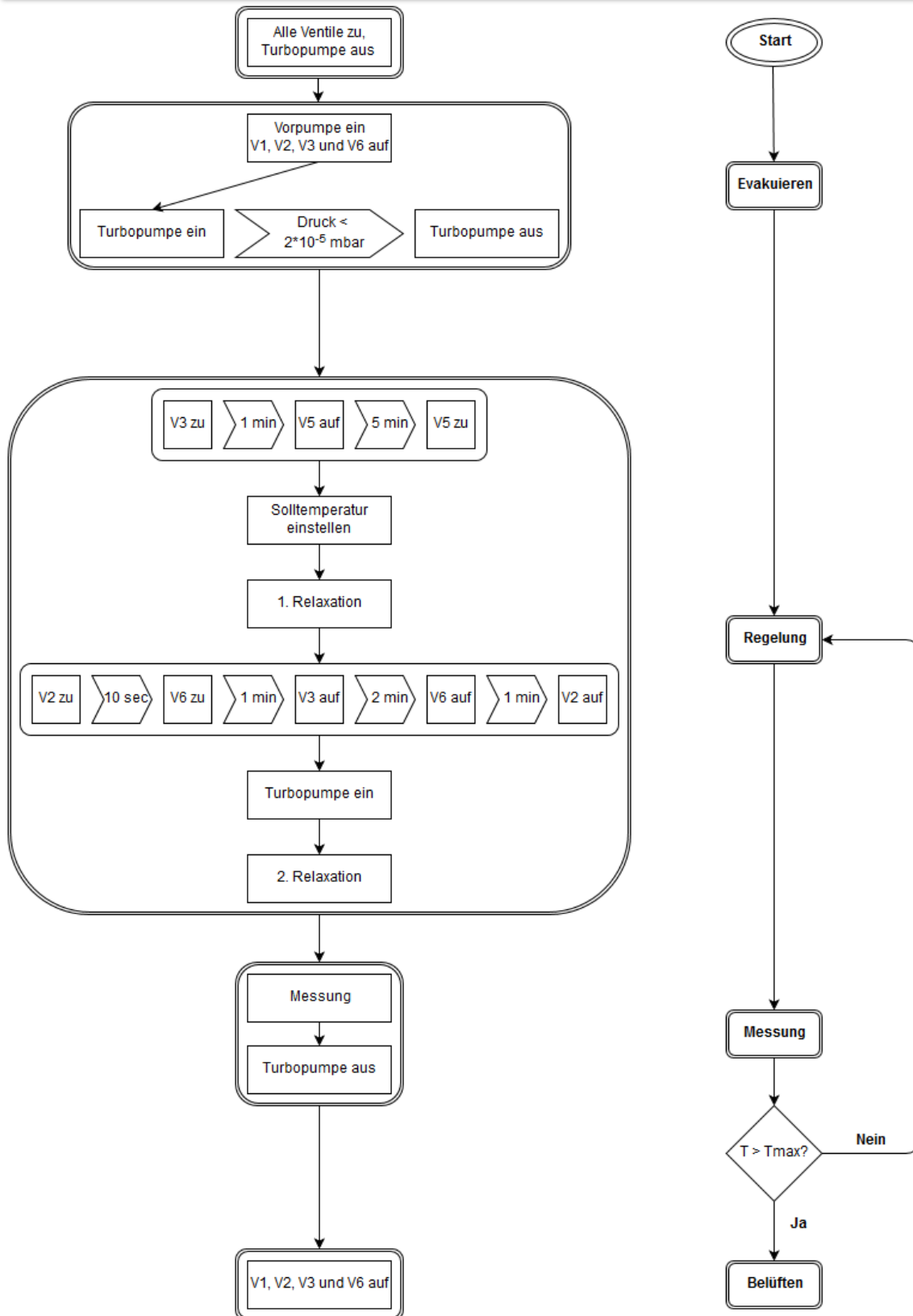


Abbildung 4.25 Flussdiagramm des Messablaufs zur Bestimmung des ECE mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter

4.3.3.3 EC-Messkurve und Auswertung

Hier wird zuerst eine typische zeitabhängige Messung der EC-Temperaturänderung in quasi-adiabatischer Bedingung gezeigt. Anschließend wird erläutert wie die Auswertung dieser Messungen durchgeführt wird. Abbildung 4.26 zeigt einen typischen Verlauf für eine EC-Messung mit quasi-adiabatischem Kalorimeter (schwarze Kurve). Die Proben temperatur wird durch das kontaktierte Thermoelement gemessen. In diesem Beispiel wird zuerst die Temperatur bei $T = 51,5 \text{ °C}$ stabilisiert. Anschließend wird ein rechteckförmiges E-Feld mit $E = 1 \text{ kV/mm}$ für $t = 100 \text{ s}$ angelegt. Die Proben temperatur steigt aufgrund des ECE an. Aufgrund der nicht-idealen adiabatischen Bedingung und der begrenzten thermischen Masse der Probe kommt es zur Relaxation der Proben temperatur in Richtung der Starttemperatur. Nach $t = 100 \text{ s}$ wird das E-Feld entfernt. Die Proben temperatur nimmt entsprechend des ECE schlagartig ab. Auch hier kommt es aufgrund der thermischen Verluste mit der Umgebung zur Relaxation. Bei höheren E-Feldern steigt entsprechend der Wert der EC-Temperaturänderung. Jedes E-Feld liefert vier EC-Werte: zwei beim Einschalten und zwei beim Entfernen des E-Felds. Mit der Beobachtung eines reversiblen ECE (EC-Temperaturänderungen beim Einschalten und Entfernen des E-Felds sind gleich groß) werden aus diesen vier Werten später der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt. Die Standardabweichung wird als Fehlerbalken angesehen. Bei Nichtreversibilität des ECE müssen die EC-Temperaturänderungen für Feld-ein und Feld-aus separat betrachtet werden.

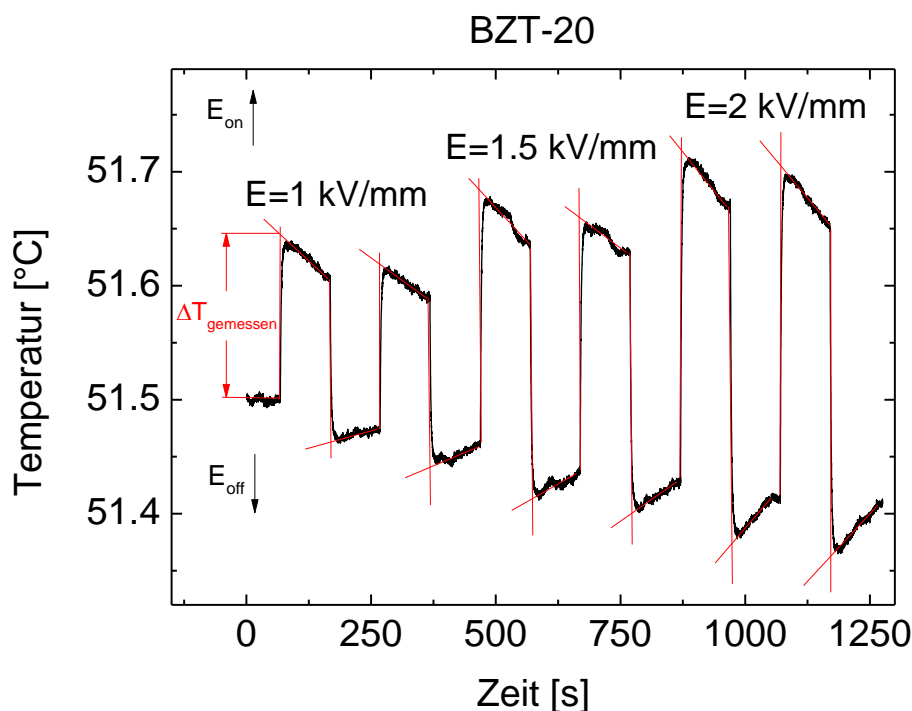


Abbildung 4.26 Typischer zeitabhängiger Verlauf für ECE-Messungen mit quasi-adiabatischem Kalorimeter bei $T = 51,5 \text{ °C}$. Untersuchte Probe: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) bei drei unterschiedlichen E-Feldern ($E = 1, 1,5 \text{ und } 2 \text{ kV/mm}$).

In Abbildung 4.26 sind die EC-Temperaturänderungen bei einem Feldzyklus nahezu gleichgroß. Man spricht dabei von der Reversibilität des ECE. Die EC-Temperaturänderung $\Delta T_{\text{gemessen}}$ zum Zeitpunkt der Feldänderung wird durch Extrapolation des gemessenen Temperaturverlaufs (Relaxationsphase) bestimmt. In Abbildung 4.26 wird links für $E = 1 \text{ kV/mm}$ ein Beispiel zum korrekten Ablesen von $\Delta T_{\text{gemessen}}$ gezeigt.

Es gibt ebenfalls EC-Materialien, die kleinere thermische Masse besitzen als im obigen Beispiel aber trotzdem mit quasi-adiabatischem Kalorimeter gemessen und ausgewertet werden können. Als charakteristische Eigenschaft zeigen diese Proben nach der Feldänderung einen schnelleren Wärmeaustausch mit der Umgebung (schnelles internes Temperaturgleichgewicht zwischen den Komponenten) als Proben mit größerer thermischer Masse (siehe Abbildung 4.27). Zur Bestimmung der EC-Temperaturänderung $\Delta T_{\text{gemessen}}$ kann mit der folgenden Exponential-Funktion angenähert werden:

$$T(t) = T_{\text{start}} + \Delta T_{\text{gemessen}} e^{-t/\tau} \quad (4.20)$$

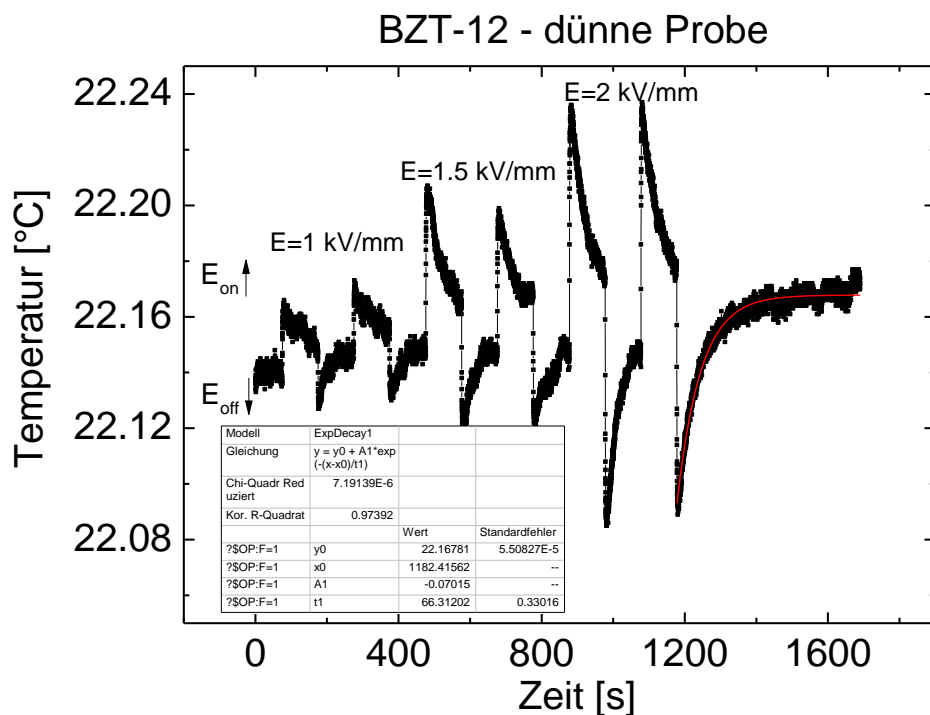


Abbildung 4.27 Typischer zeitabhängiger Verlauf mit einer „dünnen“ Probe (kleine thermische Masse mit einer Dicke von $d = 0,08 \text{ mm}$) für EC-Messungen mit quasi-adiabatischem Kalorimeter bei $T = 22,15 \text{ °C}$. Untersuchte Probe: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ (BZT-12) bei drei unterschiedlichen E-Feldern ($E = 1, 1,5 \text{ und } 2 \text{ kV/mm}$).

Da die zusätzlichen Komponenten des quasi-adiabatischen Systems endliche thermische Massen besitzen und in direktem Zusammenhang das EC-Material und damit die ECE-Messungen beeinflussen, muss eine Korrektur der gemessenen EC-Temperaturänderung erfolgen. Die Korrektur berücksichtigt dabei die Wärmekapazitäten aller zusätzlichen Komponenten, die mit der Probe kontaktiert sind:

$$\Delta T_{EC} = \Delta T_{gemessen} \cdot \frac{\sum_i C_p^i}{C_p^{EC}} \quad (4.21)$$

Hier repräsentiert C_p^i die Summe aller Wärmekapazitäten der Probe und der zusätzlichen Komponenten (mit Silberleitlack kontaktierte Kupferlackdrähte, Thermoelement geklebt mit Alumina-Kleber). C_p^{EC} symbolisiert die Wärmekapazität der Probe, die mit Elektroden beschichtet ist und wo der ECE stattfindet.

Mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter besteht mit der vereinfachten Datenanalyse auch die Möglichkeit Dickfilme auf Substrat, *self-standing* Dickfilme oder MLC`s zu charakterisieren. Um die Messfehler minimal zu halten, muss beachtet werden, dass die Wärmekapazitäten in Gleichung (4.21) möglichst genau bestimmt werden.

Schließlich kann die EC-Entropieänderung des Materials mit folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\Delta S_{EC} = \frac{mc_p \Delta T_{EC}}{T} \quad (4.22)$$

4.3.3.4 Relaxationszeiten bei verschiedenen Temperaturen

Die Relaxationszeiten des quasi-adiabatischen Kalorimeters wurden temperaturabhängig mit der BZT-12 Probe gemessen. Als Relaxationszeit wird hier die Zeit definiert, die das System benötigt durch Wärmestrahlungsverluste wiederum zur Starttemperatur zurückzukehren. Abbildung 4.28 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung bei $T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem E-Feld von $E = 1,5\text{ kV/mm}$. In allen drei Temperaturkurven ist erkennbar, dass die Relaxation zur Starttemperatur im Hochvakuum-Betrieb ($2 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$) bei ca. 1000 Sekunden liegt. Dies ist im Vergleich zu nicht-adiabatischen Messgeräten, wie DSC oder andere spezialangefertigte Kalorimeter, um den Faktor 100 größer.^{65,113,217} In der Nähe des Phasenübergangs im BZT-12 System zeigt die blaue Kurve bei $T = 370\text{ K}$ einen höheren ECE. Hier wird deutlich, dass der Großteil der thermischen Relaxation zu Beginn des EC-Temperatursprungs erfolgt. Die Kurven können mit der (4.20) gefittet werden, um die Zeitkonstanten τ zu ermitteln. Bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ lautet der Zeitkonstante $\tau = 212\text{ Sekunden}$. Bei den anderen Temperaturkurven, wo das System vom Phasenübergang sehr weit entfernt ist und nahezu denselben ECE aufweist, lauten die Zeitkonstanten 301 (für $27\text{ }^{\circ}\text{C}$) und 388 Sekunden (für $6\text{ }^{\circ}\text{C}$).

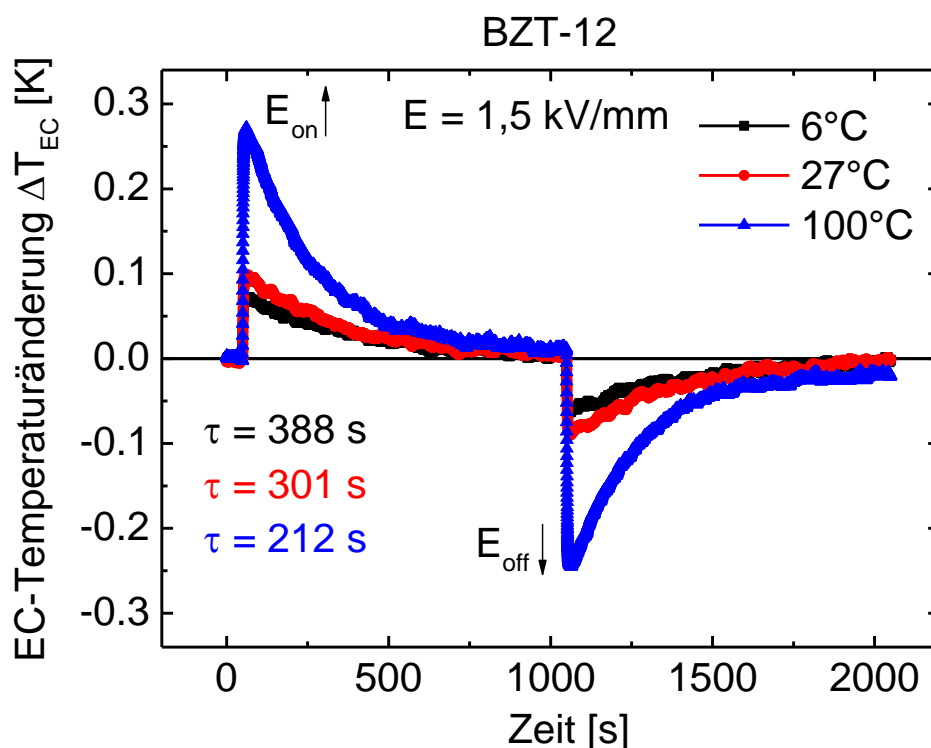


Abbildung 4.28 Relaxationszeiten des quasi-adiabatischen Kalorimeters in Abhängigkeit der Temperatur für BZT-12 Probe mit einem E-Feld von $E = 1,5\text{ kV/mm}$.

4.3.3.5 Optimierung durch Gold-Beschichtung der Kammer

Die polierten Oberflächen der inneren und äußeren Kupferkammer oxidieren in Verbindung mit Sauerstoff, woraufhin Wärmeverluste durch Wärmestrahlung erhöht wird. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurden die Kammern in einem Goldbad eingetaucht und die Oberflächen mit 3-5 μm Gold beschichtet, sodass ein Anteil der Wärmestrahlungsenergie durch Rückspiegelung an den polierten und vergoldeten Oberflächen zurückgestrahlt wird und somit der Wärmeverlust nach außen minimiert werden kann.

Durch die Vergoldung (Verspiegelung) der Kammerwände konnte im Vergleich zu oxidierten Kupferwänden die Verluste durch Wärmestrahlung minimiert werden. Dies kann an den Relaxationszeiten beim Anlegen bzw. Entfernen des E-Felds beobachtet werden. In Abbildungen 4.29 und 4.30 sind die Unterschiede bezüglich der Relaxationszeiten vor und nach der Vergoldung der Kupferkammer deutlich zu erkennen. Die Temperatur des EC-Materials erhöht sich zum Zeitpunkt beim Anlegen des E-Felds. Im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit oxidierten (nicht vergoldeten) Kammerwänden nimmt ca. 87% des ECE-Werts bereits nach 70 Sekunden ab (siehe Abbildung 4.29). Die EC-Messung mit derselben BZT-20 Probe wurde später im Kalorimeter mit vergoldeten Kammerwänden durchgeführt. Im Vergleich nimmt hier der EC-Wert nach 70 Sekunden nur ca. 10% ab. Somit wurde mit der Vergoldung der Kupferkammer die Relaxationszeiten der ECE-Messungen deutlich verbessert und der thermische Verlust durch die Wärmestrahlung im quasi-adiabatischen Kalorimeter erheblich reduziert.

4.3.3.6 Einfluss des Thermoelement-Durchmessers auf die EC-Messung

In einem quasi-adiabatischen Kalorimeter sollten die thermischen Massen der zusätzlichen Komponenten soweit wie möglich reduziert werden, um zuverlässige EC-Messungen mit unterschiedlichen Proben-Geometrien durchführen zu können. Hier wird der Einfluss des Thermoelement-Durchmessers auf EC-Messungen gezeigt. Der Austausch des Thermoelements (0,81 mm Durchmesser) durch einen mit einem kleineren Durchmesser (0,25 mm Durchmesser) vom selben Typ K konnten die thermischen Verluste nochmals reduziert werden. Es wurden somit einerseits die Relaxationszeiten optimiert. Andererseits wurde mit dem dünneren Thermoelement die Wärmeleitung durch die eigene Masse reduziert, so dass im Vergleich zum dickeren Thermoelement um ca. 50-70% höhere EC-Temperaturunterschiede an derselben Probe gemessen werden konnten. Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen den direkten Vergleich zwischen den beiden Thermoelementen.

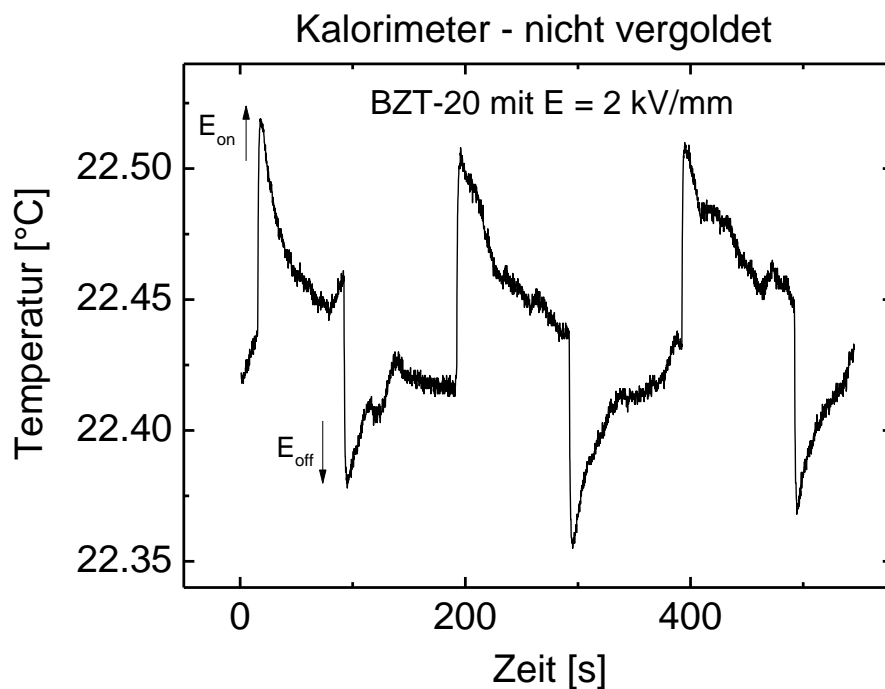


Abbildung 4.29 EC-Messverlauf in Abhängigkeit der Zeit im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit oxidierten (nicht vergoldeten) Kammerwänden. Probe: BZT-20 mit $E = 2 \text{ kV/mm}$ bei $T = 22,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

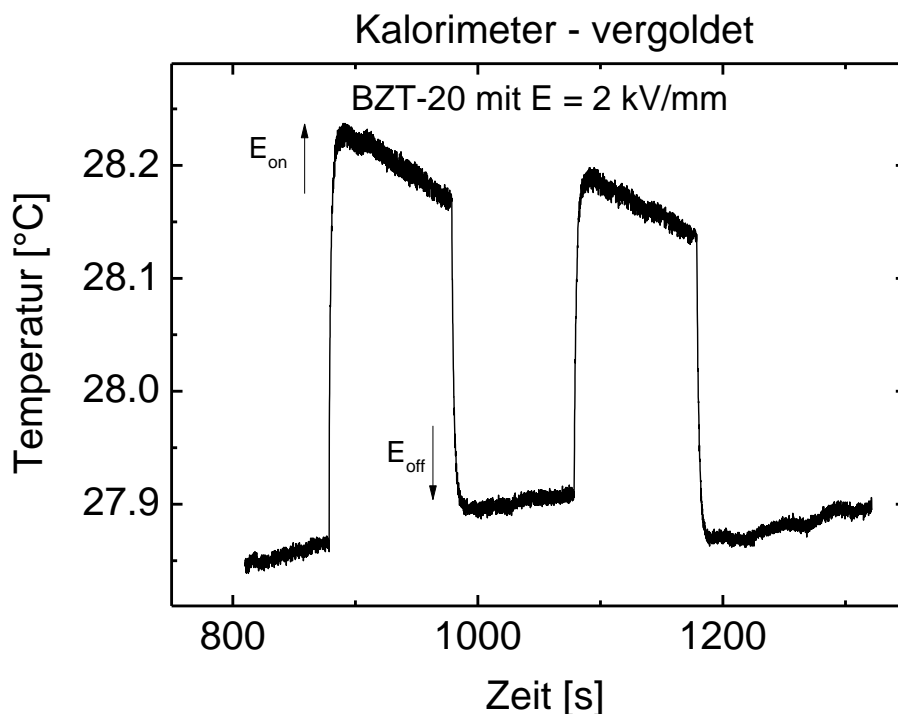


Abbildung 4.30 EC-Messverlauf in Abhängigkeit der Zeit im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit vergoldeten Kammerwänden. Probe: BZT-20 mit $E = 2 \text{ kV/mm}$ bei $T = 22,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

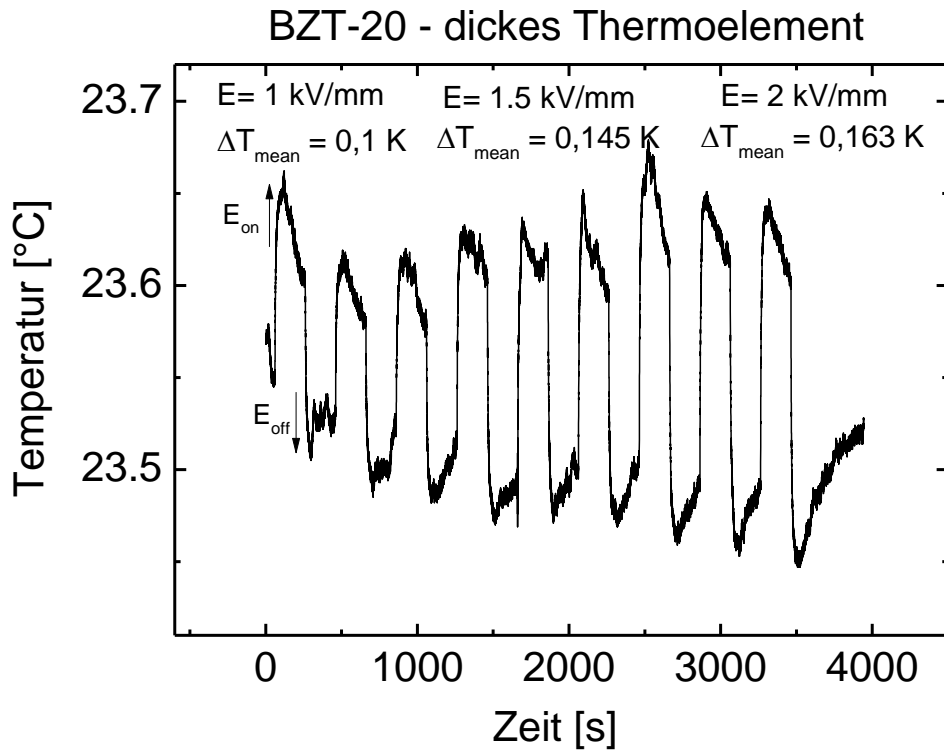


Abbildung 4.31 EC-Messung im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit dickem Thermoelement mit der BZT-20 Probe

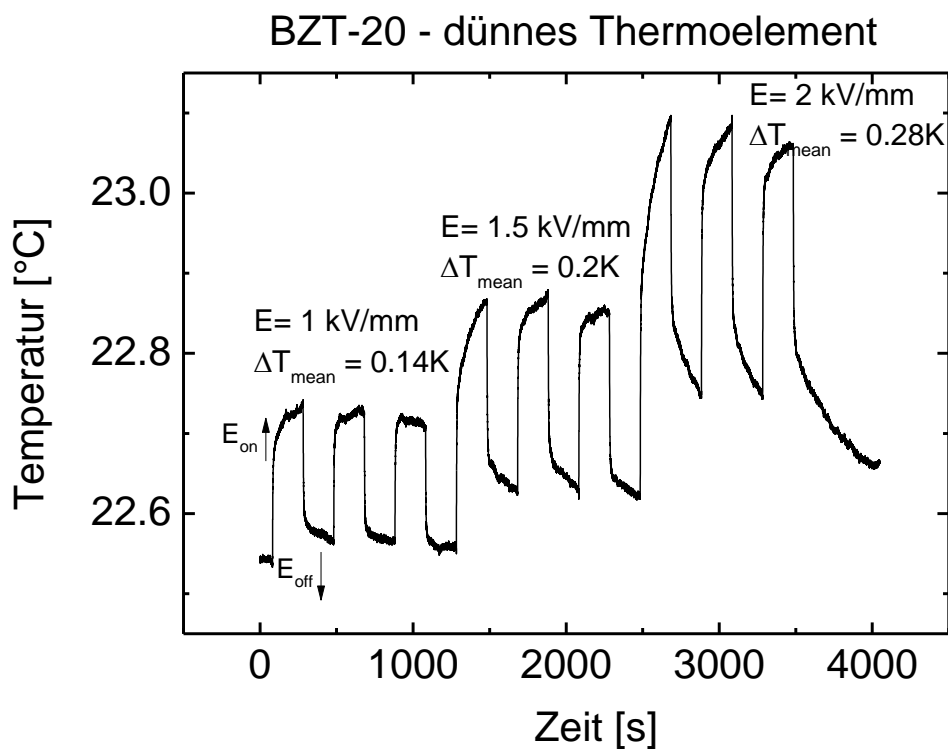


Abbildung 4.32 EC-Messung im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit dünnem Thermoelement mit der BZT-20 Probe

4.4 Weitere experimentelle Durchführungen

In diesem Abschnitt werden weitere experimentelle Durchführungen, wie die Probenpräparation für EC-Messungen und die Messmethoden für spezifische Wärmekapazität und für dielektrische Permittivität näher beschrieben.

4.4.1 Probenpräparation

Für EC-Messungen müssen die Proben mit Elektroden beschichtet werden. Um später aussagekräftige Analysenergebnisse zu erhalten, muss vor dem Beschichtungsprozess die Probenoberfläche sauber und bei Bulk-Keramik Proben plan geschliffen sein. Da in dieser Arbeit größtenteils Bulk-Keramik Proben untersucht werden, wird der Schleifprozess in diesem Abschnitt näher beschrieben. Das Schleifen wird mit der *Struers TegraPol-21* Politur- und Schleifmaschine durchgeführt. Mit diesem Schleifvorgang kann die gewünschte Probendicke erreicht werden. Die obere und untere Fläche der Probe wird mit Schleifpapieren verschiedener Körnung, angefangen mit der rauesten, geschliffen. Hier werden 800-er, danach 1200-er und schließlich 2400-er Schleifpapiere verwendet. Falls mit der jeweiligen Probe DSC-Messungen vorgesehen sind, darf die Probe aufgrund der limitierten Messzellengröße der DSC einen maximalen Durchmesser von 5 mm besitzen. Üblicherweise werden für DSC-Messungen Proben mit 4 mm Durchmesser eingesetzt. Wenn die Probe einen größeren Durchmesser besitzt, wird im Anschluss zum Schleifvorgang eine wassergekühlte Bohrmaschine mit Diamant-Hohlbohrer eingesetzt, um den gewünschten Durchmesser der Probe zu erreichen. Schließlich erfolgt die Reinigungsprozedur. Dazu wird die Probe für drei Minuten mit Aceton, danach für 3 Minuten mit Isopropanol und für drei Minuten mit destilliertem Wasser im Ultraschall-Bad gereinigt. Aceton eignet sich einerseits gut zum Entfernen organischer Verunreinigungen, andererseits bewirkt sein großer Dampfdruck ein rasches Abdampfen. Daher empfiehlt sich ein unmittelbar nachfolgender Reinigungsschritt mit einem höher siedenden Lösungsmittel, wie z.B. Isopropanol.

Im Anschluss zum Reinigungsprozess ist die Probe nun zur Beschichtung der Elektroden bereit. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Methoden zur Beschichtung eingesetzt: Einerseits das klassische Pinseln mit spezieller Silberleitpaste und andererseits der Sputter-Prozess.

4.4.1.1 Herstellung der Elektroden mit Silberleitpaste

Die spezielle lötbare Silberleitpaste *ESL-9912-K* der Firma *ElectroScience* besitzt ein breites Einbrennfenster. Es kann je nach eingesetztem Probenmaterial mit 625 °C bis 950 °C auf das gewünschte Material eingebrannt werden. Neben speziellen Materialien wie Keramiken, Alumina und Glas kann die Silberleitpaste auch bei Polyesterfaserstoffen eingesetzt werden. Zur Auftragung der Silberleitpaste wird eine geeignete Viskosität vorausgesetzt. Dazu wird es zuerst mit kleinem Anteil Verdünner *ESL 401* gemischt. Anschließend kann die Silberleitpaste mit einem dünnen Pinsel auf die saubere und plane Probenoberfläche gleichmäßig aufgetragen werden. Um die Ränder der Proben von der Paste sauber zu halten und somit einen eventuellen Kurzschluss der Probe zu verhindern, kann eine geeignete Maske eingesetzt werden. Nachdem die Probe mit der Paste 5-10 Minuten bei Raumtemperatur gehalten wird („levelling time“), wird die Probe zum Vortrocknen im Umluftschrank platziert. Hier werden bei 125 °C 15 Minuten lang die enthaltenen Lösungsmittel der Paste verdampft. Anschließend wird die Probe zum Einbrennen der Paste in den Muffelofen *Nabertherm L3/12* (max. Heizrate: 16 °C/min) gestellt. Das Brennprofil der Silberleitpaste erfolgt nach dem Vortrocknen folgendermaßen:

- Starttemperatur: 25°C
- Aufheizen bis 650 °C – Dauer: 50 Minuten
- 10 Minuten bei 650°C halten und anschließend im Ofen abkühlen lassen

Die zweite Probenoberfläche wird anschließend mit der gleichen Prozedur beschichtet. Schließlich wird mit diesem Vorgang auf jeder Probenoberfläche eine leitfähige Elektroden-schicht von ca. 50 µm erzielt.

4.4.1.2 Herstellung der Elektroden mit Sputter-Prozess

Unter Sputtern („Kathodenzerstäubung“) wird ein spezielles Beschichtungsverfahren verstanden. Das Sputter-Verfahren wird der PVD-Gruppe (Physikalische Gasphasenabscheidung) zugeordnet, die eine Gruppe von vakuumbasierten Dünnschichttechnologien bzw. Beschichtungsverfahren bezeichnet. Diese Technologie wird auch als Reinigungsverfahren zur Präparation hochreiner Oberflächen (Reinigung von Substraten oder Entfernung von Oxid-Schichten) eingesetzt.

Im einfachsten Fall besteht eine Sputter-Anlage („Zerstäubungs-Anlage“) aus einer Anordnung von zwei planparallelen Elektroden (Anode und Kathode) im Vakuum. Zwischen diesen Elektroden wird eine Gleichspannung von einigen hundert Volt angelegt. Anschließend wird mit einem Gas in der Anlage ein Plasma gebildet. Aus diesem Plasma trifft ein permanenter Strom aus positiven Ionen auf das so genannte Target, das aus

dem abzuschneidenden Material besteht und vor die Kathode befestigt wird. Aus dem Target werden durch Impulsübertrag die Teilchen herausgeschlagen.

Das zu beschichtende Material wird vor der Anode angebracht, auf dem sich das „gesputterte“ (zerstäubte) Material als dünne Schicht niederschlägt. Der Prozess läuft bei ständigem und geregelter Gasdurchfluss ab. Als Arbeitsgas wird ein inertes Edelgas (hier: Argon) verwendet. Diese Art der Sputter-Technik nennt sich auf Grund der angelegten Gleichspannung, DC-Sputtern. Dieses Verfahren wird im Zusammenhang von leitfähigen Targets (Metalle) eingesetzt. Neben dem DC-Sputtern existieren weitere Sputter-Techniken wie des Hochfrequenz-, Reaktiv- oder Magnetronsputterns, welche hier nicht weiter erläutert werden.

In dieser Arbeit wird zum Sputtern von Elektroden die DC-Sputtermaschine *Cressington 208 HR* eingesetzt. Als Target-Material wird Gold bzw. Platin/Palladium (80/20) verwendet. Die gewünschte Schichtdicke kann über die *MTM-20* Schichtdickenkontrollleinheit eingestellt werden. Üblicherweise werden für die Dicke der Elektroden 100 nm eingestellt. Das DC-Sputtern enthält als Beschichtungsverfahren einige Vorteile, die wie folgt zusammengefasst werden können:

- Gleichmäßige homogene Schichtdicke
- Reproduzierbarkeit der Beschichtung
- Schichtwachstum und Sputterrate kontrollierbar durch Targetspannung
- Verbesserte Haftfähigkeit, da Atome mit hoher Energie auftreffen
- Kompaktes Turbo-Vakuumsystem mit sehr kurzer Pumpzeit
- Schneller Beschichtungsvorgang (Dauer: ca. 10 Minuten für beidseitige Beschichtung)

Andererseits kann als Nachteil die Kostenintensivität der Target-Materialien festgehalten werden.

4.4.2 Messung der spezifischen Wärmekapazität

Sowohl zur Bestimmung der EC-Temperaturänderung mit quasi-adiabatischem Kalorimeter (Gleichung (4.21)) als auch mit der DSC (Gleichung (4.17)) ist die Kenntnis der spezifischen (isobaren) Wärmekapazität c_p der Probe notwendig. Hier wird die c_p -Messung in Abhängigkeit der Temperatur mit der DSC durchgeführt. Dazu wird dieselbe Probe gemessen, die auch für die ECE-Messungen mit der DSC untersucht wird.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p wird die klassische Drei-Stufen-Methode (auch Saphir-Methode genannt) angewendet. Bei dieser Methode wird c_p eines Materials im Vergleich zu c_p von Saphir gemessen. Saphir ist ein Material, dessen spezifische Wärme eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweist und das daher als Kalibrier-Standard gut geeignet ist. Das Temperaturprogramm erfolgt nach der DIN 51 007-Standard, wobei Aluminium-Tiegel für Probe und Referenz verwendet werden. Die Messzelle wird zuerst für 20 Minuten bei einer Starttemperatur gehalten, um isotherme Bedingung sicherzustellen. Die Temperatur wird anschließend mit einer definierten Heizrate von 10 K/min bis zur voreingestellten Endtemperatur erhöht. Das Messprogramm wird bei der Endtemperatur wiederum mit einer isothermen Phase von 20 Minuten beendet. Bei diesem Vorgang sind alle drei Bereiche der Temperaturkurve (isotherm \rightarrow Aufheizphase \rightarrow isotherm) zur Bestimmung von c_p notwendig.

Dieser Vorgang wird dreimal (Drei-Stufen-Methode) wiederholt. Der erste Messvorgang verläuft mit leerem Probeniegel gegen leeren Referenziegel, um die Basislinie der DSC-Messung zu identifizieren. Für zuverlässige c_p -Messungen ist die Reproduzierbarkeit der Basislinie erforderlich, da diese später von der Messkurve der Probe subtrahiert wird. Die Basislinien-Messung wird daher so lange wiederholt bis die Reproduzierbarkeit der Messkurve gegeben ist. Im zweiten Schritt wird als Kalibrier-Standard Saphir mit demselben Temperaturprogramm gemessen. Schließlich wird im dritten Schritt das gewünschte EC-Material eingesetzt und die Messung durchgeführt. Für präzise c_p -Messungen ist es entscheidend für alle drei Messungen den gleichen Aluminium-Tiegel einzusetzen und die Position des Aluminium-Tiegels auf dem DSC-Sensor während der Austausch-Prozedur einzuhalten. Schließlich kann die spezifische Wärmekapazität der Probe auf Basis der drei Messergebnisse wie folgt bestimmt werden:

$$c_p = \frac{\text{Signaldifferenz (Probe – Basislinie)}}{\text{Probenmasse} \cdot \text{Heizrate} \cdot \text{Sensitivität}} \quad (4.23)$$

Die Sensitivität wird aus der Saphir-Messung hergeleitet:

$$\text{Sensitivität} = \frac{\text{Signaldifferenz (Saphir – Basislinie)}}{\text{Saphirmasse} \cdot \text{Heizrate} \cdot c_p(\text{Saphir})} \quad (4.24)$$

Weiterhin ist zu bedenken, dass c_p bei einer Phasenumwandlung oder Reaktion nicht definiert ist. In diesem Bereich kann c_p nur annäherungsweise bestimmt werden.

4.4.3 Messung der dielektrischen Permittivität

Zur Untersuchung von dielektrischen Eigenschaften eines EC-Materials wird die dielektrische Spektroskopie (auch Impedanzspektroskopie genannt) eingesetzt. Dabei wird die komplexe Impedanz als Funktion der Frequenz und Temperatur beim Anlegen eines kleinen elektrischen Wechselfelds gemessen. Neben der Impedanz können als gebräuchliche Messgrößen auch die Admittanz und komplexe Kapazität erfasst werden. Unter Berücksichtigung der Geometrie der Probe lassen sich aus diesen Messgrößen die Materialkonstanten spezifischer Widerstand ρ^* , Leitfähigkeit σ^* und die dielektrische Permittivität ε^* herleiten. Diese Größen sind mit einfachen arithmetischen Beziehungen miteinander verknüpft und bestehen jeweils aus einem Real- und einem Imaginärteil. Die dielektrische Spektroskopie ist eine der wichtigsten Messmethoden in der Festkörperphysik. Da die dielektrische Permittivität in direktem Zusammenhang mit der Suszeptibilität steht (siehe Gleichung (2.6)), gibt diese Messmethode wichtige Auskunft über Polarisationsvorgänge in der Probe. Die Details der auftretenden Polarisationsmechanismen und Zusammenhänge der dielektrischen Permittivität mit der Kapazität wurden im Kapitel 2.1 näher erläutert. Die Messungen werden hier mit dem LCR-Meter *Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer* im Frequenzbereich von 1mHz bis 1MHz und im Temperaturbereich zwischen -20 °C bis 160 °C durchgeführt. Bei einem LCR-Meter wird im Prinzip, wie oben beschrieben, ein Wechselstromsignal mit bekannter Frequenz an ein RC-Glied angelegt, bei dem ein interner Widerstand mit einer kleinen Größe und die zu messende Probe mit einer bestimmten Kapazität hintereinander geschaltet wird. Der Wechselstrom fließt in Reihenschaltung durch die Probe sowie auch durch den Widerstand, wobei am Widerstand eine bestimmte Wechselspannung entsteht. Die Größe und Phasenlage dieser Wechselspannung kann gemessen und mit dem Originalsignal verglichen werden. Daraus können mit der vorhandenen Software des Messgeräts unterschiedliche Materialparameter, wie z.B. die komplexe Kapazität und die relative Permittivität der Probe ermittelt werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die elektrokalendarischen Effekte und weitere relevante Ergebnisse der untersuchten Systeme vorgestellt und diskutiert. Mit dem Ziel, bleihaltige Systeme zu ersetzen bzw. den Einsatz zu minimieren, wurden hauptsächlich bleifreie Materialsysteme untersucht. Als Referenzbeispiel für ein bleihaltiges System wurde zudem der ECE im bekannten $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) System ausgearbeitet. Die untersuchten Materialsysteme wurden vom Fraunhofer Institut (Christian Molin) und von der TU Darmstadt (Matias Acosta) zur EC-Charakterisierung bereitgestellt.

5.1 $0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ – System

Das PMN-PT System ist ein bekanntes Relaxor-System, dessen Phasenübergangstemperatur mit unterschiedlichen PbTiO_3 -Konzentrationen variiert werden kann. Abbildung 5.1 zeigt das Phasendiagramm des $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ Systems, welches von Guo et al. mit den zusätzlichen orthorhombischen und monoklinischen Phasen (siehe schraffierte Fläche in Abbildung 5.1) ergänzt wurde.²⁴⁷ Das ursprüngliche Phasendiagramm wurde von Shroud et al. veröffentlicht.²⁴⁸ Der Bereich zwischen $0.30 < x < 0.35$ wird als morphotrope Phasengrenze (MPB) bezeichnet. Das PMN-PT System besitzt in der Nähe des MPB-Bereichs sehr hohe piezoelektrische Konstante ($d_{33} > 2000$ pC/N), hohe Elektrostriktion ($> 1,7\%$) und einen großen elektromechanischen Kopplungskoeffizienten ($k_{33} > 92\%$).²⁴⁹⁻²⁵¹ Aufgrund dieser exzellenten Eigenschaften wurden im PMN-PT System auch zahlreiche EC-Messungen in der Nähe des MPB durchgeführt.

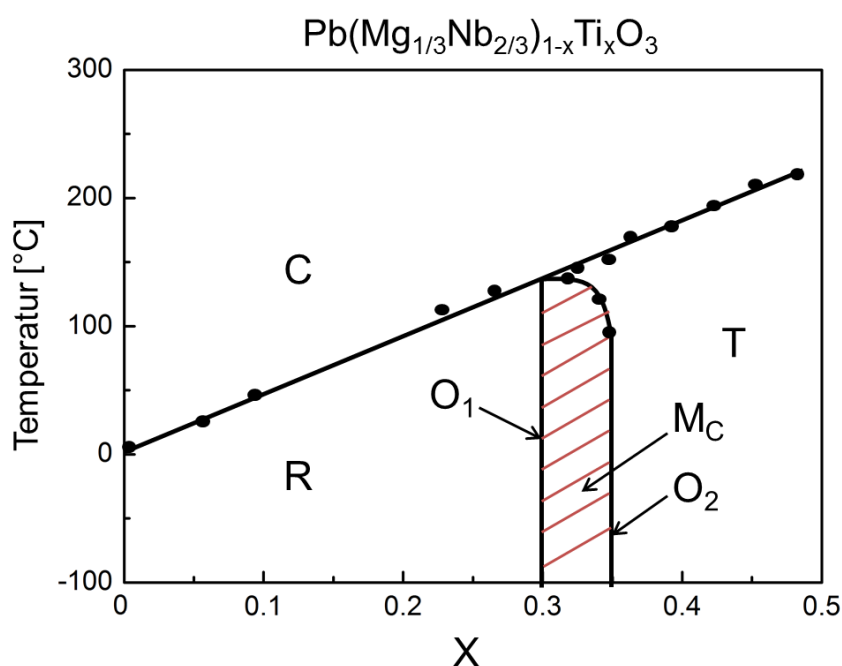


Abbildung 5.1 Phasendiagramm des $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ Systems (nach Ref. 247)

Jedoch liegen die Phasenübergänge der Materialsysteme in der Nähe des MPB-Bereichs und somit auch die Maxima für die EC-Temperaturänderungen bei über 100°C. So wurde im PMN-30PT Bulk-Material EC-Temperaturänderungen von $\Delta T_{EC} = 1,55$ K (bei $T = 170$ °C, $\Delta E = 5$ kV/mm)²⁵² und $\Delta T_{EC} = 2,7$ K (bei $T = 157$ °C, $\Delta E = 9$ kV/mm)¹⁵⁰ direkt gemessen. Eine Verringerung des PT-Gehalts führt zu Maxima von EC-Temperaturänderungen bei niedrigeren Temperaturen. So konnte z.B. im PMN-15PT ein $\Delta T_{EC} = 1,59$ K (bei 18 °C, $\Delta E = 1,6$ kV/mm)²⁵³ und im PMN-10PT ein $\Delta T_{EC} = 1,2$ K (bei 90 °C, $\Delta E = 5$ kV/mm)²⁵² erzielt werden. Das Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit war jedoch die Temperaturen des maximalen ECE in die Nähe der Raumtemperatur zu verschieben. Denn für Anwendungen als Kühlelement ist dieser Temperaturbereich von Bedeutung. Daher wurde das PMN-8PT System ausgewählt, dessen Phasenübergang um $T = 30$ °C liegt und ein typisches Relaxor-Verhalten aufzeigt (für Relaxoren siehe Kapitel 2.2.4). Mit der Dotierung des Systems wurde beabsichtigt die ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften zu optimieren und somit höhere EC-Werte zu erzielen. Der Effekt von unterschiedlichen Dotiermaterialien wie Tantal (Ta),^{254–256} Mangan (Mn),^{257–259} Lithium (Li)²⁶⁰ und Strontium (Sr)²⁶¹ wurde zwar im Hinblick auf die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften ausgearbeitet. Jedoch fehlen Studien für den ECE in Abhängigkeit der Dotiermaterialien. Die ECE-Messungen mit dotierten PMN-8PT Bulk-Systemen wurden erstmals in dieser Arbeit durchgeführt. Des Weiteren wurden die EC-Ergebnisse auch für die MLC Struktur des Systems gezeigt.

5.1.1 Synthese des Systems

Das undotierte PMN-8PT Keramik-Pulver wurde mit der *Columbite Route* synthetisiert.²⁶² Die Rohmaterialien PbO (*Alfa Aesar*), MgNb₂O₆ (*H.C. Starck*) und TiO₂ (*Trox TR-HP2*) wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und mit einer Planeten-Kugelmühle (Fritsch, Pulverisette 5) mit 200 rpm (Umdrehung pro Minute) für 2 Stunden im Wasser gemahlen. Anschließend wurde das Pulver getrocknet, gesiebt und in einem Alumina-Tiegel bei 800 °C für 2 Stunden kalziniert, um die Perowskit-Struktur des Pulvers zu erhalten. Das kalzinierte Pulver wurde danach mit einer kleinen Menge Polyvinyl-Alkohol (*Merck*) gemischt, in Scheibenform (ca. 10 mm Durchmesser und 1,3 mm Dicke) gepresst und anschließend bei 1000 °C für 2 Stunden in bleihaltiger Atmosphäre mit der Heizrate von 5 K/min gesintert. Zur Vorbereitung der modifizierten Materialsysteme wurden die Dotierstoffe mit einer Konzentration von 3 mol% entweder in Form von Karbonat (SrCO₃ (*Alfa Aesar*), MnCO₃ (*Bulgareactivason*), Li₂CO₃ (*Merck*)) oder als Metalloxid (Ta₂O₅ (*H. C. Starck*)) zur stöchiometrischen PMN-8PT Komposition hinzugegeben. Diese wurden mit derselben Prozedur wie oben gemischt, kalziniert und gepresst. Anschließend wurden die dotierten PMN-8PT Systeme bei $T = 1200$ °C für 2 Stunden in bleihaltiger Atmosphäre gesintert. Schließlich wurden dichte

Proben mit ca. 8,5 mm Durchmesser und 1 mm Dicke erzielt. Abbildung 5.2 zeigt die Röntgenbeugung-Spektren für die hergestellten PMN-8PT Systeme. Bei Ta- und Sr-dotierten Proben deuten die Reflexionen bei 29° und 49° auf eine sekundäre pyrochlore Phase hin. Für die undotierten, Mn- und Li-dotierten Proben wurde reine Perowskit-Struktur erreicht. Metallische Ionen bevorzugen üblicherweise die jeweilige Stelle mit der gleichen Valenz und ähnlichem Radius. Somit wird erwartet, dass die Strontium-Ionen die A-Stelle einnehmen und Mangan, Tantal und Lithium-Ionen die B-Stelle. Die herangeführten Details der Synthese-Prozedur wurden dem gemeinsamen Paper von Molin et. al. entnommen.¹³⁷

Für die dielektrischen und EC-Messungen mit der DSC wurden die Probendurchmesser auf 4 mm und Dicke auf 0,5 mm reduziert, sodass für gewünschte E-Felder nicht sehr hohe Spannungen angelegt werden müssen.

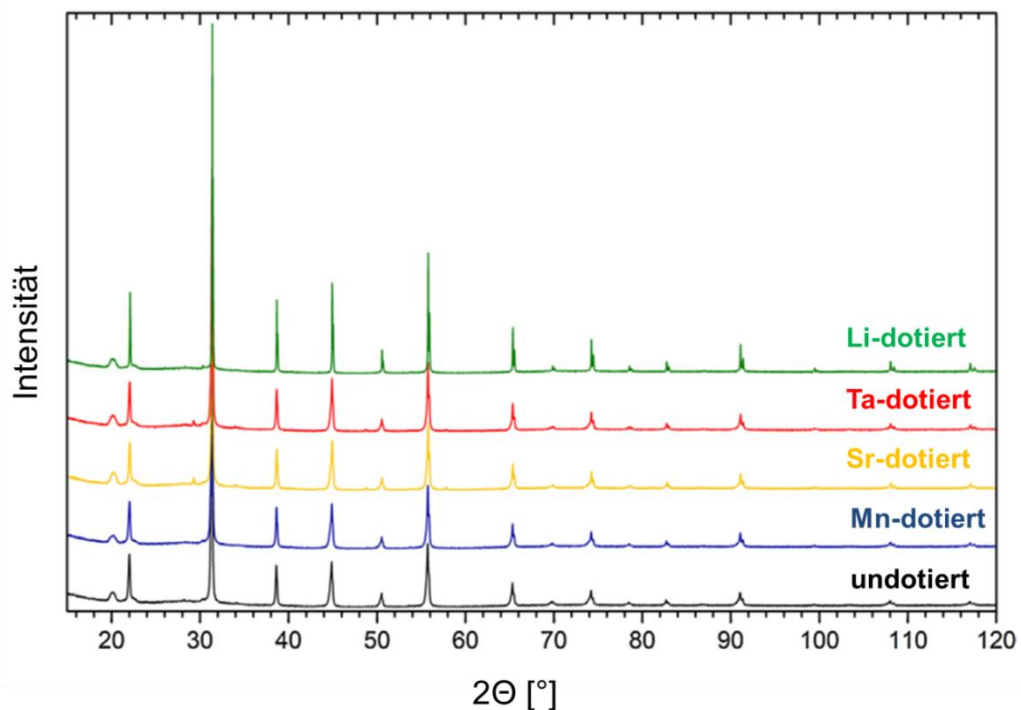


Abbildung 5.2 Röntgenbeugung-Spektren für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme (Ref. 137)

5.1.2 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Messungen wurden in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt, um die Phasenübergänge der Materialsysteme zu bestimmen und somit jeweils den Temperaturbereich des maximalen ECE abzuschätzen. Aufgrund des Relaxor-Verhaltens des PMN-8PT Systems ist der temperaturabhängige Peak der dielektrischen Permittivität breit und stark frequenzabhängig. Wie in Abbildung 5.3 dargestellt wird, verschiebt sich die Temperatur der maximalen Permittivität T_m zu höheren Werten beim Erhöhen der Messfrequenz. Nur für Mn-dotiertes PMN-8PT ist T_m ab $f = 1$ kHz frequenzunabhängig.

Um den Einfluss der Dotiermaterialien auf die dielektrischen Eigenschaften des PMN-8PT Systems zu zeigen, werden die dielektrischen Charakteristika bei $f = 1$ kHz verglichen.

Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen die relative Permittivität ϵ_r und den dielektrischen Verlustfaktor $\tan\delta$ der unterschiedlich dotierten PMN-8PT Proben als Funktion der Temperatur. Die undotierte Zusammensetzung zeigt ein Maximum der relativen Permittivität ($\epsilon_{r,m}$) von 26.100 bei $T = 33$ °C. Bei allen Proben ist der für Relaxor typische breite Peak erkennbar. Die Werte für $\epsilon_{r,m}$ variieren zwischen 28.000 für Li-dotierte und 8600 für die Mn-dotierte Probe. Durch den Einsatz von den Dotiermaterialien konnte die Temperatur der maximalen Permittivität T_m mit Li, Ta und Sr zu höheren und mit Mn zu kleineren Werten verschoben werden.

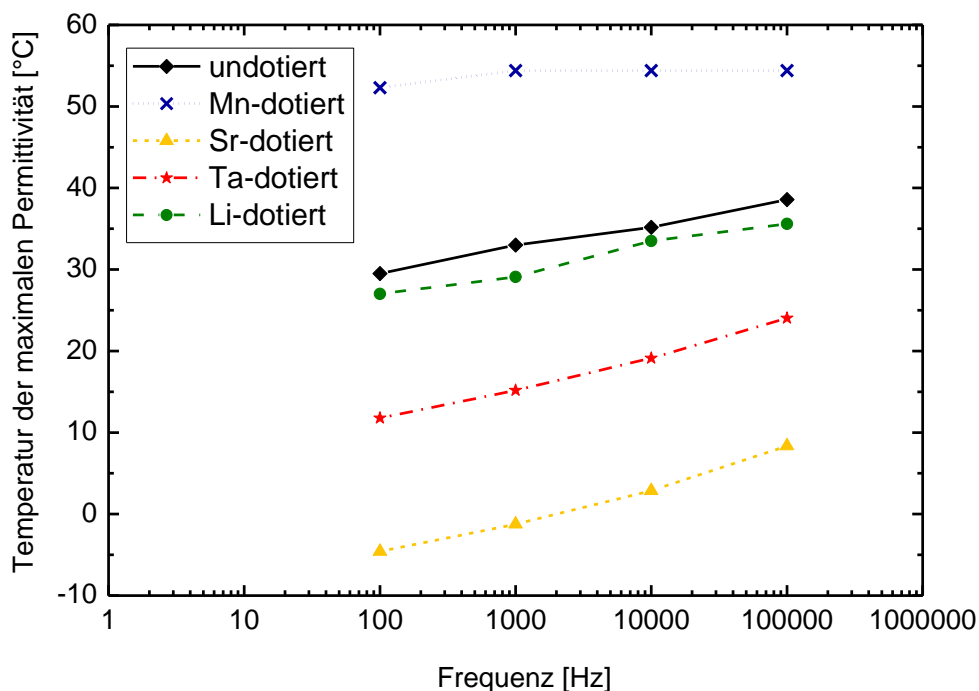


Abbildung 5.3 Temperatur der maximalen Permittivität T_m in Abhängigkeit der Messfrequenz (logarithmische Skala) (Ref. 137)

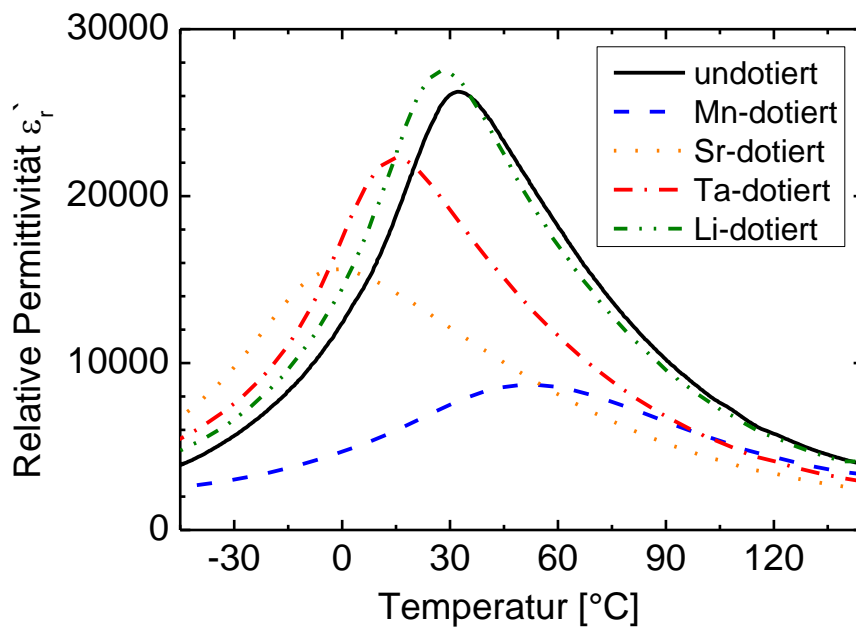


Abbildung 5.4 Relative Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur gemessen bei $f = 1$ kHz. Vergleich des undotierten PMN-8PT Systems mit dotierten Systemen. (nach Ref. 137)

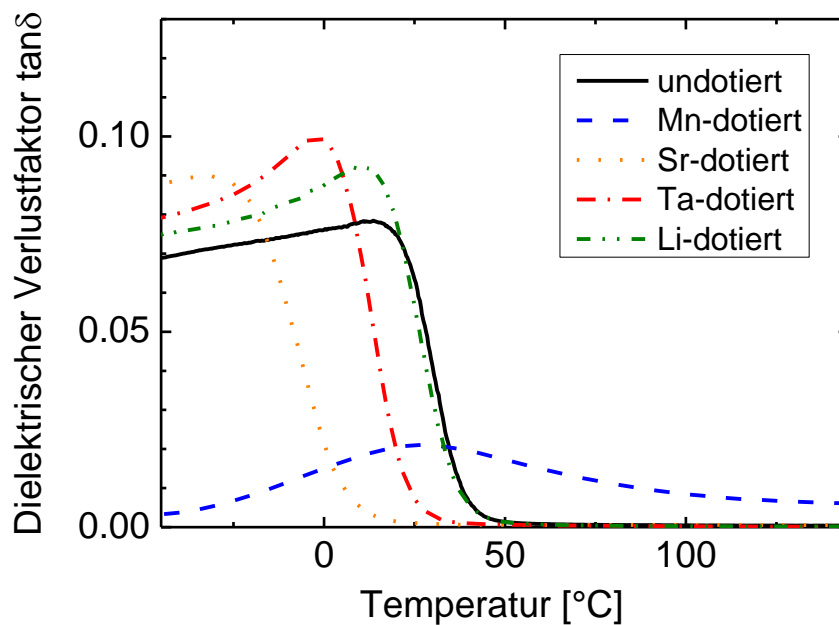


Abbildung 5.5 Dielektrischer Verlustfaktor $\tan\delta$ in Abhängigkeit der Temperatur gemessen bei $f = 1$ kHz. Vergleich des undotierten PMN-8PT Systems mit dotierten Systemen. (nach Ref. 137)

Bei der Mn-dotierten PMN-8PT Probe ist die relative Permittivität im Vergleich zu den anderen Systemen stark gesunken. Diese Abnahme hängt mit dem Acceptor-Verhalten des Mn²⁺ zusammen, welches für Ladungskompensation Sauerstoff-Leerstellen bildet, die durch Entstehung von defekten Dipolpaaren zum „Pinnen“ von Domänen führen. Andererseits zeigt die Mn-dotierte Probe für den dielektrischen Verlustfaktor $\tan\delta$ mit 0,017 den kleinsten Wert bei T_m , der oberhalb von T_m schrittweise abnimmt. Alle anderen Zusammensetzungen zeigen eine steile Reduktion von $\tan\delta$ zu Werten $< 0,0002$ bei ungefähr 15 K oberhalb von T_m . Mit den Ergebnissen wurde gezeigt, dass mit gezielter Dotierung des Systems gewünschte Betriebstemperaturen für eventuelle EC-Anwendungen erreicht werden können.

5.1.3 Ferroelektrische Eigenschaften

Die P-E Hysteresekurven wurden für die Materialsysteme bei $T = 22\text{ °C}$ (Raumtemperatur) und $f = 50\text{ Hz}$ gemessen. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 5.6) zeigen Relaxor-typische schmale Schleifen. Das undotierte PMN-8PT System zeigt eine remanente Polarisation von $P_r = 3,2\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und eine Koerzitivfeldstärke von $E_C = 6,5 \times 10^{-2}\text{ kV}/\text{mm}$. Der maximale Wert für die Polarisation liegt bei $P_m = 36\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Durch die unterschiedlichen Dotierungen kommt es zur Flächenverkleinerung der P-E Schleifen und somit zur Abnahme der ferroelektrischen Hysterese-Verluste. Die P-E Kurve der Li-dotierten Probe ist beispielsweise mit den Werten $P_r < 0,1\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_C = 1 \times 10^{-3}\text{ kV}/\text{mm}$ und $P_m = 26\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ extrem schmal.

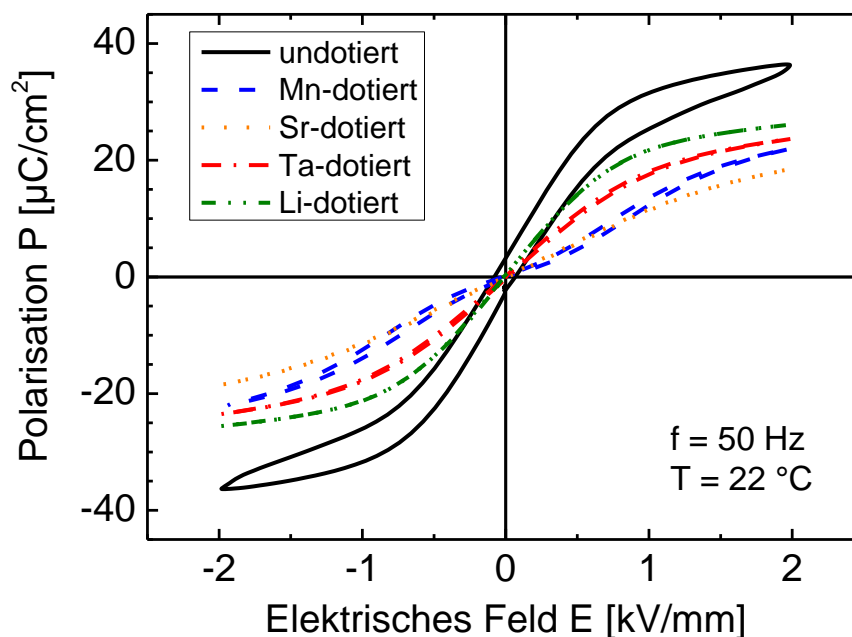


Abbildung 5.6 P-E Hysteresekurven der undotierten und dotierten PMN-8PT Materialsysteme. Gemessen bei $f = 50\text{ Hz}$ und $T = 22\text{ °C}$. (nach Ref. 137)

Die dielektrischen Durchschlagsfestigkeiten für die untersuchten Materialsysteme liegen zwischen $E_D = 6,2$ kV/mm für Mn-dotierte Probe und $E_D = 7,7$ kV/mm für Li-dotierte Probe.

5.1.4 EC-Eigenschaften

Die direkten EC-Messungen wurden mit der modifizierten DSC durchgeführt. Der Aufbau der DSC-Messzelle und der EC-Messvorgang wurden bereits im Kapitel 4.3.2.2 erläutert. Abbildung 5.7 zeigt beispielhaft einen typischen Messverlauf mit der DSC für die undotierte PMN-8PT Probe bei $T = 50^\circ\text{C}$. Der Joulesche Wärmebeitrag kann vernachlässigt werden, da das DSC Signal beim Anlegen und Entfernen des E-Felds zu derselben Basislinie zurückkehrt. Der Leckstrom, der während der Messprozedur gemessen werden konnte, lag mit ungefähr $I_{\text{leck}} = 10^{-8}$ A im vernachlässigbaren Bereich. Die EC-Entropie- und Temperaturänderungen der Materialsysteme konnten anhand der DSC-Messungen mit Gleichungen (4.16) und (4.17) bestimmt werden. Die für die Berechnung der EC-Temperaturänderungen benötigten spezifischen Wärmekapazitäten der Materialsysteme wurden ebenfalls mit der DSC gemessen (für Messprozedur siehe Kapitel 4.4.2). Die Ergebnisse dazu werden im Anhang gezeigt.

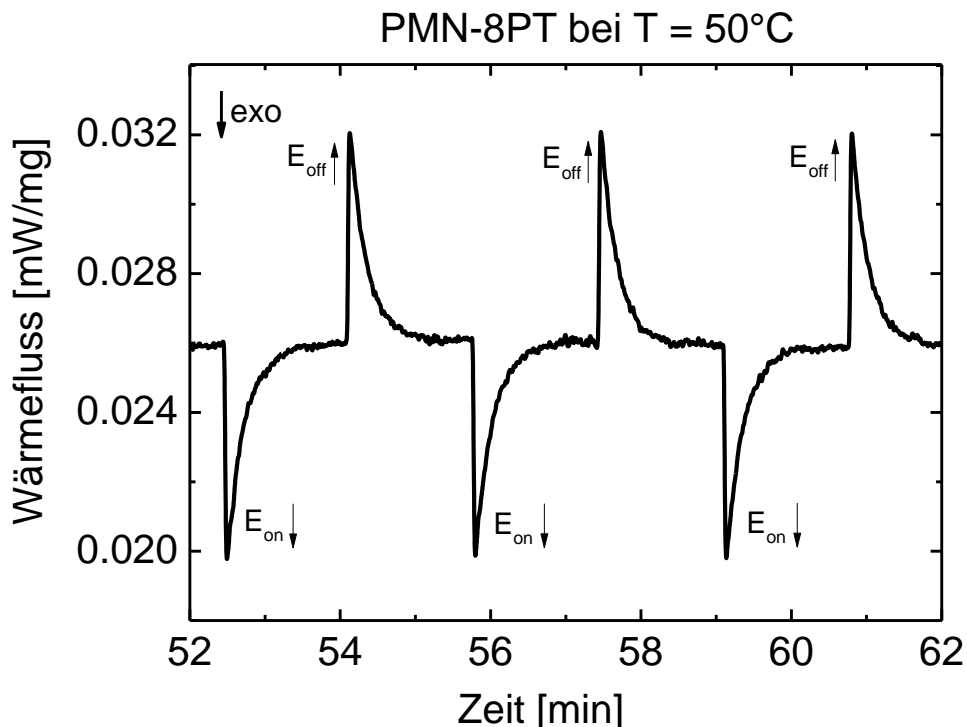


Abbildung 5.7 Typischer zeitabhängiger Verlauf für EC-Messung mit der DSC für die PMN-8PT Probe bei $T = 50^\circ\text{C}$.

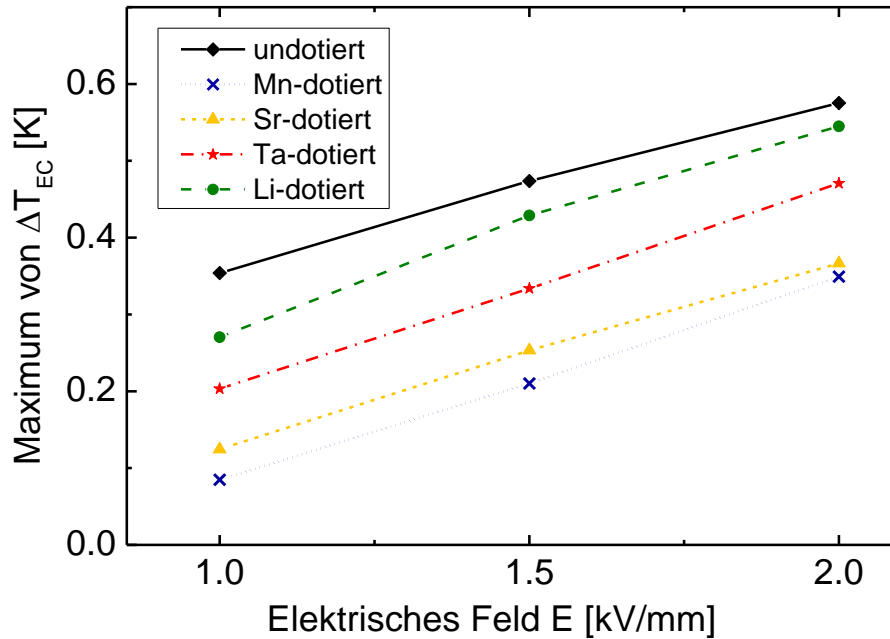


Abbildung 5.8 Maximum der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} in Abhängigkeit des E-Felds für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme (nach Ref. 137)

In Abbildung 5.8 sind die Maxima der EC-Temperaturänderungen (ΔT_{EC}) der PMN-8PT Materialsysteme in Abhängigkeit des angelegten E-Felds aufgetragen. Mit Erhöhen des E-Felds steigen auch die Maxima von ΔT_{EC} im untersuchten Feldbereich nahezu linear an.

Die Temperaturabhängigkeiten der EC-Entropie- und Temperaturänderungen werden in Abbildungen 5.9 und 5.10 als Mittelwerte (aus den exo- und endothermen Peaks kalkuliert) für das E-Feld $\Delta E = 2$ kV/mm dargestellt. Für das undotierte PMN-8PT System wurde als höchste EC-Entropieänderung $\Delta S_{EC,max} = 0,51$ J/kgK und als Maximum der EC-Temperaturänderung $\Delta T_{EC,max} = 0,58$ K bei $T = 30$ °C (nahe bei T_m) gemessen. Die Ta-dotierte Probe zeigte bei $T = 25$ °C (10 °C oberhalb von T_m) ein $\Delta T_{EC,max} = 0,47$ K und $\Delta S_{EC,max} = 0,5$ J/kgK. Das Maximum des ECE bei der Sr-dotierten Probe ist breiter und deckt einen Temperaturbereich von 10 °C bis 30 °C ab und lieferte die Werte $\Delta T_{EC,max} = 0,37$ K und $\Delta S_{EC,max} = 0,38$ J/kgK. Die Mn-dotierte PMN-8PT Probe zeigte ein $\Delta T_{EC,max}$ von 0,34 K in der Nähe dessen T_m bei 55 °C. Das $\Delta T_{EC,max}$ von 0,54 K wurde bei der Li-dotierten Probe bei 40 °C (10 °C oberhalb von T_m) erzielt. Diese Probe lieferte außerdem mit $\Delta S_{EC,max} = 0,64$ J/kgK die höchste EC-Entropieänderung unter allen untersuchten PMN-8PT Zusammensetzungen. Ein Überblick und Vergleich über die EC-Ergebnisse werden in Tabelle 5.1 gezeigt. In der Tabelle werden außerdem die Werte für die spezifische Wärmekapazität c_p im untersuchten Temperaturbereich und für jede Zusammensetzung die sogenannte Kühlkapazität RC aufgeführt.

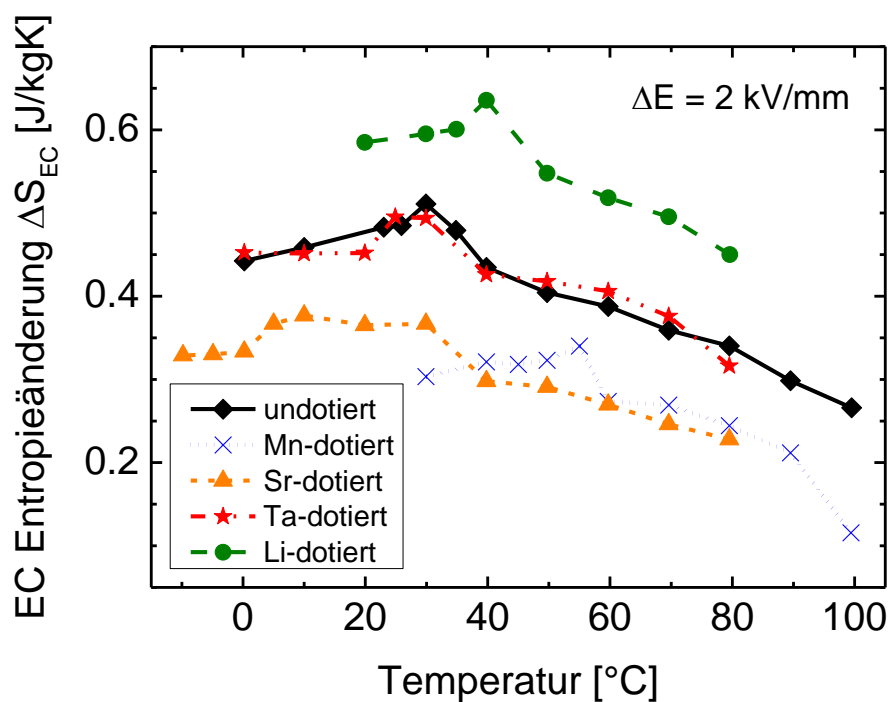


Abbildung 5.9 EC-Entropieänderung für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme mit $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$ (nach Ref. 137)

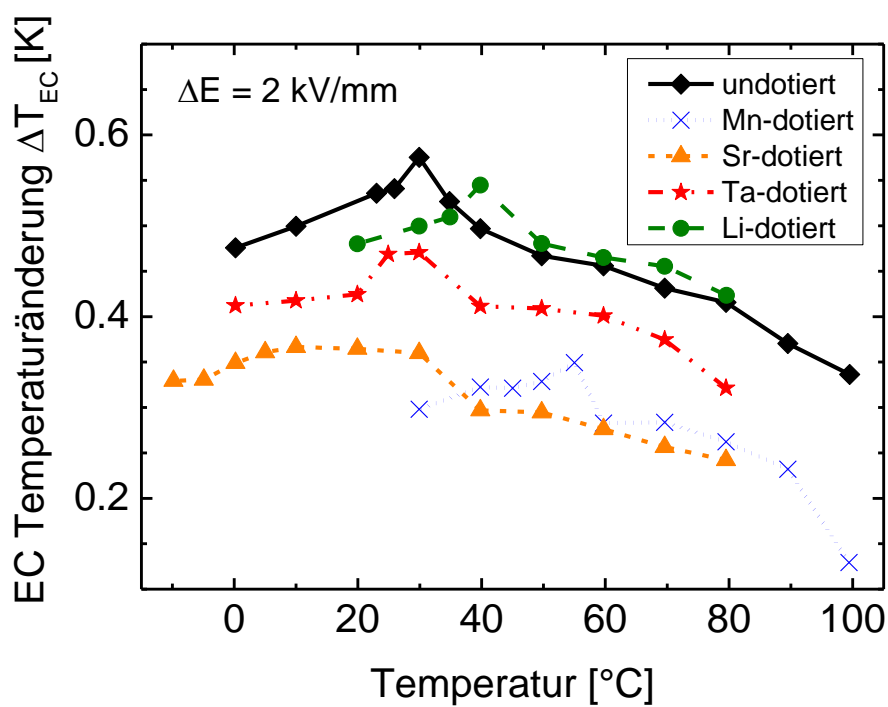


Abbildung 5.10 EC-Temperaturänderung für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme mit $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$ (nach Ref. 137)

Die Kühlkapazität RC wurde kurz im Kapitel 3.5 erläutert und wird hier nochmal mit folgender Gleichung aufgegriffen:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT \quad (5.1)$$

Im Hinblick auf eine praktische Kühlanwendung mit Betriebstemperatur von ca. 40 °C werden die Grenzwerte mit $T_1 = 30$ °C und $T_2 = 50$ °C ausgewählt.

Tabelle 5.1 EC Eigenschaften der undotierten und dotierten PMN-8PT Systeme
($\Delta E = 2$ kV/mm)

Dotierung	T_m (1 kHz) [°C]	$T_{EC,max}$ [°C]	$\Delta T_{EC,max}$ [K]	$\Delta S_{EC,max}$ [J/kgK]	RC [J/kg]	c_p [J/kgK]
undotiert	33	30	0,58	0,51	8,86	220-260
Mn²⁺	54	55	0,35	0,34	6,26	260-300
Sr²⁺	-1	10	0,37	0,38	6,21	270-350
Ta⁵⁺	15	30	0,47	0,50	8,73	300-360
Li⁺	28	40	0,54	0,64	11,87	340-380

Während die Maxima für EC-Temperaturänderungen im Vergleich zum undotierten PMN-8PT System sich verkleinert haben, konnte durch die Li-Dotierung die EC-Entropieänderung erhöht werden. Demzufolge zeigt die Li-dotierte Probe mit $RC = 11,87$ J/kg den höchsten Wert für die Kühlkapazität. Der Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur zeigt darüber hinaus die Notwendigkeit von korrekt durchgeführten direkten EC-Messmethoden. Einerseits passen die Ergebnisse mit der undotierten PMN-8PT Probe mit direkten EC-Untersuchungen von Shebanovs et al. und Hagberg et al. gut überein. Shebanovs et al. haben mit einem quasi-adiabatischen Kalorimeter für die PMN-10PT Keramik Probe ein ΔT_{EC} von 0,45 K bei $T = 50$ °C ($\Delta E = 2,9$ kV/mm) gemessen.⁸⁹ Hagberg et al. konnten mit einem Thermoelement unter quasi-adiabatischer Bedingung für die PMN-13PT Probe ein ΔT_{EC} von 0,558 K bei $T = 70$ °C ($\Delta E = 2,4$ kV/mm) feststellen.¹³³ Andererseits wurde von Xiao et al. eine nicht-adiabatische EC-Messung durchgeführt, wo die Probe im Silikon-Öl platziert und die EC-Temperaturänderung wiederum mit Thermoelement bestimmt wird. Die Gruppe erzielte mit dieser Messmethode für die PMN-8PT Keramik Probe ein erstaunliches und bisher mit direkten EC-Messungen nicht nachvollziehbares ΔT_{EC} von 1,4 K bei $T = 23$ °C (ΔE

= 1,5 kV/mm).²⁶³ Solch eine Streuung der Ergebnisse zeigt nochmals die entscheidende Rolle der korrekten EC-Messmethoden bei der Charakterisierung von EC-Materialien.

Die Proportionalität zwischen der maximalen EC-Temperaturänderung und dem E-Feld deutet darauf hin, dass viel höhere EC-Werte erzielt werden können indem die dielektrische Durchschlagsfestigkeit E_D der Materialien verbessert werden. Allerdings kann die Verbesserung von E_D nicht alleine durch Materialmodifizierung realisiert werden. Dies erfordert eher die Entwicklung einer angemessenen Device-Struktur, wie z.B. der Multilayer-Aufbau (MLC) mit reduzierter Schichtdicke. Im nächsten Unterkapitel werden dazu die EC-Ergebnisse für die Multilayer-Struktur des PMN-8PT Systems gezeigt.

5.1.5 Vergleich von direkten EC-Messgeräten mit PMN-8PT MLC Struktur

Im Kapitel 3.6 wurde bereits der Aufbau eines MLC Systems eingeführt. MLC Strukturen ermöglichen die Kombination der hohen thermischen Masse eines Bulk-Materials mit der reduzierten Schichtdicke einer einzelnen Keramiklage. Somit wird das Anlegen von sehr hohen E-Feldern mit kleiner Betriebsspannung ermöglicht. Der ECE mit MLC Strukturen wurde bisher größtenteils mit kommerziell verfügbaren bzw. individuell angefertigten BTO-Systemen untersucht. In dieser Arbeit wurde der ECE der PMN-8PT MLC Strukturen mit zwei unterschiedlichen Schichtdicken (86 μm pro Lage und 39 μm pro Lage) mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter auf direkter Weise gemessen. Des Weiteren wurde anhand dieses Materialsystems die Zuverlässigkeit von unterschiedlichen direkten EC-Messgeräten untersucht. Neben dem quasi-adiabatischen Kalorimeter (AC) (siehe Kapitel 4.3.3) wurden die PMN-8PT MLC-Proben derselben Herstellungslage von drei weiteren Forschungsgruppen charakterisiert und die EC-Werte miteinander verglichen. Dabei wurden die EC-Messungen mit einer weiteren modifizierten DSC (gemessen von F. Le Goupil),²²³ und mit direkter Temperatureaufnahme via Thermoelement (TC) (gemessen von J. Peräntie)⁹¹ und Thermistor (DTR) (gemessen von N. Novak)¹¹⁷ durchgeführt. Die Herstellung der MLC Struktur auf Basis des PMN-8PT und die mikrostrukturelle Analyse wurde in der Veröffentlichung von C. Molin et al. im Detail erläutert.²⁶⁴ Die untersuchten MLC-Proben bestehen aus jeweils neun aktiven EC-Lagen und Zwischenelektroden aus Silber/Palladium (Ag/Pd) mit einer Dicke von 2 μm . Die Außen-Elektroden wurden durch Gold-Sputtern hergestellt. Die gesamte MLC-Probe besitzt eine Länge von 18 mm, Breite von 8,2 mm und Höhe von 0,78 mm.

- **Dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften der MLC Struktur**

Die relative Permittivität ϵ_r' , der dielektrische Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur und die P-E Hystereseurve bei Raumtemperatur der PMN-8PT MLC_86 Probe (Probe mit 86 μm dicken Lagen) wird in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen einen breiten Peak der relativen Permittivität mit einem frequenzabhängigen Maximum, welches das Relaxor-Verhalten des PMN-8PT Systems bestätigt. Die maximale Permittivität von $\epsilon_{r-\text{max}}' = 21.000$ bei $T_m = 31,3\text{ }^\circ\text{C}$ und $f = 1\text{ kHz}$ ist mit den Werten der undotierten PMN-8PT Bulk Keramik vergleichbar. Der dielektrische Verlustfaktor bei T_m hat einen Wert von $\tan\delta = 0,031$. Kleine Abweichungen der dielektrischen Eigenschaften können von der Einbettung des Silbers als Zwischen-Elektroden abstammen, die analog zu den Werten des Silber-dotierten PMN-PT Systems führen.²⁶⁵ Die P-E Hysteresekurven (Abbildung 5.11 Inset) für MLC mit 39 μm und 86 μm dicken Lagen zeigen sehr kleine Hystereseverluste. Dies ist vorteilhaft für die EC-Kühlzyklen in einem eventuellen Kühlsystem, wodurch zusätzliche Wärmeerzeugungen minimiert werden. Die Hystereseschleifen werden durch die Dicke der aktiven EC-Lagen minimal beeinträchtigt. Die remanente Polarisation liegt bei $P_r = 1,35\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und die Koerzitivfeldstärke bei $E_C = 0,06\text{ kV}/\text{mm}$. Die maximale Polarisation der 39 μm dicken Schicht ist mit $P_m = 28,5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ leicht höher als für die Probe mit 86 μm dicken Schichten ($P_m = 27,7\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

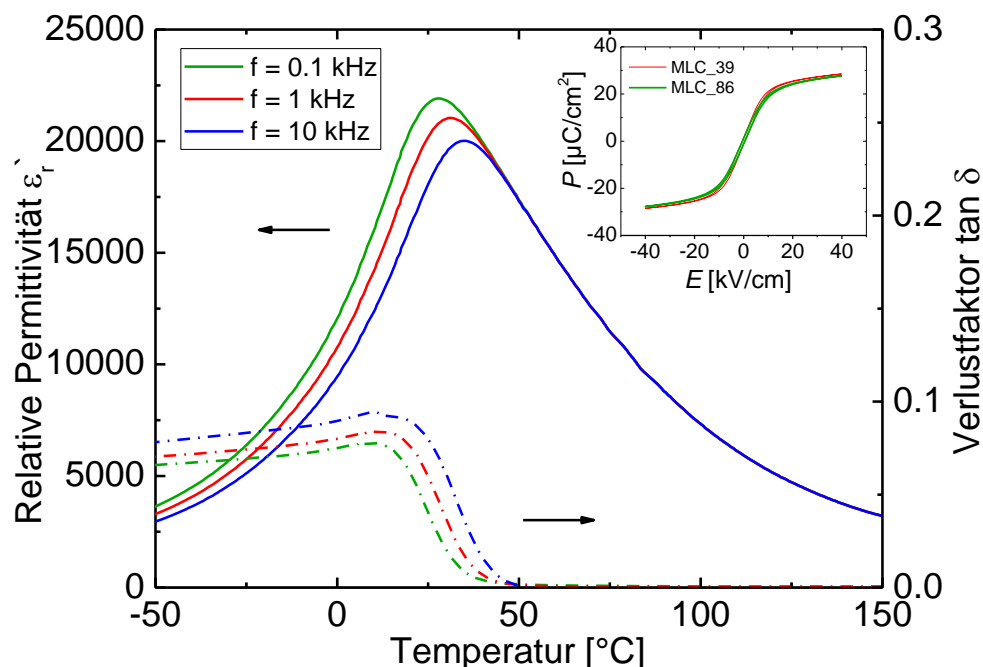


Abbildung 5.11 Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_r' und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ für die PMN-8PT MLC_86 Probe (86 μm Lage).

Inset: P-E Hysteresekurve bei Raumtemperatur und $f = 5\text{ Hz}$. (nach Ref. 317)

Die Ergebnisse der P-E Hysteresekurven zeigen ähnliche Ergebnisse wie die undotierte Bulk-Probe (siehe Abbildung 5.6). Im Vergleich zu der Bulk-Probe ($E_D = 7 \text{ kV/mm}$) konnte die dielektrische Durchschlagsfestigkeit der MLC-Probe mit bis zu $E_D = 12\text{--}16 \text{ kV/mm}$ wesentlich erhöht werden.³¹⁷

- **EC-Eigenschaften der MLC Struktur**

Um zuverlässige Daten für die EC-Eigenschaften der MLC-Proben zu erhalten, wurden die Proben vom selben Batch mit unterschiedlichen direkten EC-Messgeräten untersucht. Die einzelnen zeitabhängigen Messverläufe werden in Abbildungen 5.12 und 5.13 dargestellt. Das E-Feld wurde beim TC-Messgerät innerhalb von sechs Sekunden angelegt und zwei Sekunden gehalten, wohingegen es beim AC-Messgerät schlagartig angelegt, zehn Sekunden gehalten und anschließend entfernt wird. Die Einzelmessungen mit DTR und DSC-Messgeräten wurden in einer längeren Zeitspanne von ca. 30 Minuten durchgeführt. Die DTR-Messung zeigt ausreichend gute thermische Isolation mit kleinen Verlusten, die sich durch die hohen externen Zeitkonstanten ($\tau_{\text{ext}} = 96 \text{ s}$ bei $T = 30 \text{ °C}$) für den Wärmeaustausch mit der Umgebung gekennzeichnet ist. Für die DTR-Messung wurde das E-Feld für 900 s gehalten, während es bei der DSC nach 200 s entfernt wurde. Bei der DSC-Methode wird die Wärmemenge gemessen. Die EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} wird anschließend mit den Daten der Wärmemenge und einer konstant angenommenen spezifischen Wärmekapazität von $c_p = 0,35 \text{ J/gK}$ bestimmt.

Abbildung 5.14 zeigt die Ergebnisse der temperatur- und feldabhängigen EC-Werte für die PMN-8PT MLC₈₆ Probe, die mit den oben genannten EC-Messgeräten bestimmt wurden. Bis auf kleine Differenzen zeigen alle Messwerte eine gute Übereinstimmung. Obwohl bei der DSC-Methode für die Bestimmung von ΔT_{EC} eine konstante spezifische Wärmekapazität eingesetzt wurde, ist die Abweichung zu den anderen Messmethoden kaum sichtbar. Die höchste EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{\text{EC}} = 2,7 \text{ K}$ wurde bei $T = 80 \text{ °C}$ und $\Delta E = 16 \text{ kV/mm}$ ($\Delta T/\Delta E = 0,17 \times 10^{-6} \text{ Km/V}$) mit der DSC bestimmt, was mit der Literatur vergleichbar ist.^{191,192}. Bei $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$ zeigt der ECE ein Peak in der Nähe der charakteristischen Depolarisierungstemperatur T_d des PMN-8PT Relaxor Systems. Das Erhöhen des angelegten E-Felds führt zur Entstehung eines anderen sehr breiten Peaks bei höherer Temperatur, welcher bei $\Delta E = 4 \text{ kV/mm}$ ein nahezu konstantes ΔT_{EC} von $0,75 \text{ K} \pm 0,05 \text{ K}$ bei über 40 °C Temperaturspanne aufzeigt. Beim weiteren Erhöhen des E-Felds verschiebt sich der Peak zu höherer Temperatur, der im gemessenen Temperaturbereich nicht deutlich erkennbar ist.

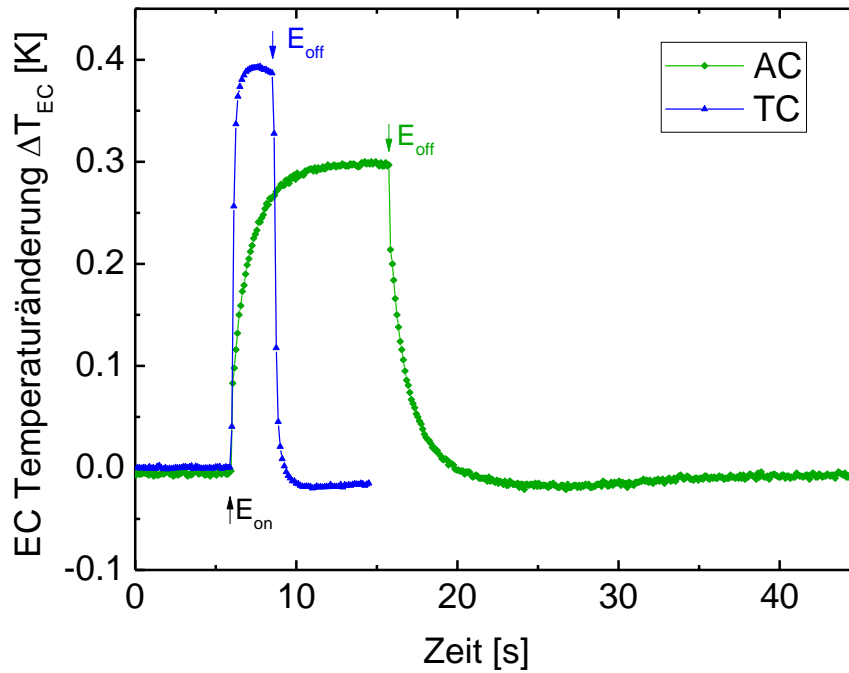


Abbildung 5.12 Zeitabhängiger Verlauf der EC-Temperaturänderung der PMN-8PT MLC_86 Probe bei $T = 30^\circ\text{C}$ mit $\Delta E = 2$ kV/mm. Gemessen mit quasi-adiabatischem Kalorimeter (AC) und Thermoelement (TC). (nach Ref. 317)

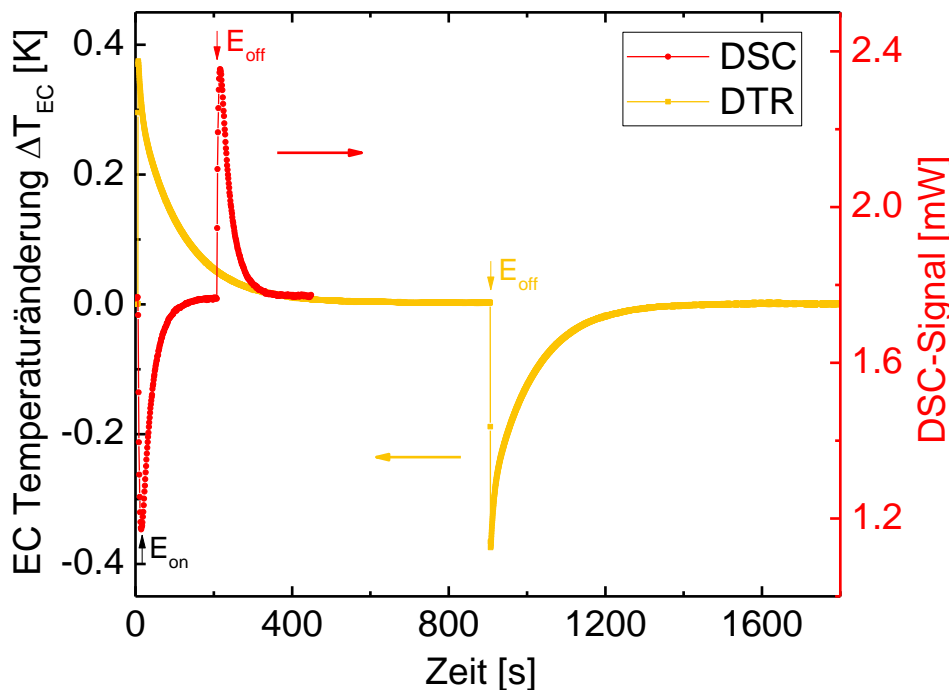


Abbildung 5.13 Zeitabhängiger Verlauf der EC-Temperaturänderung der PMN-8PT MLC_86 Probe bei $T = 30^\circ\text{C}$ mit $\Delta E = 2$ kV/mm. Gemessen mit modifiziertem DSC und Thermistor (DTR). (nach Ref. 317)

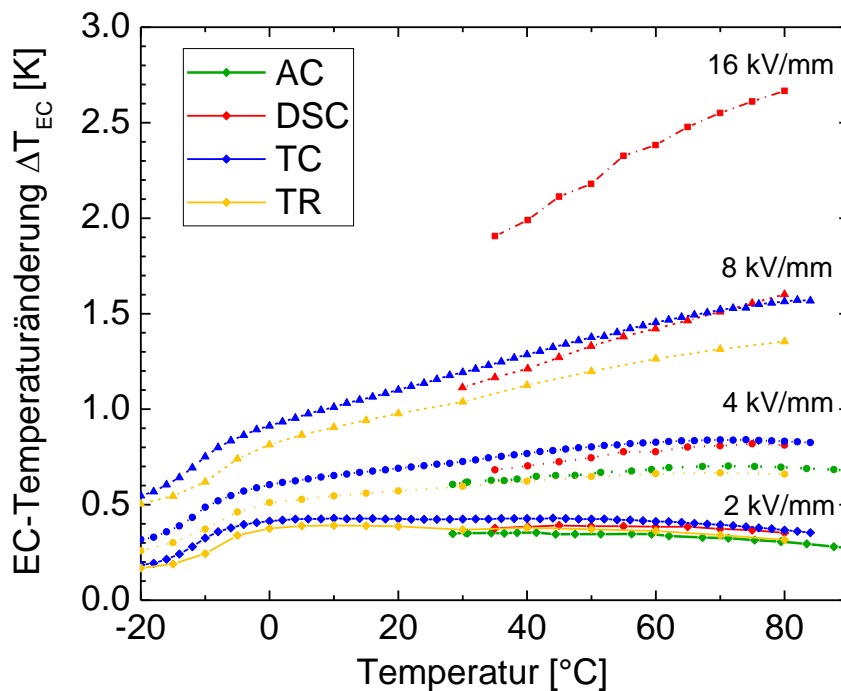


Abbildung 5.14 Vergleich der EC-Temperaturänderungen ΔT_{EC} der PMN-8PT MLC_86 Probe mit vier unterschiedlichen EC-Messgeräten (AC, DSC, TC, DTR) mit unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 4 \text{ kV/mm}$, 8 kV/mm , 12 kV/mm) und in Abhängigkeit der Temperatur. (nach Ref. 317)

Einerseits wird dieser breite Peak bei höheren E-Feldern aufgrund der Existenz von PNR's für Relaxoren als typisches Charakteristikum angenommen.^{230,142} Andererseits könnte es als weitere universelle Eigenschaft von Ferroelektrika im superkritischen Bereich aufgefasst werden.²⁶⁶ Der breite Peak und der weite Anwendungsbereich des ECE zeigen die potentiellen Vorteile der MLC-Relaxoren für energieeffiziente Festkörper-Kühlung.

In Tabelle 5.2 werden die Vor- und Nachteile der einzelnen EC-Charakterisierungsmethoden zusammengefasst. Darüber hinaus werden spezifische Eigenschaften wie der Messtemperaturbereich T_{messung} , die Ansprechzeit t_{res} und die Temperaturauflösung R_T der einzelnen Messgeräte aufgelistet. Der wesentliche Vorteil des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kalorimeters ist, dass die Messung in quasi-adiabatischer Bedingung stattfindet. Stattdessen beruhen die anderen Messgeräte auf Temperatursensoren, die im Vergleich zum Wärmeaustausch mit der Umgebung relativ schnelle interne Ansprechzeiten erzielen können. Aufgrund der thermischen Verluste ist eine Korrektur der Messdaten bei allen EC-Messgeräten notwendig. Das DSC-Messgerät ist ein kostenintensives kommerzielles Messgerät, das für EC-Messungen modifiziert werden muss. Außerdem ist bei der DSC-Messmethode zusätzliche die Messung von $c_p(T, E)$ erforderlich. Zusammenfassend kann im Vergleich der EC-

Messmethoden festgehalten werden, dass die Messdaten mit kleinen Differenzen gut miteinander korrelieren und demzufolge das hier entwickelte quasi-adiabatische Kalorimeter ebenfalls zuverlässige Daten liefert.

Tabelle 5.2 Vergleich der einzelnen EC-Charakterisierungsmethoden (nach Ref. 317)

	Vorteile	Nachteile
AC (quasi-adiabatisch) T_{messung}: 260 – 435 K t_{res}: 1000 ms R_T: ± 10 mK	+ Quasi-adiabatische Bedingung + Direkte Temperaturmessung + Gute thermische Isolation + Kurzzeitige Messung	- Langsame Ansprechzeit - Korrektur notwendig
TC (Thermoelement) T_{messung}: 77 – 573 K t_{res}: 500 - 1000 ms R_T: ± 1 mK	+ Direkte Temperaturmessung + Schnelle Ansprechzeit + Leichter Aufbau + Kurzzeitige Messung	- Bei erhöhten inaktivem Volumen, wird eine signifikante Korrektur notwendig
DSC (isotherm) T_{messung}: 77 – 443 K t_{res}: 1000 ms R_T: < 100 mK	+ Hohe Sensitivität zur Bestimmung der Enthalpieänderung + Gute thermische Isolation	- Quasi-direkte Methode - Zusätzliche Messung von c _p (E, T) notwendig - Langsame Ansprechzeit - Kostenintensives Messgerät mit notwendige Modifizierung - Langzeitige Messung - Begrenzt einsetzbare Probengeometrie aufgrund der Messzelle - Korrektur aufgrund des Messaufbaus notwendig
DTR (Thermistor) T_{messung}: 77 – 450 K t_{res}: 600 ms R_T: bis zu ± 2 mK	+ Direkte Temperaturmessung + Schnelle Ansprechzeit + Leichter Aufbau + Temp.stabilisierung bis 2 mK	- Bei erhöhten inaktivem Volumen, wird eine signifikante Korrektur notwendig - Langzeitige Messung

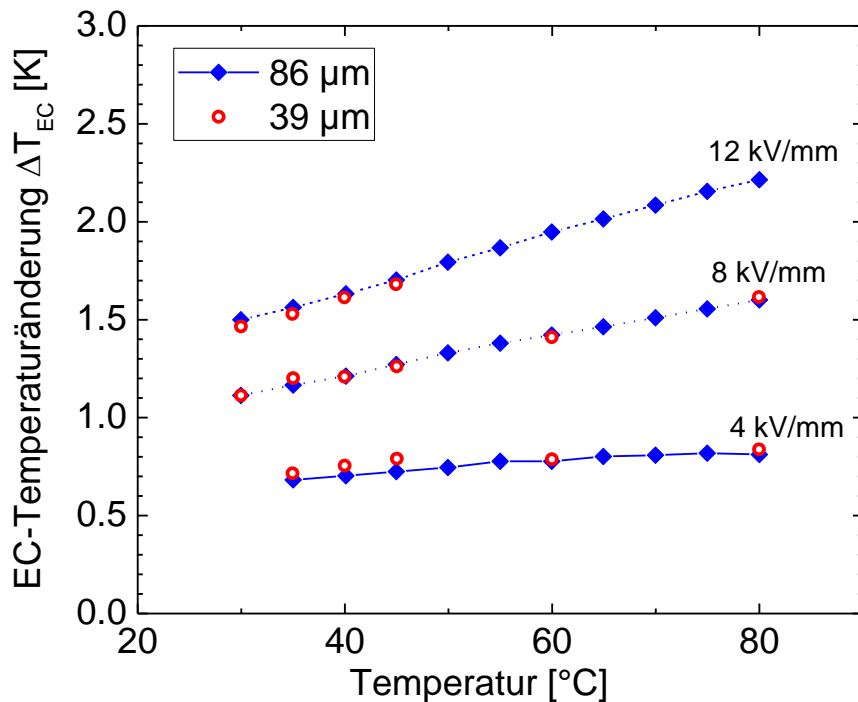


Abbildung 5.15 Vergleich der EC-Temperaturänderungen ΔT_{EC} mit unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 4 \text{ kV/mm}$, 8 kV/mm , 12 kV/mm) in Abhängigkeit der MLC-Schichtdicken $39 \mu\text{m}$ und $86 \mu\text{m}$. (nach Ref. 317)

Wie in Abbildung 5.15 gezeigt wird, ist die EC-Temperaturänderung im gemessenen Temperatur- und E-Feld-Bereich unabhängig von der Schichtdicke der MLC Struktur und somit auch unabhängig von der gesamten Probendicke. Der hauptsächliche Unterschied zwischen der PMN-8PT MLC₃₉ und MLC₈₆ Probe ist die erforderliche elektrische Spannung, um das gewünschte E-Feld anzulegen und eine hohe EC-Temperaturänderung zu erzielen. Um ein ΔT_{EC} von $1,6 \text{ K}$ zu erreichen, ist für die MLC₃₉ Probe lediglich eine Spannung von 312 V notwendig, wohingegen bei der MLC₈₆ Probe eine Spannung von 688 V angelegt werden muss. Die gute Übereinstimmung der Messdaten von zwei unterschiedlichen Schichtdicken zeigt, dass das höchste gemessene ΔT_{EC} von $2,7 \text{ K}$ bei der MLC₃₉ Probe mit einer angelegten Spannung unter 1 kV erzielt werden könnte ($\Delta U \approx 600 \text{ V}$). Dies würde zur Abnahme der verrichteten elektrischen Arbeit für den ECE führen und demzufolge zu einem höheren COP eines EC-Kühlkreislaufs auf Basis der MLC Struktur (siehe Kapitel 3.5).

5.2 BaTiO₃ – System

BaTiO₃ (BTO) ist ein prototypisches FE-Material mit hervorragenden dielektrischen, piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften, welches neben dem PZT als piezoelektrischer Werkstoff in technischen Anwendungen als Aktor und Sensor eingesetzt wird. Die Perowskit-Struktur des BTO und das Phasendiagramm wurden bereits im Kapitel 2.2.2 eingeführt. Das BTO-System besitzt mehrere Phasenübergänge erster Ordnung mit kleinen thermischen Hysteresen (siehe Abbildung 2.12). Die Curie-Temperatur liegt beim Abkühlvorgang bei $T_C = 121$ °C. Oberhalb von T_C befindet sich das System in der PE-Phase (kubisch). Unterhalb von T_C liegt es in der FE-Phase als tetragonal verzerrte Modifikation der Perowskit-Struktur vor. Bei ca. 6°C (Abkühlvorgang) findet ein FE-FE Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase statt und bei ca. -92°C (Abkühlvorgang) eine Umwandlung von der orthorhombischen in die rhomboedrische Phase. Die EC-Untersuchungen in bleifreien Materialien basieren zumeist auf dem BTO-System. Es wurden hauptsächlich MLC-Strukturen^{185,186,190} und einige Arbeiten zum ECE in Bulk-Proben/Dickfilmen^{86,267} und Einkristallen^{93,268,269} des reinen (undotierten) BTO Systems veröffentlicht.

In dieser Arbeit werden im ersten Abschnitt direkte EC-Messdaten zum polykristallinen BTO System und zur MLC-Struktur präsentiert. Im zweiten Abschnitt wird die Anisotropie des ECE anhand von drei BTO-Einkristallen mit unterschiedlichen Orientierungen gezeigt. Des Weiteren wird die Korrelation von theoretischen Berechnungen zur Anisotropie mit den Experimenten detailliert erörtert.

5.2.1 Polykristallines BaTiO₃ – System

Die EC-Messung der polykristallinen BTO Bulk-Keramik Probe wurde mit der DSC durchgeführt. Darüber hinaus wurden dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften untersucht und die spezifische Wärmekapazität der BTO Probe gemessen. Die BTO Probe wurde mit der Mischoxid-Route synthetisiert. Die Rohmaterialien BaCO₃ (*Solvay*), ZrO₂ (*Saint-Gobain*) und TiO₂ (*Tronox*) wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und mit einer Planeten-Kugelmühle (Fritsch, Pulverisette 5) mit 200 rpm (Umdrehung pro Minute) für 6 Stunden im Wasser gemahlen. Anschließend wurde das Pulver getrocknet, gesiebt und in einem Alumina-Tiegel bei 1000 °C für 2 Stunden kalziniert. Die kalzinierten Pulver wurden danach in Scheibenform (ca. 10 mm Durchmesser und 1,3 mm Dicke) gepresst und anschließend bei 1300 °C für 4 Stunden mit einer Heizrate von 5 K/min gesintert.¹¹³ Die Porosität von $1,3 \pm 0,8\%$ wurde mit der Flächenanalyse-Funktion der *Axiovision* Software (*Zeiss AG*) bestimmt.

Für die dielektrischen und EC-Messungen mit der DSC wurden die Probendurchmesser auf 4 mm Durchmesser und Dicke auf 0,5 mm reduziert. Anschließend wurden als Elektroden die Probenoberflächen beidseitig mit 100 nm Gold gesputtert.

- **Dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften**

In Abbildung 5.16 werden die temperaturabhängige relative Permittivität ϵ_r' , dielektrischer Verlustfaktor und die P-E Hysteresekurve der BTO-Probe bei Raumtemperatur dargestellt. Die Permittivitätsmessungen wurden in Abhängigkeit der Frequenz ($f = 0,1$ kHz, 1 kHz und 10 kHz) beim Aufheizvorgang durchgeführt. Der scharfe Peak für die relative Permittivität beim PE-FE Phasenübergang des BTO-Systems bei $T_C = 123$ °C ist ein Indiz für den Phasenübergang erster Ordnung. Außerdem ist hier der FE-FE Phasenübergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase bei $T_{T-O} = 8$ °C erkennbar. Die maximale Permittivität liegt am PE-FE Phasenübergang bei $\epsilon_{r-\max}' = 12.800$ ($f = 1$ kHz). Der dielektrische Verlustfaktor $\tan\delta$ bei T_C ist 0,055 ($f = 1$ kHz). Bei den Peaks der relativen Permittivität gibt es im Gegensatz zu Relaxoren keine frequenzabhängige Verschiebung. Der typische ferroelektrische P-E Hysteresenverlauf des BTO-Systems wird in Abbildung 5.16 Inset gezeigt (gemessen bei Raumtemperatur und $f = 100$ Hz). Die spontane Polarisation liegt bei $P_s = 11,51$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, die Koerzitivfeldstärke bei $E_C = 1,98$ kV/cm und die remanente Polarisation bei $P_r = 5,77$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

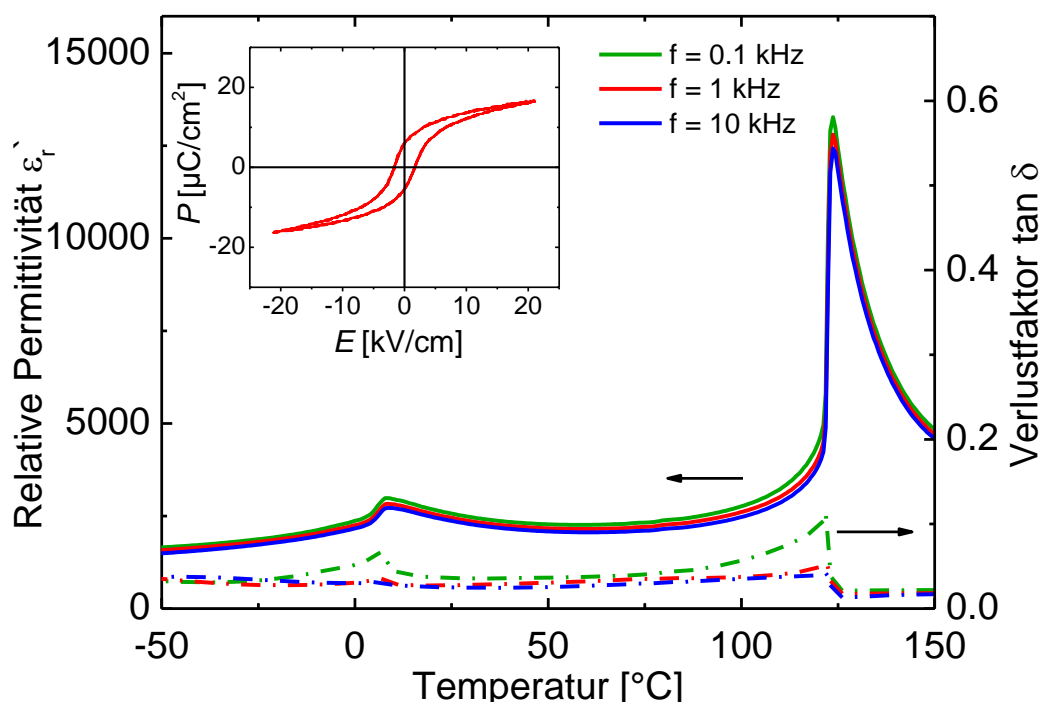


Abbildung 5.16 Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_r' und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ für die BTO-Probe (Proben-ID: MS040).

Inset: P-E Hysteresekurve bei Raumtemperatur und $f = 100$ Hz.

- **Spezifische Wärmekapazität der BTO Bulk-Probe**

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p ist zur Bestimmung der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} notwendig, da hier die DSC-Methode für die EC-Messung angewandt wird (siehe Gleichung (4.17)). Die Charakterisierung der $c_p(T)$ wurde mit derselben BTO Bulk-Probe wie für die EC-Messung mit der DSC durchgeführt. Die Details zum Experiment wurden im Kapitel 4.4.2 beschrieben. Abbildung 5.17 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p für die BTO Bulk-Keramik Probe. Im gemessenen Temperaturbereich (-20 °C – 150 °C) ist c_p nicht konstant und muss für die ECE-Auswertung als temperaturabhängiger Wert berücksichtigt werden. Zur genaueren Bestimmung sollte auch die Feldabhängigkeit des $c_p(T,E)$ untersucht werden¹⁹⁸, welches hier anhand der angewandten c_p -Messmethode nicht möglich ist. Die Anomalien bei der c_p -Messkurve korrespondieren jeweils zum PE-FE und FE-FE Phasenübergang der BTO-Probe. An den Phasenübergängen erster Ordnung ist der c_p -Wert theoretisch nicht definiert und muss für die ECE-Auswertung angenähert werden.

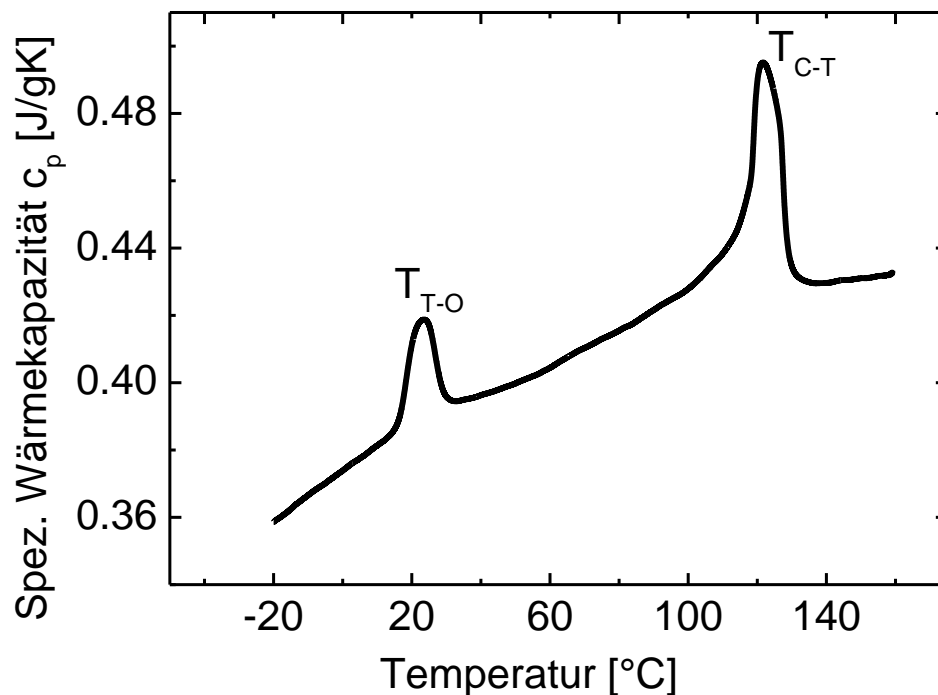


Abbildung 5.17 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur der BTO Bulk-Keramik Probe (gemessen beim Aufheizen).

- **EC-Messung mit der DSC**

In Abbildungen 5.18 und 5.19 werden die EC-Entropieänderung ΔS_{EC} und EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} als Funktion der Temperatur dargestellt, die mit Gleichungen (4.16) und (4.17) anhand der gemessenen Enthalpieänderungen berechnet wurden. Dabei wurden an die BTO Bulk-Probe drei unterschiedlich große E-Felder angelegt ($\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm, 2 kV/mm). Alle Abhängigkeiten zeigen scharfe Maxima, die knapp über den Phasenübergangstemperaturen liegen. Die maximale EC-Entropieänderung $\Delta S_{EC-max} = 0,95$ J/kgK und die maximale EC-Temperaturänderung $\Delta T_{EC-max} = 0,76$ K wurde bei $T = 124$ °C und mit $\Delta E = 2$ kV/mm erzielt. Im Hinblick auf den elektrokalischen Koeffizienten $\Delta T_{EC}/\Delta E = 0,38 \cdot 10^{-6}$ mK/V liegt die BTO Bulk-Probe mit anderen bleifreien Systemen in der vergleichbaren Größenordnung (siehe Tabelle 3.2).

Interessant hierbei ist außerdem der zweite Peak, der in der Nähe des FE-FE Phasenübergangs (tetragonal \rightarrow orthorhombisch) gemessen wurde. Dieser Peak wurde bisher kaum experimentell untersucht bzw. beobachtet. Lediglich Bai et al. haben in deren Arbeit im BTO-Einkristall Anomalien in der Nähe des FE-FE Phasenübergangs festgestellt, wo nur beim Anlegen des ersten E-Felds eine große Enthalpieänderung mit der DSC gemessen werden konnte.²⁶⁸ Bei weiteren Zyklen gab es jedoch bei den exo- und endothermen Peaks eine signifikante Abnahme. Im Gegensatz waren hier die Enthalpieänderungen bei mehrfachen Feldzyklen reproduzierbar. Beim zweiten Peak konnte eine EC-Entropieänderung von $\Delta S_{EC} = 0,42$ J/kgK und eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 0,3$ K bei $T = 26$ °C ($\Delta E = 2$ kV/mm) erreicht werden, die nahezu halb so groß sind wie die maximalen Werte beim PE-FE Phasenübergang und dennoch vergleichbar sind mit einigen anderen EC-Materialsystemen. Da der zweite Peak in der Nähe der Raumtemperatur liegt, wäre es auch im Hinblick auf eventuelle Anwendungen interessant reine BTO Systeme zu untersuchen. Der wesentliche Nachteil des reinen BTO Systems liegt darin, dass die EC-Entropie- und Temperaturänderungen verbunden mit den Phasenübergängen erster Ordnung nur einen schmalen Temperaturbereich für Kühlanwendungen erlauben.

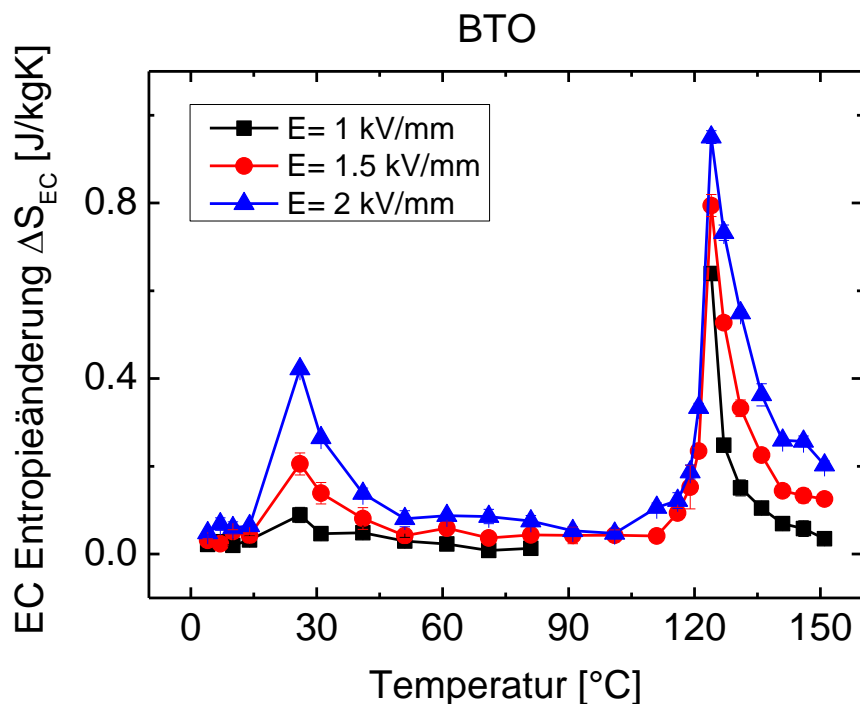


Abbildung 5.18 Direkt gemessene EC-Entropieänderung ΔS_{EC} der BTO Bulk-Probe als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche E-Felder ($\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm, 2 kV/mm).

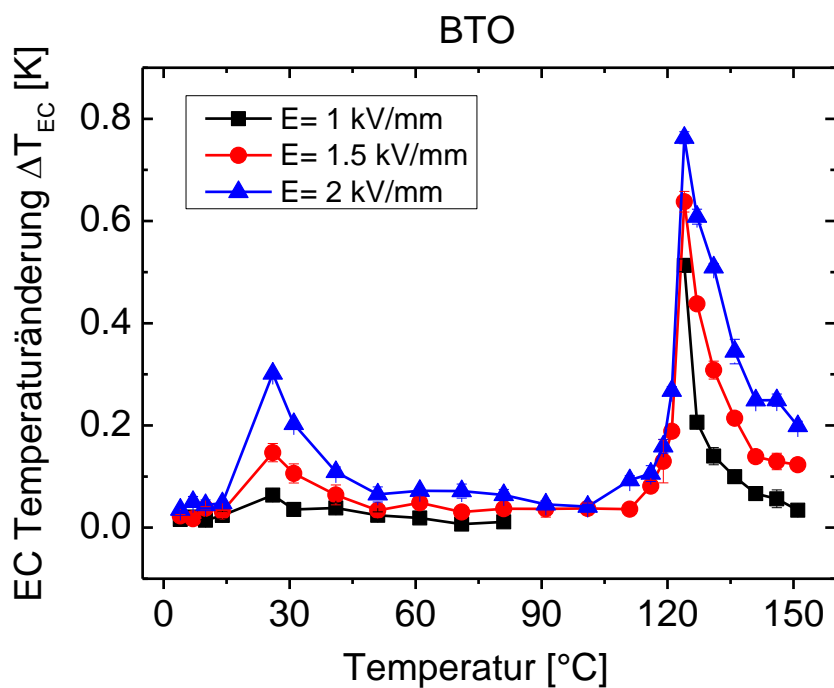


Abbildung 5.19 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der BTO Bulk-Probe als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche E-Felder ($\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm, 2 kV/mm).

5.2.2 BaTiO₃ - MLC Probe

Bei MLC Strukturen können dank der Bauform mit aufeinander gestapelten EC-Dickfilmen mit kleinen Spannungen hohe E-Felder angelegt werden. In diesem Zusammenhang wurde mit quasi-adiabatischem Kalorimeter kommerziell verfügbare, dotierte BTO MLC-Proben (Y5V, Hersteller: Multicomp, Teilenummer: MC1210F476Z6R3CT) untersucht. In Abbildung 5.20 wird das Ergebnis der direkt gemessenen EC-Temperaturänderung in der BTO MLC-Probe dargestellt. Im Vergleich zu den anderen Bauformen des BTO-Systems (Bulk-Keramik, Einkristall oder einzelner Film) zeigt es einen komplett anderen EC-Temperaturverlauf. Der übliche Phasenübergang erster Ordnung im BTO-System, der sich knapp oberhalb des PE-FE Phasenübergangs mit einem scharfen EC-Peak erkennbar macht, ist hier nicht identifizierbar. Stattdessen kann ein sehr breiter EC-Peak mit angemessen hohen EC-Temperaturänderungen beobachtet werden. Die maximal gemessene EC-Temperaturänderung liegt bei $\Delta T_{EC} = 1,2$ K mit $\Delta E = 20$ kV/mm. Die Peaks werden mit der Zunahme des E-Felds breiter und verschieben sich leicht zu höheren Temperaturen. Wie im Kapitel 3.7.1 beschrieben wurde, kann es damit zusammen hängen, dass mit zunehmendem E-Feld der Phasenübergang von erster Ordnung zur zweiten Ordnung übergeht und beim weiteren Erhöhen kein Phasenübergang mehr identifizierbar ist. Der breite Peak ist jedenfalls ein Indiz für einen Phasenübergang zweiter Ordnung bzw. vom diffusen Charakter, wobei es anwendungstechnisch vorteilhaft sein kann MLC-Systeme mit breiten Temperaturspannen als EC-Materialien einzusetzen.

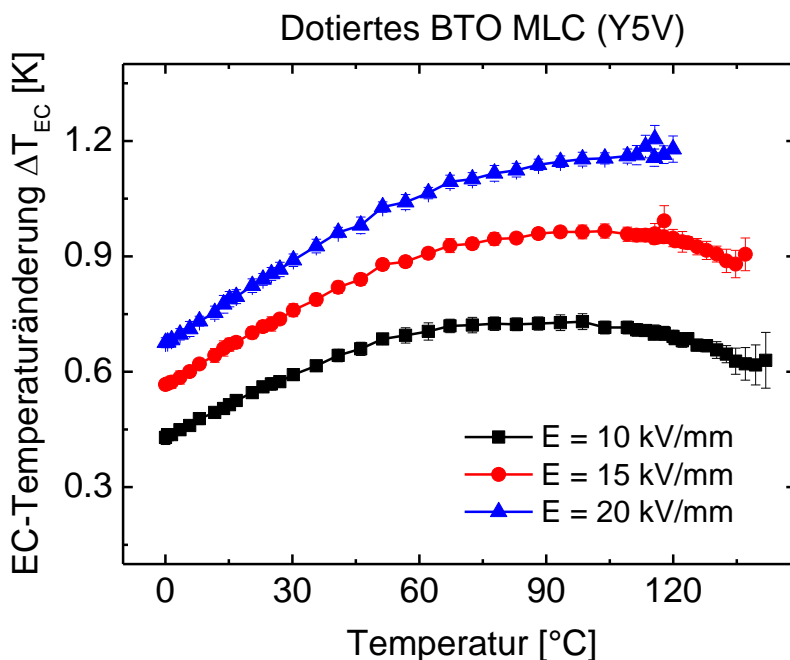


Abbildung 5.20 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der BTO MLC-Probe mit quasi-adiabatischem Kalorimeter als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche E-Felder ($\Delta E = 10$ kV/mm, 15 kV/mm, 20 kV/mm).

5.2.3 Anisotropie des ECE mit BaTiO₃ - Einkristallen

In diesem Abschnitt wird die Anisotropie des ECE, d.h. die Abhängigkeit des ECE von der Richtung des angelegten E-Felds, mit BTO-Einkristallen in der Nähe der Phasenübergänge untersucht. Dabei wurden die experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen verglichen, die von Prof. Dr. Claude Ederer (ETH Zürich) in Kooperation mit Dr. Anna Grünebohm (Universität Duisburg-Essen) durchgeführt wurden. Als theoretisches Modell wurden Molekulardynamiksimulationen mit einem effektiven Hamiltonian angewandt, der mit *ab initio* (Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen) parametrisiert wurde. Die einzelnen Phasenübergänge des BTO Systems wurden bereits in Abbildung 2.12 und am Anfang des Kapitels 5.2 eingeführt. In jeder FE-Phase richtet sich die spontane Polarisation P_s des BTO-Systems entlang einer spezifischen kristallographischen Richtung. So führt die tetragonale Phase zur spontanen Polarisation (P_s) entlang der $[001]_c$ Richtung, die orthorhombische Phase P_s entlang der $[011]_c$ Richtung und die rhomboedrische Phase P_s entlang der $[111]_c$ Richtung. Es wurden zahlreiche experimentelle^{93,185,199} und theoretische Untersuchungen^{157,196,198,270–272} (phänomenologisch thermodynamische Modellierung bzw. *ab-initio* basierende Hamiltonian Methode) im BTO-System durchgeführt. Die meisten Studien behandelten dabei den Temperaturbereich in der Nähe des PE-FE Phasenübergangs, wo besonders große feldinduzierte Polarisationsänderungen zu beobachten sind. Auch bei FE-FE Phasenübergängen konnten jedoch große Polarisationsänderungen, wie z.B. durch Polarisationsausrichtung entlang von unterschiedlichen kristallographischen Achsen, betrachtet werden. So konnten mit *ab-initio* basierten Modellen beträchtliche EC-Temperaturänderungen beim T-O (Tetragonal-Orthorhombisch) und beim O-R (Orthorhombisch-Rhomboedrisch) Phasenübergang des BTO-Systems²⁷³ und im verwandten BST (Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃) System²⁷⁴ beobachtet werden. Auch im bleihaltigen PMN-PT System wurde am FE-FE Phasenübergang ein beachtlicher EC-Wert gemessen.⁹¹

Generell wird der ECE im Zusammenhang mit der Polarisationsänderung entlang der Richtung des E-Felds untersucht. So wurde in theoretischen Modellen oftmals das angelegte E-Feld parallel zur Richtung der spontanen Polarisation in der FE-Phase berücksichtigt. Gleichwohl wurde in einigen experimentellen Studien gezeigt, dass der ECE in der Tat von der Orientierung des E-Felds abhängt. Diese Untersuchungen fanden mit bleihaltigen Relaxor-Einkristallen statt, die entlang von unterschiedlichen Orientierungen geschnitten wurden.^{135,275,276} Allerdings wurde diese Anisotropie des ECE nicht weiter untersucht. Im Falle eines FE-FE Phasenübergangs, wo die Richtung der spontanen Polarisation sich zwischen zwei kristallographisch nicht äquivalenten Orientierungen ändert, ist die Anisotropie des ECE maßgeblich, die jedoch bisher nicht vollständig aufgeklärt wurde.

Interessanterweise wurde unter anderem ein inverser ECE (auch als *negativer* ECE bekannt → Temperaturabnahme des EC-Materials beim Anlegen des E-Felds) in einem

kleinen Temperaturbereich festgestellt, falls das E-Feld in eine bestimmte Richtung angelegt wird.⁹¹ Ponomareva und Lisenkov haben diesen inversen Effekt mit der Nichtkollinearität zwischen der Polarisierung und dem angelegten E-Feld erklärt und konnten es auch mit ab-initio Simulationen reproduzieren.²⁷⁴

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Anisotropie des ECE mit dem BTO-System untersucht. BTO ist aufgrund der mehrfachen FE-Übergänge das ideale System, um den (inversen bzw. normalen) ECE ggf. mit korrespondierender Anisotropie bei FE-FE Phasenübergängen besser zu verstehen. Im BTO findet der erste FE-FE (T-O) Phasenübergang genau unter der Raumtemperatur statt, die für technologische Anwendungen interessant sein könnte. Des Weiteren wurden modifizierte EC-Zyklen vorgeschlagen, die mit einer Kombination des normalen und inversen ECE die gesamte EC-Response erhöhen könnten.^{274,277}

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse der ab-initio Simulationen (Dichtefunktionaltheorie) und experimentelle Messungen im BTO System gezeigt und miteinander verglichen. Für die Details der Simulationsmethode wird auf das gemeinsam veröffentlichte Paper von Marathe et al. verwiesen.²⁷⁸

- **E-T Phasendiagramm mit ab-initio Simulation**

Zuerst wurde simuliert, wie die Größe und Richtung des angelegten E-Felds die Natur der unterschiedlichen Phasen und die korrespondierenden Phasenübergangstemperaturen im BTO-System verändert. Dazu wurden die Feldrichtungen jeweils parallel zu [001], [011] und [111]-Orientierung gewählt, die in der Reihenfolge den Richtungen der spontanen Polarisierung in der T, O und R-Phasen entsprechen. Die Phasenübergangstemperaturen wurden von den Temperaturabhängigkeiten der unterschiedlichen Polarisations-Komponenten (P_x , P_y und P_z) bestimmt. Es ist beachten, dass die Phasenübergangstemperaturen, die in den Simulationen bestimmt wurden, von reellen Werten abweichen. Diese Differenzen kommen von den Vereinfachungen, die in der Hamiltonian-Methode gemacht werden (reduzierte Anzahl von Variablen, Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in der Gesamtenergie) und von den Näherungen der Dichtefunktionaltheorie, um die entsprechenden Parameter zu bestimmen.

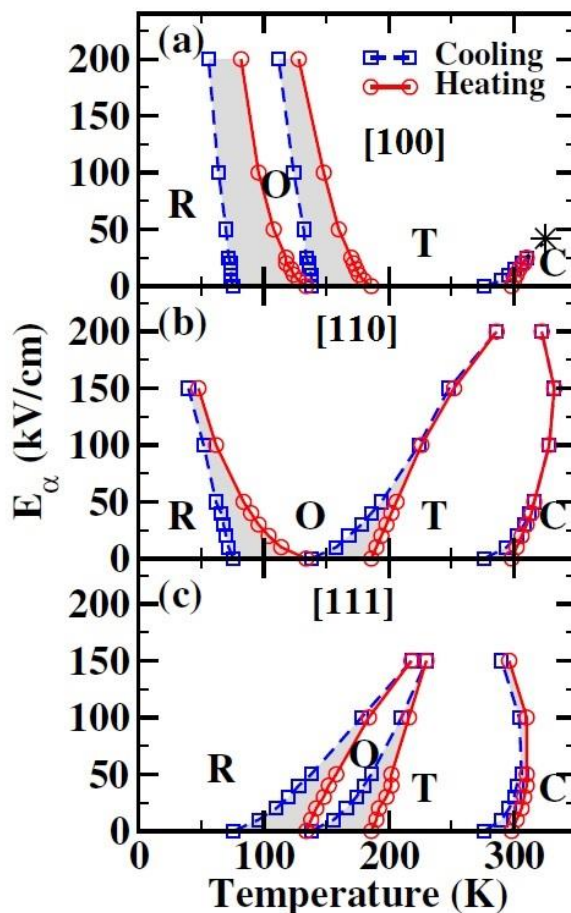


Abbildung 5.21 Elektrisches Feld versus Temperatur (E-T) Phasendiagramm des BTO-Systems für angelegte E-Felder entlang der (a) [001], (b) [011] und (c) [111] Richtungen. E_α ist hier jeweils der Betrag der kartesischen Komponente des E-Felds, welcher ungleich Null ist. Die roten Kurven entsprechen den Simulationsergebnissen, die während des Aufheizens erhalten wurden und die blauen Kurven den Werten des Abkühlvorgangs. Die grauen Zonen zwischen roten und blauen Kurven repräsentieren die Koexistenzbereiche zwischen zwei Phasen. Der Stern in (a) kennzeichnet den abgeschätzten kritischen Punkt (E_C , T_C) für den PE-FE Phasenübergang entlang der [001]-Feldrichtung. (Ref. 278)

Einige dieser Abweichungen können mit Korrekturfaktoren zwar reduziert werden²⁷⁹, welches jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurde, um eventuell anderweitige Probleme mit dem temperaturveränderlichen System während der Simulation zu vermeiden.²⁷³ Abbildung 5.21 zeigt das resultierende elektrische Feld versus Temperatur (E-T) Phasendiagramm. Jede Teilabbildung entspricht den Ergebnissen für eine spezifische Richtung des angelegten E-Felds. Die grauen Zonen zwischen den Aufheiz- und Abkühlkurven repräsentieren die Koexistenzbereiche zwischen zwei Phasen (thermische Hysterese).

Mit Vergrößerung des angelegten E-Felds nimmt bei allen Phasenübergängen und Feldrichtungen die Breite der thermischen Hysterese ab, womit die Koexistenz-Bereiche auch kleiner werden. Es ist zu beachten, dass in Simulationen aufgrund des idealen Modellsystems ohne Defekte und Inhomogenitäten die thermischen Hysterese deutlich ausgeprägter sind als in Experimenten. Die Struktur des E-T Phasendiagramms für drei unterschiedliche Feldrichtungen stimmt mit vorherigen Ergebnissen, die mit der Landau-Theorie erzielt wurden, gut überein.^{280,281} Es ist deutlich erkennbar, dass in jeder Feldrichtung der Bereich der jeweiligen FE-Phase mit Erhöhen des E-Felds zunimmt, wo die spontane Polarisation parallel zum E-Feld verläuft. So wird bei der [001]-Richtung mit höherem E-Feld die T-Phase dominanter, bei der [011]-Richtung die O-Phase und bei der [111]-Richtung die R-Phase. Alle anderen Phasen würden letztendlich bei sehr hohen Feldern verschwinden. In Abbildung 5.21 (a), wo das E-Feld entlang der [001]-Orientierung gerichtet ist, endet der feldfreie PE-FE Phasenübergang erster Ordnung mit einem kritischen Punkt C.¹⁹⁹ Dies hängt damit zusammen, dass die Symmetrien der PE- und T-Phase mit einem E-Feld entlang [001]-Richtung an diesem kritischen Punkt identisch sind. Das angelegte E-Feld reduziert nämlich zu dem Zeitpunkt den Sprung der Polarisation in P_z , welches normalerweise bei Phasenübergängen erster Ordnung auftritt. Folglich findet mit der kontinuierlichen Temperaturabhängigkeit der Polarisation in P_z kein Phasenübergang an diesem Punkt statt. Mit einer groben Extrapolation der messbaren Polarisationswerte wird der kritische Punkt bei $E_c = 40$ kV/cm und einer kritischen Temperatur um 325 K abgeschätzt. Aufgrund der Gegebenheiten der verwendeten Simulationsmethode, die oben beschrieben wurden, liegt der Wert für den kritischen Punkt höher als der experimentell gemessene Wert von $E_{C-Experiment} = 10$ kV/cm.¹⁹⁹

- **P-T Kurven und EC-Temperaturänderungen mit ab-initio Simulation**

Im zweiten Teil der Simulationsergebnisse werden die Polarisationskomponente in Abhängigkeit der Temperatur (P-T Kurve) für drei unterschiedliche Feldrichtungen ermittelt. Somit kann wie bei der indirekten EC-Messmethode (siehe Kapitel 4.2.1) die EC-Entropie- und Temperaturänderung des Systems mit den Gleichungen (4.3) und (4.5) bestimmt werden. Diese Gleichungen besagen, dass das Vorzeichen der Polarisationsänderung $(\frac{\partial P}{\partial T})_E$ (z.B. die Polarisationsänderung $\Delta P(E(T))$ entlang der angelegten Feldrichtung bei einem Phasenübergang erster Ordnung) auch die Vorzeichen der EC-Entropie- und somit der EC-Temperaturänderung bestimmt. Abbildung 5.22 zeigt die kalkulierten Polarisationskomponente entlang der drei unterschiedlichen Feldrichtungen als Funktion der Temperatur und zwei unterschiedlichen Feldgrößen.

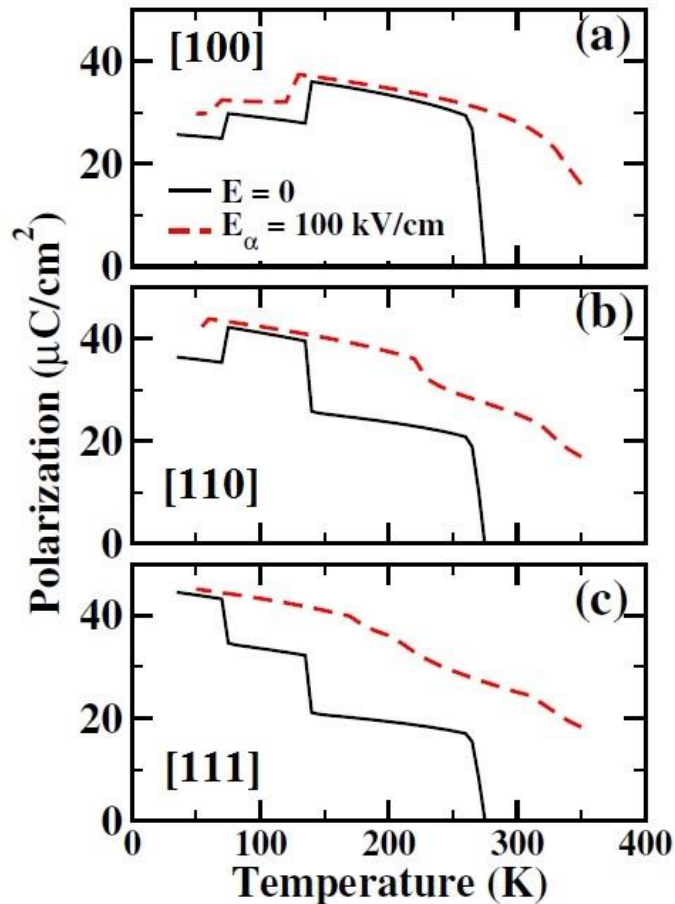


Abbildung 5.22 Polarisierung in Abhängigkeit der Temperatur entlang der drei unterschiedlichen E-Felder (a) [001], (b) [011] und (c) [111] Richtungen mit Nullfeld ($E=0$; (schwarze Linie) und mit $E_\alpha = 100 \text{ kV/cm}$ (rote gestrichelte Linie). Simulation wurde beim Abkühlvorgang durchgeführt. (Ref. 278)

Es wird sichtbar, dass in Abhängigkeit der Feldrichtung sowohl positive als auch negative Polarisierungssprünge (ΔP) bei den Phasenübergängen stattfinden, welche bei feldfreien Simulationen (schwarze Linie) ausgeprägter sind als mit angelegtem E-Feld (rote gestrichelte Linie). Laut Gleichung (4.3) entspricht ein negatives ΔP einem negativen ΔS_{EC} , das mit der Entropieabnahme beim angelegten E-Feld dem normalen ECE zugeordnet wird. Dementsprechend resultiert von einem positiven ΔP ein positives ΔS_{EC} . Die Entropie nimmt also beim angelegten Feld zu, was dem inversen (negativen) ECE entspricht. Im Vergleich der Abbildungen 5.21 und 5.22 kann ein Zusammenhang zwischen den positiven ΔP -Werten an den Phasenübergängen und dem E-T Phasendiagramm hergestellt werden. Die positiven ΔP -Werte (T-O und O-R Phasenübergänge für E-Feld entlang [001] und O-R Übergang für E-Feld entlang [011]) und somit die negativen kalorischen Effekte entsprechen nämlich dem negativen dE_t/dT , wo das angelegte E-Feld die Übergangstemperaturen zu kleineren Werten verschiebt. In diesen Fällen

wird durch die Erhöhung des E-Felds unter isothermen Bedingungen der Phasenübergang von der „Niedrigtemperaturphase“ in die „Hochtemperaturphase“ vollzogen. Dabei wird die Hochtemperaturphase aufgrund des angelegten E-Felds stabilisiert. Als Beispiel wird die Abbildung 5.21 (b) betrachtet (E-Feld entlang [011]). Hier befindet sich das System bei $T = 100$ K und $E = 0$ im Koexistenzbereich. Wenn nun ein E-Feld > 25 kV/cm angelegt wird, findet der Phasenübergang in die O-Phase statt. Mit weiterem Erhöhen des E-Felds wird diese O-Phase stabilisiert. Dieses Beispiel kann auch für die T-Phase entlang [001]-Richtung und für die R-Phase entlang [111]-Richtung angewandt werden. Da die Hochtemperaturphase generell eine höhere Entropie besitzt, führt es beim Anlegen des E-Felds entlang der vorbestimmten Richtung zu einem positiven ΔS und dementsprechend zu einem negativen ECE. Hier wird also mit dem angelegten E-Feld ein Übergang von der „Niedrigentropie“ zur „Hochentropie“ FE-Phase induziert. Mit anderen Worten tritt der negative ECE exakt in den Fällen auf, wenn die Feldorientierung die Hochtemperatur- / Hochentropie-Phase bevorzugt. Es wird demnach jeweils die FE-Phase bevorzugt, wo die das E-Feld parallel zur spontanen Polarisation gerichtet ist (Bsp.: E-Feld entlang [001] $\hat{=}$ Bevorzugung der T-Phase) und somit positiver Polarisationsprung in die präferierte FE-Phase stattfindet (*kurz*: positives $\Delta P \rightarrow$ positives $\Delta S \rightarrow$ negativer ECE).

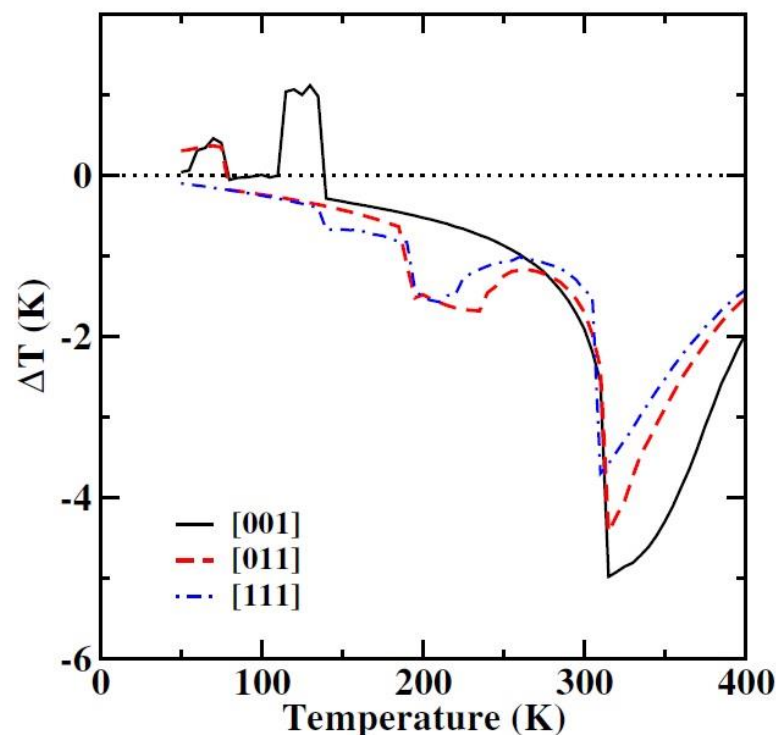


Abbildung 5.23 EC-Temperaturänderung beim Entfernen des E-Felds von $E = 200$ kV/cm als Funktion der Temperatur für Feldrichtungen entlang [001] (schwarze Linie), [011] (rote gestrichelte Linie) und [111] (blaue Linie). (Ref. 278)

In Abbildung 5.23 wird die kalkulierte EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} des BTO-Systems mit $E = 200$ kV/cm entlang der unterschiedlichen Feld-Orientierungen [001], [011] und [111] gezeigt. Die Details zu der Berechnung wurden im gemeinsamen Paper erläutert.²⁷⁸ Unabhängig von der Richtung des angelegten E-Felds sind bei allen drei Phasenübergängen scharfe ΔT -Peaks erkennbar. Der größte EC-Response wurde wie erwartet knapp oberhalb des PE-FE Phasenübergangs mit einem Maximum von ΔT_{EC} von ca. 5 K für die Feldrichtung entlang [001] erzielt. Die Maxima der anderen beiden Feldrichtungen treten im selben Temperaturbereich (bei ca. $T = 300$ K) auf. Allerdings ist der Wert für ΔT_{EC} stark von der Feldorientierung abhängig. Bei kleineren Temperaturen mit den FE-FE Phasenübergängen werden qualitative Unterschiede zwischen den Feldorientierungen sichtbar. In allen Fällen sind aufgrund der zwei FE-FE Phasenübergänge (T-O und O-R Übergänge) auch jeweils zwei rechteckförmige Peaks erkennbar. Da die Phasenübergangstemperaturen in Abhängigkeit der Feldorientierung jeweils verschoben werden, treten diese ΔT_{EC} - Peaks auch bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Beim E-Feld entlang [111]-Richtung ($\vec{E} \parallel [111]$) sind die beiden FE-FE Phasenübergänge dicht beieinander, so dass die beiden Peaks zu einem Peak fusionieren. Die negativen EC-Werte, die anhand der Abbildung 5.22 mit positiven Polarisationsprüngen und mit positiven EC-Entropieänderungen prognostiziert wurden, werden nun in Abbildung 5.23 dargestellt. Dementsprechend wurden beim Entfernen des E-Felds positive ΔT_{EC} Werte ($\hat{=}$ negativer ECE) für $\vec{E} \parallel [001]$ bei T-O und O-R Phasenübergängen und für $\vec{E} \parallel [011]$ beim O-R Phasenübergang festgestellt.

Um die Simulationen und die Bestimmung des negativen ECE im BTO-System zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die elektrokalischen Effekte von BTO Einkristallen mit drei unterschiedlichen Orientierungen experimentell gemessen. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt gezeigt.

- **EC-Messung der BTO Einkristalle mit quasi-adiabatischem Kalorimeter**

Die untersuchten BTO-Einkristalle (*EQ Photonics GmbH*) wurden jeweils senkrecht zur [001]_c, [011]_c und [111]_c-Richtung geschnitten (Abmessungen: 3mm x 3mm x 0,5mm). Für EC-Messungen wurden die Einkristalle beidseitig mit 100 nm Gold-Elektroden gesputtert. Die Messungen wurden beim Aufheizvorgang zwischen $T = 3$ °C und 147 °C mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter durchgeführt. Die E-Felder mit den Größen $E = 0,5, 0,75$ und 1 kV/mm wurden jeweils rechteckförmig für 100 s angelegt und anschließend für 100 s entfernt (entspricht einem Zyklus). Bei jedem Temperaturschritt wurden von jedem E-Feld zwei Zyklen gefahren, wodurch die mittlere EC-Temperaturänderung und die korrespondierende Standardabweichung pro E-Feld und Temperaturschritt ermittelt wurden. Die Details zu der experimentellen Methode mit quasi-adiabatischem Kalorimeter wurden bereits im Kapitel 4.3.3 beschrieben.

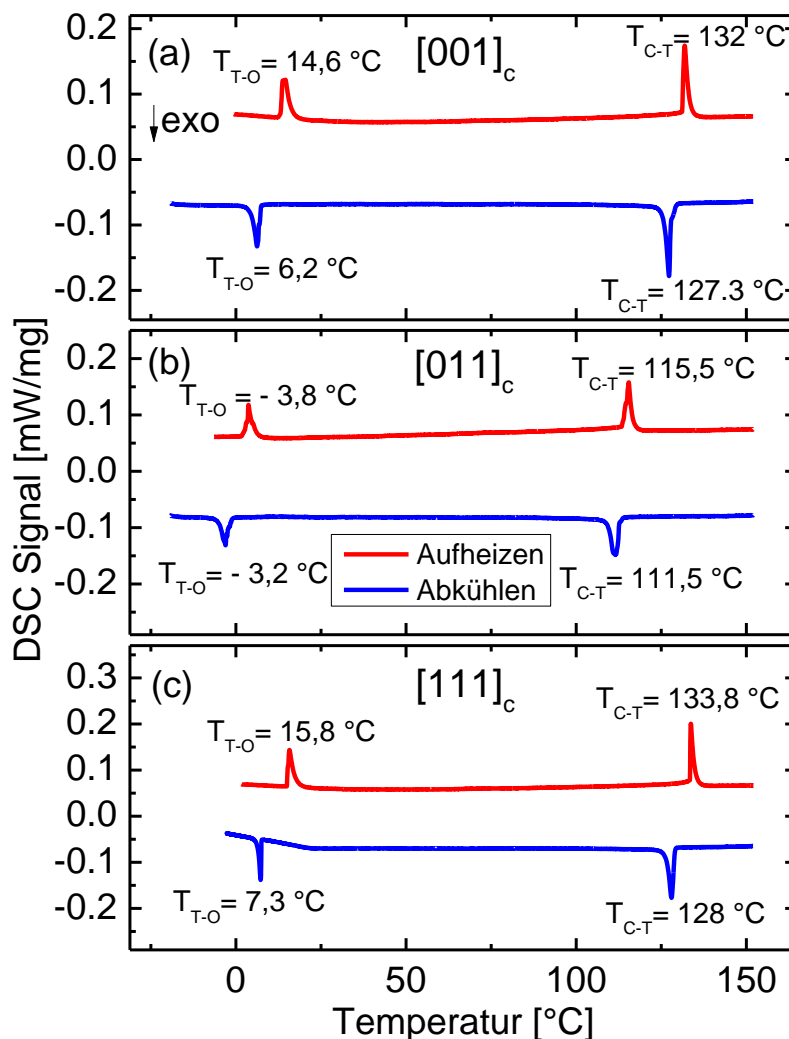


Abbildung 5.24 Ergebnisse der DSC-Messungen um die Phasenübergangstemperaturen zu bestimmen für (a) BTO [001]_c, (b) BTO [011]_c und (c) BTO [111]_c beim Aufheiz- (rote Linie) und Abkühlvorgang (blaue Linie). (Ref. 278)

Die EC-Werte der Einkristalle wurden in der Nähe des PE-FE Phasenübergangs (C-T) und des FE-FE Phasenübergangs (T-O) untersucht.

Zuerst wurden mit BTO-Einkristallen DSC-Messungen beim Aufheiz- und Abkühlvorgang durchgeführt, um die Phasenübergangstemperaturen (C-T und T-O Übergänge) zu bestimmen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 5.24 dargestellt. In allen Orientierungen ist eine thermische Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang erkennbar. Des Weiteren sind geringfügige Verschiebungen der Phasenübergangstemperaturen in unterschiedlichen BTO-Proben sichtbar, die auf mögliche Verunreinigungen der Einkristalle hindeuten.

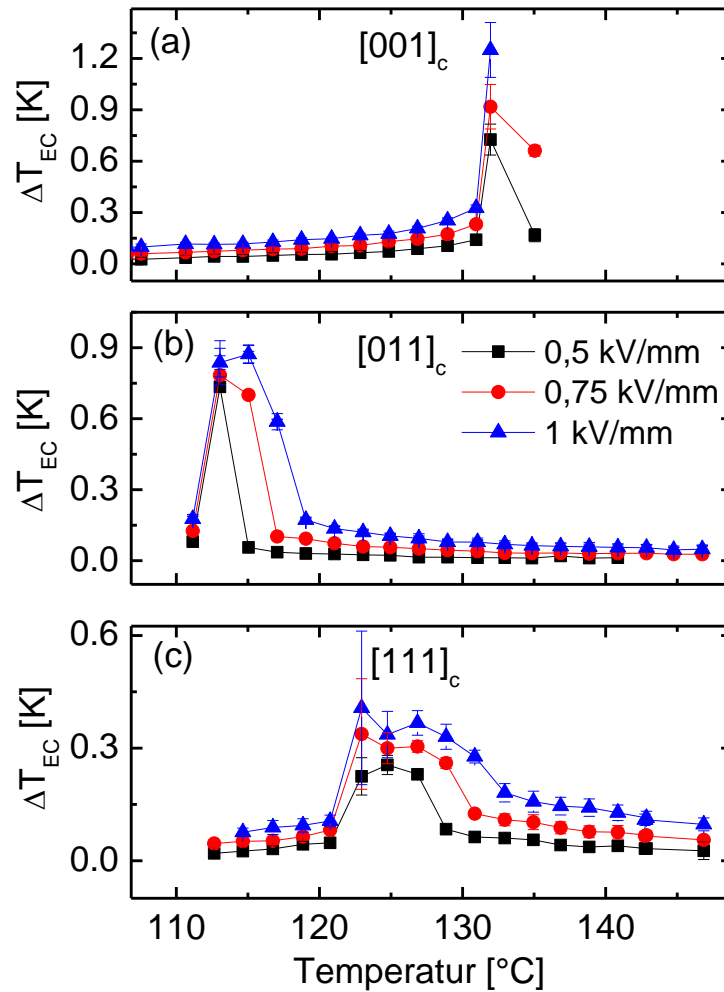


Abbildung 5.25 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} für drei verschiedene BTO Einkristall-Orientierungen (a) BTO-[001]_c, (b) BTO-[011]_c und (c) BTO-[111]_c mit drei unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm, 2 kV/mm) in der Nähe des kubisch-tetragonalen (PE-FE) Phasenübergangs. Die Fehlerbalken entsprechen den gemessenen Standardabweichungen. (Ref. 278)

Abbildung 5.25 zeigt die gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} für die drei BTO-Einkristalle mit unterschiedlichen Orientierungen in der Nähe des PE-FE Phasenübergangs. Bei allen drei Einkristallen ist ein positiver EC-Peak in der Nähe der Phasenübergangstemperaturen zu erkennen (siehe Abbildung 5.24). Die geringfügigen Temperaturunterschiede zwischen den EC-Maxima und den Phasenübergängen stammen von den unterschiedlichen Messmethoden, die zur Charakterisierung eingesetzt wurden. Hierbei werden die Messungen von diversen Faktoren wie z.B. Temperaturänderungsrate, Position des Temperatursensors zur Probe, unterschiedliche Messbedingung beeinflusst. Die EC-Temperaturänderungen, die weit vom Phasenübergang gemessen wurden, weisen deutlich kleinere Werte auf. Die größte EC-Temperaturänderung wurde im

BTO-[001] Einkristall mit $\Delta T_{\text{EC-max}} = 1,25 \text{ K}$ bei $132 \text{ }^\circ\text{C}$ (mit $\Delta E = 1 \text{ kV/mm}$) gemessen. Die Größe des $\Delta T_{\text{EC-max}}$ nimmt für die anderen Kristallorientierungen ab. So wurde für den BTO-[011]_c Einkristall ein $\Delta T_{\text{EC-max}}$ von $0,87 \text{ K}$ bei $115 \text{ }^\circ\text{C}$ und für den BTO-[111]_c Einkristall ein $\Delta T_{\text{EC-max}}$ von $0,4 \text{ K}$ bei $127 \text{ }^\circ\text{C}$ (jeweils mit $\Delta E = 1 \text{ kV/mm}$) gemessen. Beim BTO-[001]_c Einkristall waren aufgrund eines großen Leckstroms EC-Messungen oberhalb von $T = 137 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich. Diese Messungen stimmen mit den Simulationsergebnissen gut überein. So wurde auch bei Simulationen prognostiziert, dass die EC-Response entlang [001]_c-Orientierung am größten und entlang [111]_c am kleinsten ist. Außerdem wurde mit experimentellen Daten bestätigt, dass die Niedrigtemperaturseite des gemessenen EC-Peaks tatsächlich feldunabhängig ist und auf der Hochtemperaturseite hingegen der EC-Wert mit Erhöhen des E-Felds auch größer wird.

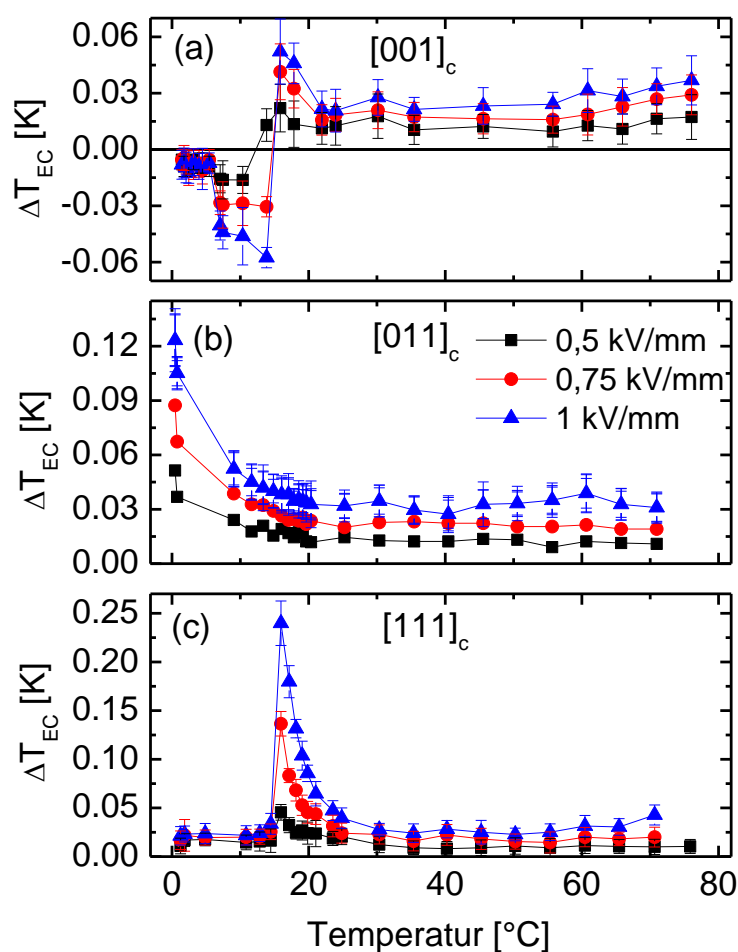


Abbildung 5.26 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} für drei verschiedene BTO Einkristall-Orientierungen (a) BTO-[001]_c, (b) BTO-[011]_c und (c) BTO-[111]_c mit drei unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 1 \text{ kV/mm}$, $1,5 \text{ kV/mm}$, 2 kV/mm) in der Nähe des tetragonal-orthorhombischen (FE-FE) Phasenübergangs. Die Fehlerbalken entsprechen den gemessenen Standardabweichungen. (Ref. 278)

In Abbildung 5.26 wird die EC-Temperaturänderung der drei Einkristall-Proben in der Nähe des FE-FE Phasenübergangs (T-O) gezeigt. Die Maxima für den ECE sind hier wiederum in der Nähe der T-O Phasenübergänge zu erkennen, die mit der DSC gemessen wurden. Ein positiver ECE wurde für die BTO-[011]_c und BTO-[111]_c Proben festgestellt. Beim Einkristall entlang der [001]_c-Orientierung wurde hingegen ein negativer ECE ermittelt, welches unmittelbar beim T-O Phasenübergang und bei höherer Temperatur zum positiven ΔT_{EC} wechselt. Der negative ECE erreicht in der Nähe des Phasenübergangs ein $\Delta T_{EC-max} = -0,06$ K mit einem angelegten E-Feld von 1 kV/mm, welches bei niedrigeren Temperaturen sehr klein und feldunabhängig ist. Für die BTO-[011]_c und BTO-[111]_c Einkristalle wurden jeweils EC-Temperaturänderungen von $\Delta T_{EC-max} = 0,12$ K und 0,24 K mit gleichem E-Feld gemessen. Mit quasi-adiabatischem Kalorimeter waren Experimente unterhalb von $T = 0$ °C nicht möglich. Aus diesem Grund konnte für den BTO-[011]_c Einkristall nur die Hochtemperaturseite des ΔT_{EC} -Peaks gemessen werden. Der inverse Effekt, der für die BTO-[001]_c Probe ermittelt wurde, und die positiven Effekte, die für die anderen beiden Orientierungen gemessen wurde, sind mit den theoretischen EC-Prognosen für den T-O Phasenübergang in exzellenter Übereinstimmung. Jedoch sind die gemessenen EC-Temperaturänderungen aus quantitativer Hinsicht viel kleiner als die ermittelten Simulationswerte. Des Weiteren waren in Simulationen die ΔT_{EC} -Werte beim T-O Phasenübergang für alle drei Feldorientierungen ungefähr gleich groß (da diese mit der T-O-Übergangsentropie eng verknüpft sind), wohingegen sich diese in Experimenten abhängig von der Feldorientierung unterscheiden. Diese quantitativen Diskrepanzen können mit unterschiedlich angelegten E-Feldern bei Experimenten und Simulationen erklärt werden. Bei Experimenten besteht die Gefahr, dass die kleinen angelegten E-Felder nicht ausreichend waren, um den O-T Phasenübergang komplett zu induzieren. Im Gegensatz zum idealen Modellsystem von Simulationen müssen bei experimentell untersuchten Einkristallen einige Faktoren wie z.B. multiple Domänen, Beeinflussung von Defekten, Verunreinigungen und thermische Verluste berücksichtigt werden, die die oben genannten Diskrepanzen zwischen Experimenten und Simulationen hervorrufen können.

In der Literatur kann als vergleichbares Experiment mit einem BTO-[001]_c Einkristall die Arbeit von Bai et al. gefunden werden.²⁶⁸ Die Gruppe hat im Gegensatz zu den hier durchgeführten Untersuchungen allerdings ein positives ΔT_{EC} von 1,4 K mit $\Delta E = 1$ kV/mm in der Nähe des T-O Phasenübergangs direkt gemessen. Allerdings wurde dieser große EC-Wert nur beim ersten Feldanlegen ermittelt, der bei weiteren Feldzyklen mit ca. 100-facher Verkleinerung deutlich abgenommen hat. Dies unterstützt andererseits die theoretische Annahme, dass für kleine E-Felder das System im Koexistenz-Bereich eingeklemmt bleibt und somit zur Reduzierung des gesamten EC-Response führt. In Experimenten, die hier durchgeführt worden sind, konnten solche Differenzen zwischen ersten und darauffolgenden Feldzyklen nicht festgestellt werden. Dies könnte

im Vergleich zur Studie von Bai et al.²⁶⁸ mit unterschiedlichen Messbedingungen und Probenhistorie zusammenhängen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im untersuchten BTO-System sowohl mit Simulationen als auch mit Experimenten eine deutliche EC-Anisotropie festgestellt wurde. In der Nähe des PE-FE Phasenübergangs wurde für den BTO-[001]_c Einkristall die größte EC-Temperaturänderung gemessen. In Temperaturbereichen um den FE-FE Phasenübergang konnten qualitative Unterschiede zwischen den Feldorientierungen ermittelt werden. Unter anderem wurde der negative ECE im BTO-[001]_c Einkristall theoretisch prognostiziert und experimentell nachgewiesen. Die Anisotropie des ECE ist nicht nur für Einkristalle relevant, sondern birgt auch für EC-Messungen von polykristallinen Proben sehr wichtige Konsequenzen. In einer polykristallinen Probe werden die unterschiedlichen Körner auch unterschiedliche Kristallachsenorientierungen zur angelegten Feldrichtung besitzen. Somit wird lediglich der Mittelwert für den ECE über alle möglichen Orientierungen ermittelt. So wurde auch im Rahmen dieser Arbeit für die polykristalline BTO-Probe ein positiver ECE in der Nähe des O-T Phasenübergangs gemessen (siehe Abbildung 5.19). Wenn nun, wie bei BTO-Einkristallen, bestimmte Orientierungen zu einem inversen ECE führen, würde dies bei polykristallinen Proben zur Abschwächung des gesamten EC-Response führen. Wenn andererseits bestimmte Orientierungen eine starke EC-Response liefern, könnte dies zu einer sehr effizienten Route zur Optimierung des ECE führen. Denn mit Texturierung der polykristallinen Proben könnte man die Bevorzugung von bestimmten Orientierungen erzielen, womit die oben genannte EC-Optimierung realisiert werden könnte.¹⁴²

5.3 Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃ – System

Das Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃ (BSnT) – System besitzt ein vielversprechendes Phasendiagramm mit einem Koexistenz-Bereich von vier Phasen (kubisch (C), tetragonal (T), rhomboedrisch (R) und orthorhombisch (O)). Der Ort, wo die vier unterschiedlichen Phasen aufeinander treffen, wird auch „Quasi-Quadrupel Punkt“ (QP) genannt. Aufgrund der kleinen Energiebarriere an dem QP können bereits mit kleinen E-Feldern die Phasenübergänge induziert werden, so dass in der Nähe dieses Punktes ein aussichtsreicher ECE erwartet wird.²⁰⁵ Gleichmaßen wurden in der Nähe eines solchen quasi-kritischen Punktes mit mehreren Phasen sehr hohe piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften ermittelt.^{282,283} Die Dotierung des BTO-Systems mit Sn wurde bereits von Smolenskii und später von anderen Wissenschaftlern intensiv untersucht.^{29,284–287} Hierbei wurden dielektrische Eigenschaften, elektromechanisches Kopplungsverhalten und Relaxor-Charakteristika des BSnT-Systems studiert. Interessanterweise befindet sich der QP und andere FE-FE Phasenübergänge des BSnT nahe bei Raumtemperatur, sodass das System mit bestimmten Kompositionen potentiell hohe EC-Response liefern kann.

Bisher wurde die EC-Charakterisierung des BSnT-Systems zumeist mit der indirekten Methode (auf Basis der Maxwell-Relationen) durchgeführt.^{110,288-290} Jedoch kann die indirekte Methode den ECE in bestimmten Kompositionen, wo das BSnT-System Relaxor-Eigenschaften aufweist, nicht ausreichend genug beschreiben. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, sind also direkte EC-Messungen des BSnT-Systems notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit mit DSC-Messungen erfolgen. Zur EC-Untersuchung werden hier vier charakteristische BSnT-Komposite mit $x = 0,08$ (BSnT8), $0,11$ (BSnT11), $0,14$ (BSnT14) und $0,15$ (BSnT15) ausgewählt. Das Phasendiagramm und die dielektrische Konstante für das BSnT-System mit $x = 0,08$, $0,105$ und $0,14$ wird in Abbildung 5.27 dargestellt.¹¹⁰ Die Zusammensetzung mit $x = x_{QP} = 0,11$ entspricht hierbei dem Ort dicht beim QP, welcher mit $\epsilon_r \approx 70.000$ fast doppelt so hohe und somit die größte dielektrische Konstante besitzt. Das System mit $x = 0,08 < x_{QP}$ besitzt wie beim reinen BTO-System die Phasenübergänge $C \rightarrow T \rightarrow O \rightarrow R$. Ein bi-phasiges System mit $C \rightarrow R$ Phasenübergang kann in den Kompositen $x = 0,14$ und $x = 0,15$ erkannt werden.

Die hier untersuchten BSnT Bulk-Keramiken mit $x = 0,08$, $0,11$, $0,14$ und $0,15$ wurden mit der konventionellen *solid-state* Reaktionsmethode hergestellt. Für die Details zu der Herstellungsprozedur wird hierbei auf das Paper von Luo et al. hingewiesen.¹¹⁰

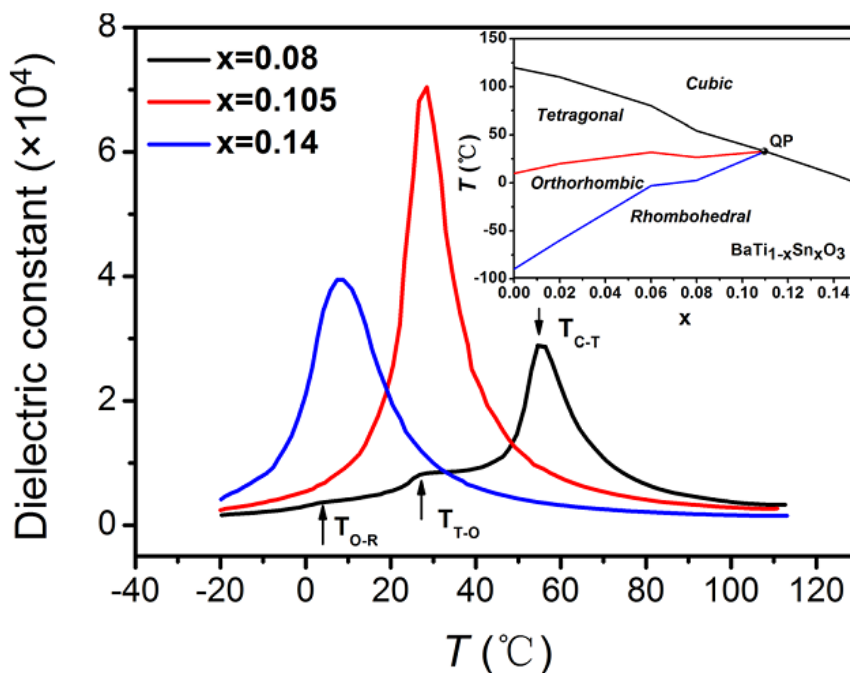


Abbildung 5.27 Dielektrische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur für das BSnT-System mit $x = 0,08, 0,105$ und $0,14$ (gemessen beim Abkühlvorgang und $f = 100$ Hz). Inset: Phasendiagramm des BSnT-Systems von $x = 0\%$ bis 15% . (Ref. 110)

5.3.1 Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p im BSnT-System

In Abbildung 5.28 zeigt die mit DSC gemessene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p für das BSnT-System mit $x = 0,08, 0,11, 0,14$ und $0,15$. Die c_p -Messung findet ohne E-Feld statt. Im gemessenen Bereich von $T = -15$ °C bis 150 °C variiert c_p mit der Temperatur und muss dementsprechend für die ECE-Auswertung als temperaturabhängiger Wert berücksichtigt werden. Die erhaltenen Phasenübergangstemperaturen weisen kleine Differenzen zu den Werten des Phasendiagramms auf (siehe Abbildung 5.27). Dies kann neben den unterschiedlichen Messmethoden mit der thermischen Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang zusammenhängen. Die c_p -Messung wurde beim Aufheizvorgang gemessen, wobei die dielektrische Messung beim Abkühlvorgang durchgeführt wurde. Die spezifische Wärmekapazität des BSnT11 mit dem QP zeigt aufgrund des Koexistenzbereichs von mehreren Phasen einen breiteren Peak ($c_p = 0,44$ J/gK bei $T \approx 38$ °C) als bei den anderen drei Zusammensetzungen. An den Phasenübergangstemperaturen werden zur Bestimmung der EC-Temperaturänderung die c_p -Werte angenähert.

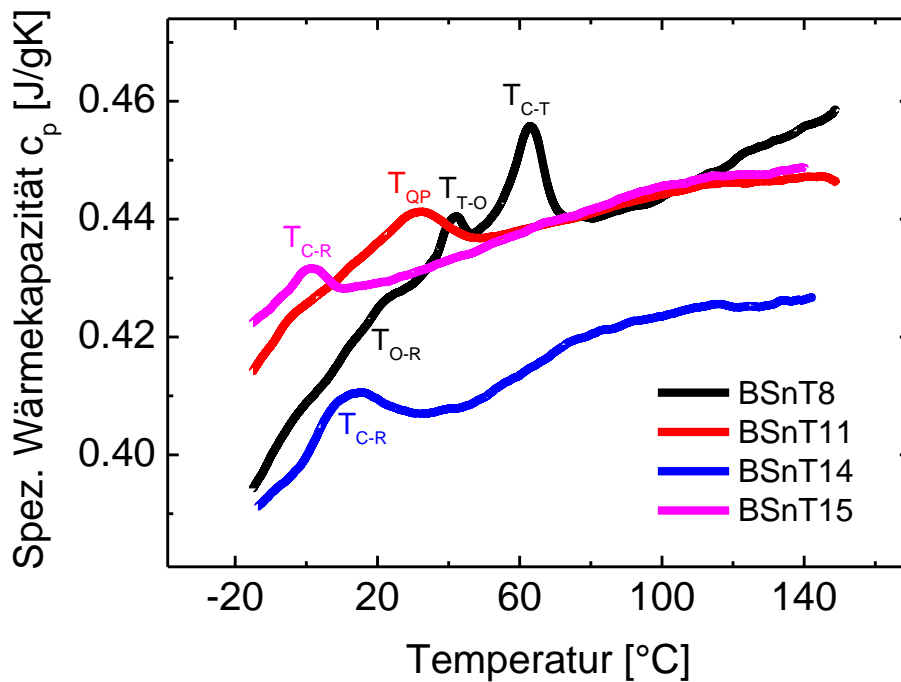


Abbildung 5.28 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur des BSnT-Systems mit $x = 0,08, 0,11, 0,14$ und $0,15$ (gemessen beim Aufheizen).

5.3.2 EC-Messungen in BSnT-Keramik Proben mit der DSC

In Abbildungen 5.29 und 5.30 werden die gemessenen EC-Temperatur- und Entropieänderungen in unterschiedlichen BSnT-Proben ((a) $x = 0,08$, (b) $0,11$, (c) $0,14$ und (d) $0,15$) dargestellt. Abbildung 5.29 (a) zeigt drei ΔT_{EC} -Peaks, die den jeweiligen Phasenübergängen zugordnet werden können. So korrespondieren die Peaks jeweils zu dem C-T Phasenübergang ($T = 68$ °C), dem T-O Phasenübergang ($T = 41$ °C) und dem O-R Phasenübergang ($T = 15$ °C). Diese Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den gemessenen Phasenübergangstemperaturen, die mit dielektrischen Messungen ermittelt wurden.¹¹⁰ Im Vergleich zu den indirekten Messergebnissen, die mit den gleichen Proben von Luo et al. gemessen wurden,¹¹⁰ kann man erkennen, dass mit direkten DSC-Messungen die ΔT_{EC} -Peaks bei den FE-FE Phasenübergängen (T-O und O-R) deutlich sichtbar sind. Aufgrund des thermischen Ungleichgewichts konnten solche EC-Peaks in der Nähe der FE-FE Phasenübergänge in der indirekten EC-Messmethode nicht festgestellt werden (siehe Kapitel 4.2.1). Außerdem ist bei den Temperaturpositionen der ΔT_{EC} -Peaks eine deutliche Verschiebung zwischen der direkten (Peaks bei $T = 68$ °C, 41 °C und 15 °C) und der indirekten EC-Messung (Peaks bei $T = 58$ °C, 28 °C und 8 °C)¹¹⁰ erkennbar, die mit den unterschiedlichen Zeitkonstanten der angewandten Messmethode oder mit der Kinetik²³⁸ erklärt werden kann.

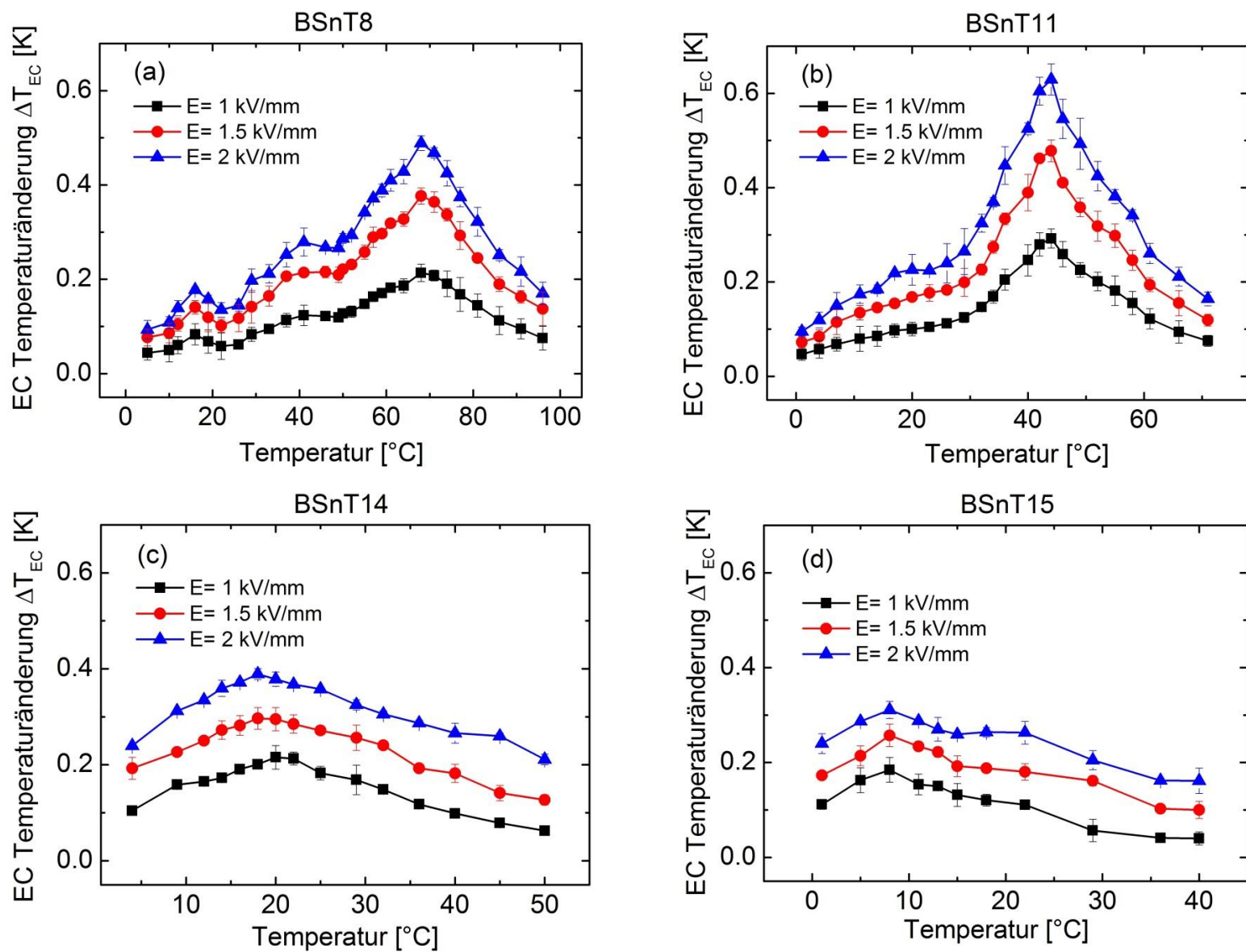


Abbildung 5.29 EC- Temperaturänderung ΔT_{EC} als Funktion der Temperatur der BSnT Bulk Keramik Proben (gemessen mit der DSC beim Aufheizvorgang):
 (a) $x = 0,08$, (b) $x = 0,11$, (c) $x = 0,14$ and (d) $x = 0,15$.

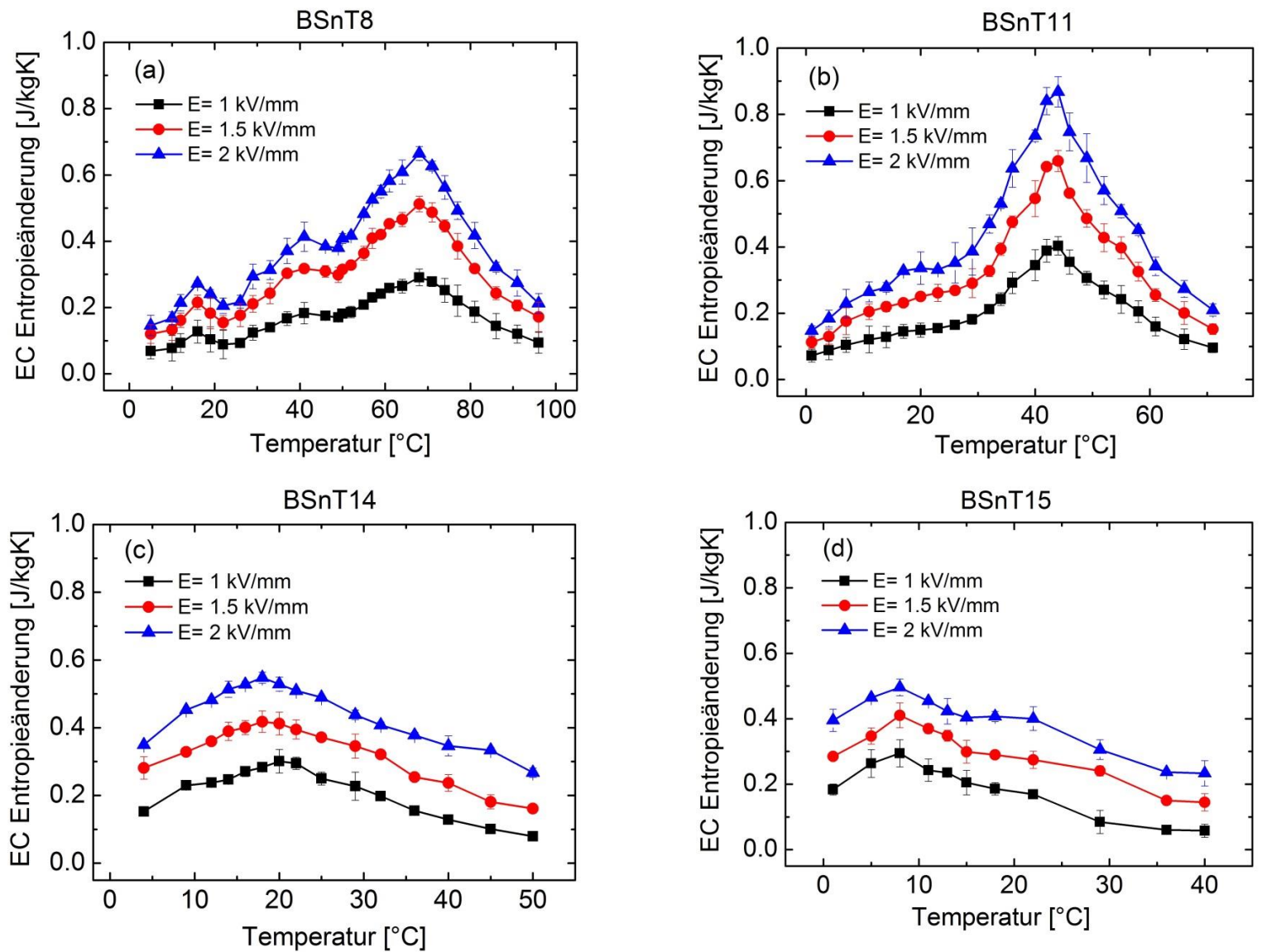


Abbildung 5.30 Isotherme EC- Entropieänderung ΔS_{EC} als Funktion der Temperatur der BSnT Bulk Keramik Proben (gemessen mit der DSC beim Aufheizvorgang):

(a) $x = 0,08$, (b) $x = 0,11$, (c) $x = 0,14$ and (d) $x = 0,15$.

Abbildung 5.29 (b) zeigt das BSnT11 System, dessen Zusammensetzung unmittelbar in der Nähe des QP liegt, unter den gemessenen BSnT-Proben die größte EC-Temperaturänderung $\Delta T_{\text{EC-max}}$ mit einem scharfen Peak. Der Wert für $\Delta T_{\text{EC-max}}$ liegt bei 0,63 K mit einem E-Feld von $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$ in der Nähe der Raumtemperatur bei $T = 44 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Vergleich hierzu weisen die restlichen BSnT-Proben mit gleichem E-Feld deutlich kleinere EC-Werte auf (BSnT8: $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,49 \text{ K}$ bei $T = 68 \text{ }^\circ\text{C}$; BSnT14: $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,39 \text{ K}$ bei $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$; BSnT15: $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,31 \text{ K}$ bei $T = 8 \text{ }^\circ\text{C}$). Bei Erhöhung der Dotierungskonzentration von Sn (oberhalb von QP) gibt es eine signifikante Verkleinerung des ECE, wobei die Peaks erheblich breiter werden. Der Grund dafür ist, dass mit Erhöhung der Sn-Konzentration das System ein zunehmendes Relaxor-Verhalten annimmt, welches im BSnT-System oberhalb von 15% Sn-Dotierung festgestellt wurde.²⁹¹ Das Relaxor-Verhalten sorgt für einen diffusen Phasenübergang und somit für einen breiten EC-Peak. Im Vergleich zeigen die Proben BSnT14 und BSnT15 mit direkter Messung andere EC-Charakteristika als mit der indirekten Messmethode¹¹⁰. Wie bereits im Kapitel 4.2.1 erläutert wurde, ist die indirekte EC-Messmethode auf Basis der Maxwell-Gleichungen für nicht-ergodische Systeme (wie z.B. Relaxoren) ungeeignet, womit die Diskrepanzen zwischen der direkten und indirekten Messmethode bei der Bestimmung des ECE in Relaxoren auftreten.

Der andere wichtige EC-Parameter, die isotherme EC-Entropieänderung ΔS_{EC} , wird in Abbildung 5.30 für die vier BSnT-Materialkomposite dargestellt. Der temperaturabhängige Verlauf bei allen vier Proben ist mit der EC-Temperaturänderung identisch, da mit der Messung der spezifischen Enthalpieänderung unter E-Feld (siehe Gleichungen (4.16) und (4.17)) die beiden EC-Parameter, ΔT_{EC} und ΔS_{EC} , verknüpft sind. Die größte EC-Entropieänderung wurde in BSnT11-Probe (in der Nähe des QP) mit $\Delta S_{\text{EC-max}} = 0,87 \text{ J/kgK}$ (mit $E = 2 \text{ kV/mm}$) gemessen, welches im Vergleich zu BTO-Einkristallen ungefähr halb so groß ist.^{93,269} Die EC-Maxima in der Nähe des QP für BSnT11 kann mit dem theoretischen Ansatz für die EC-Begrenzung erklärt werden, was im Kapitel 3.8 näher beschrieben wurde. Der von Pirc et al. entwickelte Ansatz²⁰⁵ besagt, dass die Sättigung der EC-Temperaturänderung in einem Material von der molaren spezifischen Wärme und von der Anzahl der diskreten Dipolorientierungen im Gleichgewicht abhängen. Des Weiteren wurde von Liu et al.²⁹² eine detaillierte theoretische Analyse in Bezug auf die Entropie in einem dipolaren System veröffentlicht, welche folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$S = - \sum_i \frac{k}{v_i} c_i \ln \left(\frac{c_i}{\Omega_i} \right) \quad (5.2)$$

wo k die Boltzmann-Konstante, c_i den Volumenanteil in der Phase i , v_i das Durchschnittsvolumen der einzelnen Dipolareinheiten in der Phase i und Ω_i die Anzahl der dipolaren Zustände in der Phase i darstellen. Die Gleichung (5.2) zeigt also, dass die Entropie eines EC-Materials von der Gesamtanzahl der dipolaren Zustände in einer be-

stimmten Phase abhängt. So existieren beispielsweise zwölf Dipolarzustände in einer orthorhombischen Phase, acht Dipolarzustände in einer rhomboedrischen Phase und sechs Dipolarzustände in einer tetragonalen Phase.²⁹² In der BSnT11-Probe mit einem QP ist aufgrund des multiphasigen Koexistenz-Bereichs eine höhere Gesamtanzahl an Dipolarzuständen vorhanden als bei den anderen Kompositen, womit höhere Entropieänderung in diesem System zu erwarten ist und tatsächlich auch gemessen wurde. Außerdem ist aufgrund der flachen Energielandschaft die Energiebarriere für das Schalten der Polarisation und des Phasenübergangs in der Nähe eines kritischen Punkts^{147,282} (hier: der QP) minimiert. In diesem Bereich kann also bereits mit einem moderaten E-Feld eine beachtliche Polarisations- bzw. Entropieänderung und somit eine hohe EC-Temperaturänderung erzielt werden. Aus diesem Grund kann das BSnT-System mit der Zusammensetzung in der Nähe des QP ($x = 0,11$) zu den Materialsystemen gezählt werden, die aufgrund von multiphasigen Koexistenz-Bereichen verbesserte EC-Eigenschaften liefern (wie z.B. das BZT-30BCT^{112,293}, PMN-30PT¹⁷² und PZT System¹³⁶ in der Nähe der morphotropen Phasengrenze).

Ein weiterer interessanter Vergleich zwischen der direkten Messung und indirekten Messung¹¹⁰ wird in Abbildung 5.31 gezeigt. Hier wird neben der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} ((a) und (c)) auch der EC-Koeffizient $\Delta T_{EC}/\Delta E$ ((b) und (d)) in BSnT-Proben für beide Messmethoden dargestellt. Generell ist erkennbar, dass die feldabhängigen Kurven für beide Messmethoden ähnlich verlaufen. Es kann anhand der Ergebnisse festgehalten werden, dass mit der indirekten EC-Messmethode schnelle und grobe Abschätzungen für den ECE in einem System durchgeführt werden kann. Andererseits hat die Studie mit dem BSnT-System gezeigt, dass Materialsysteme mit Koexistenz-Bereichen (wie der QP) zur Optimierung des EC-Response eine effektive Strategie liefern können.

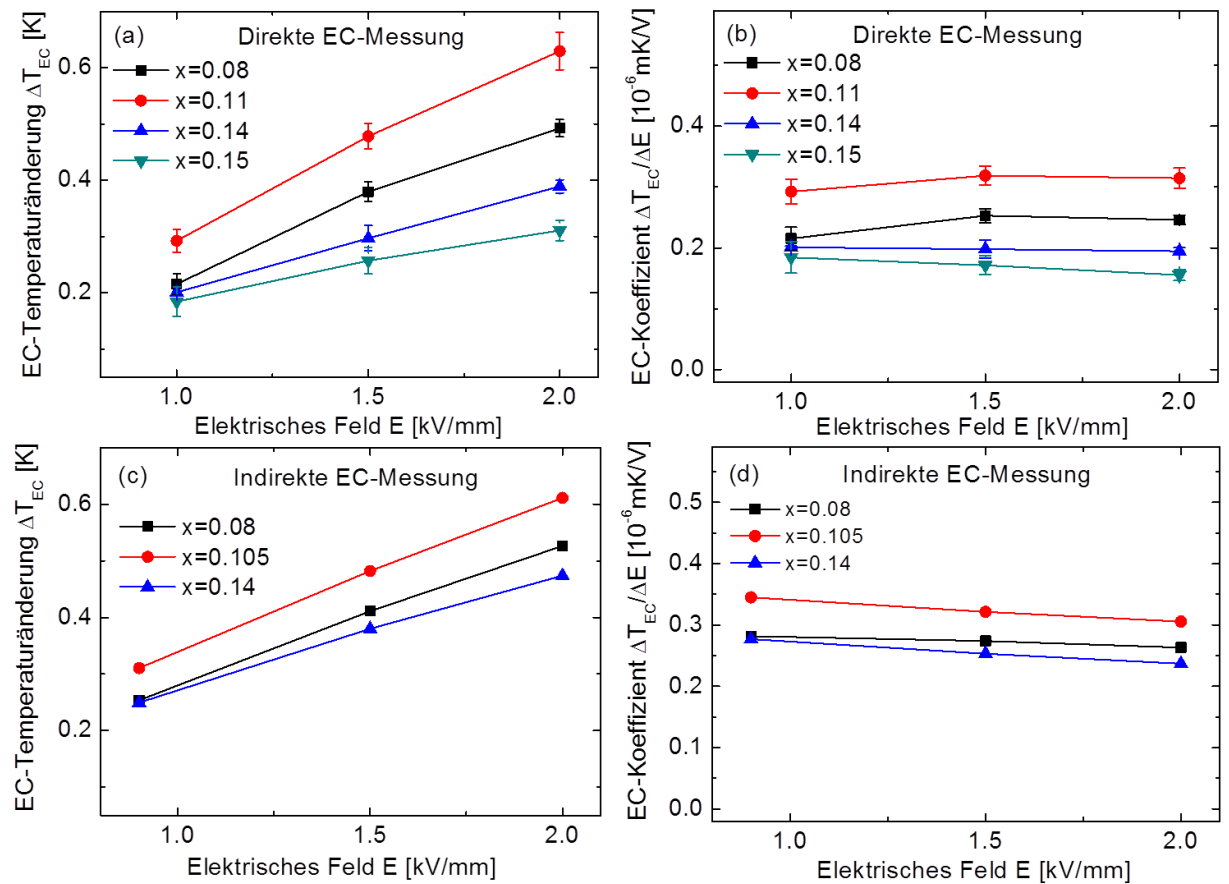


Abbildung 5.31 Vergleich der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} und des EC-Koeffizienten $\Delta T_{EC}/\Delta E$ zwischen der direkten ((a) und (b)) und der indirekten EC-Messmethode ((c) und (d)) in BSNT Keramik-Proben, wo $\Delta E = E_2 - E_1$ und $E_1 = 0$ kV/mm ist.

5.4 $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$

Das $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ – (BZT-BCT) System wurde im Hinblick auf elektromechanische Anwendungen zuerst von Liu und Ren untersucht.²⁸² Die Details zu der Synthese und dielektrischen Eigenschaften des bleifreien BZT-BCT Systems wurden jedoch bereits viel früher in den 1950-er Jahren veröffentlicht.²⁹⁴ Seitdem hat sich dieses FE-System aufgrund von hervorragenden piezoelektrischen^{282,295} und elektromechanischen^{296,297} Eigenschaften sehr gut etabliert. Im kompositionellen Bereich zwischen BZT-40BCT ($x = 0,40$) und BZT-60BCT ($x = 0,60$) wurden in einem begrenzten Temperaturbereich piezoelektrische Koeffizienten von $d_{33} > 500$ pC/N und $d_{33}^* > 1000$ pm/V mit einem E-Feld von 0,5 kV/mm gemessen.²⁸² In Bezug auf technologische Anwendungen kam das BZT-BCT System bereits in Prototypen zum Einsatz.^{298,299}

Mit der relativ niedrigen Curie-Temperatur ($T_C < 100$ °C) ist das BZT-BCT außerdem ein vielversprechendes System, um hohe EC-Werte in der Nähe der Raumtemperatur zu erhalten. Beim Erhöhen des BCT-Anteils wechselt die Symmetrie der FE-Phase bei Raumtemperatur vom rhomboedrischen bei $x < 0,42$ in den orthorhombischen bei $0,42 < x < 0,5$ und anschließend in den tetragonalen Bereich bei $x > 0,5$. Bei den Zusammensetzungen mit $x = 0,32 - 0,37$ treffen bei ca. 60 °C drei FE-Phasen (rhomboedrische, orthorhombische und tetragonale Phasen) auf die PE kubische Phase im Koexistenz-Bereich mit der sogenannten morphotropen Phasengrenze (MPB). Abbildung 5.32 zeigt das entsprechende Phasendiagramm des BZT-BCT Systems. Wie bereits im vorigen Kapitel (5.3) erläutert wurde, können mit Materialsystemen in der Nähe des MPB durch die einfache Polarisationsumschaltung zwischen den Phasen eine hohe Entropieänderung und somit ein hoher ECE erzielt werden. Neben der Polarisationsänderung können zudem die feldinduzierten Phasenübergänge einen extra Entropie-Beitrag leisten und für einen noch größeren ECE sorgen.¹⁰⁴ Es wurden zahlreiche EC-Untersuchungen im BZT-BCT System veröffentlicht,^{107,111,293,300} wo zumeist nur einzelne Zusammensetzungen indirekt gemessen wurden. Die kompositionelle EC-Abhängigkeit des BZT-BCT Systems wurde zuerst von Zhou et al. veröffentlicht, die ebenfalls die indirekte EC-Messmethode eingesetzt haben.³⁰¹ Die ermittelten EC-Werte variieren mit dem Einsatz der indirekten Messmethode sehr stark. Direkte Messungen mit der BZT-7BCT Keramik Probe ($x = 0,07$), die von Wang et al. unter nicht-adiabatischer Bedingung und ohne thermisches Gleichgewicht durchgeführt wurden, zeigen maximale EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,55$ K bei $T = 85$ °C ($\Delta E = 4$ kV/mm).³⁰⁰

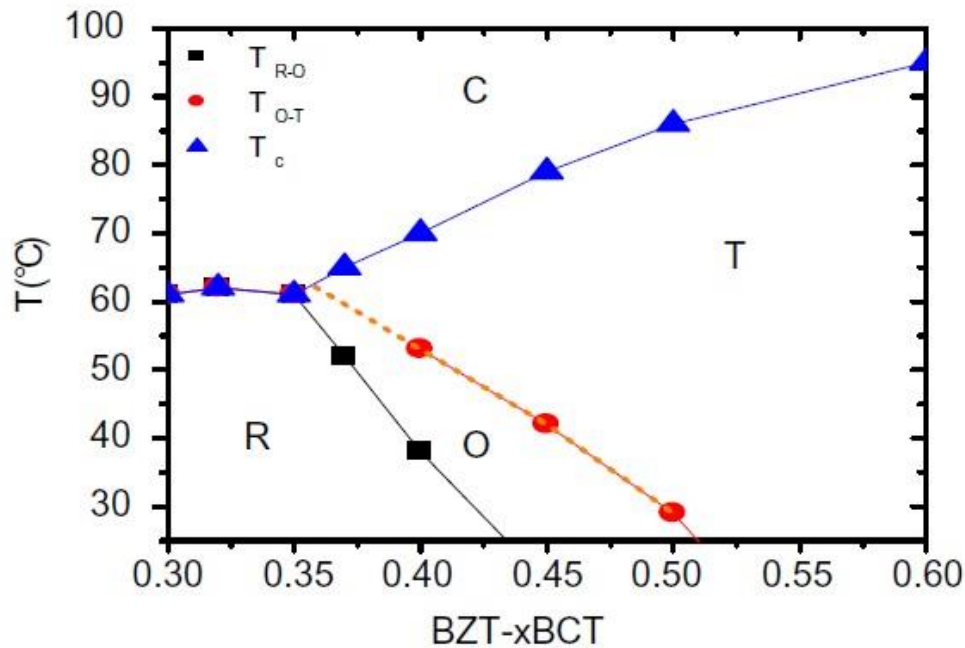


Abbildung 5.32 Phasendiagramm des $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ Systems (nach Ref. 296)

Wang et al. haben dabei eine große Diskrepanz zwischen der indirekt abgeschätzten und direkt gemessenen EC-Temperaturänderung festgestellt. Der Unterschied wurde auf die nicht-adiabatischen Bedingungen des Experiments mit der Wärmeübertragung an die Umgebung zurückgeführt.³⁰⁰ Daher sind direkte EC-Messungen im BZT-BCT System in kompositioneller Abhängigkeit notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und außerdem mit der indirekten Messmethode verglichen wurden. Der ECE wurde hierbei im BZT-BCT System um den Phasenkonvergenz-Bereich ($0,32 \leq x \leq 0,45$) mit der modifizierten DSC (siehe Kapitel 4.3.2.2) temperaturabhängig direkt gemessen. Die BZT-BCT Keramiken wurden von Dr. M. Acosta (TU Darmstadt) mit konventioneller *solid-state* Reaktionsmethode hergestellt. Die Details der Probenpräparation wurden anderweitig publiziert.²⁹⁶ Zur Charakterisierung des Systems wurden die Proben auf eine Dicke von ca. 0,5 mm fein geschliffen und mit 100 nm Pt/Pd (80/20) Elektroden beidseitig gesputtert. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Messergebnisse dargestellt, wobei direkte EC-Messungen mit der DSC durchgeführt und anschließend mit der indirekten EC-Messmethode verglichen wurden, die auf den Maxwell-Gleichungen basieren. Die Details der eingesetzten indirekten Messmethode wurden im Kapitel 4.2.1 erläutert.

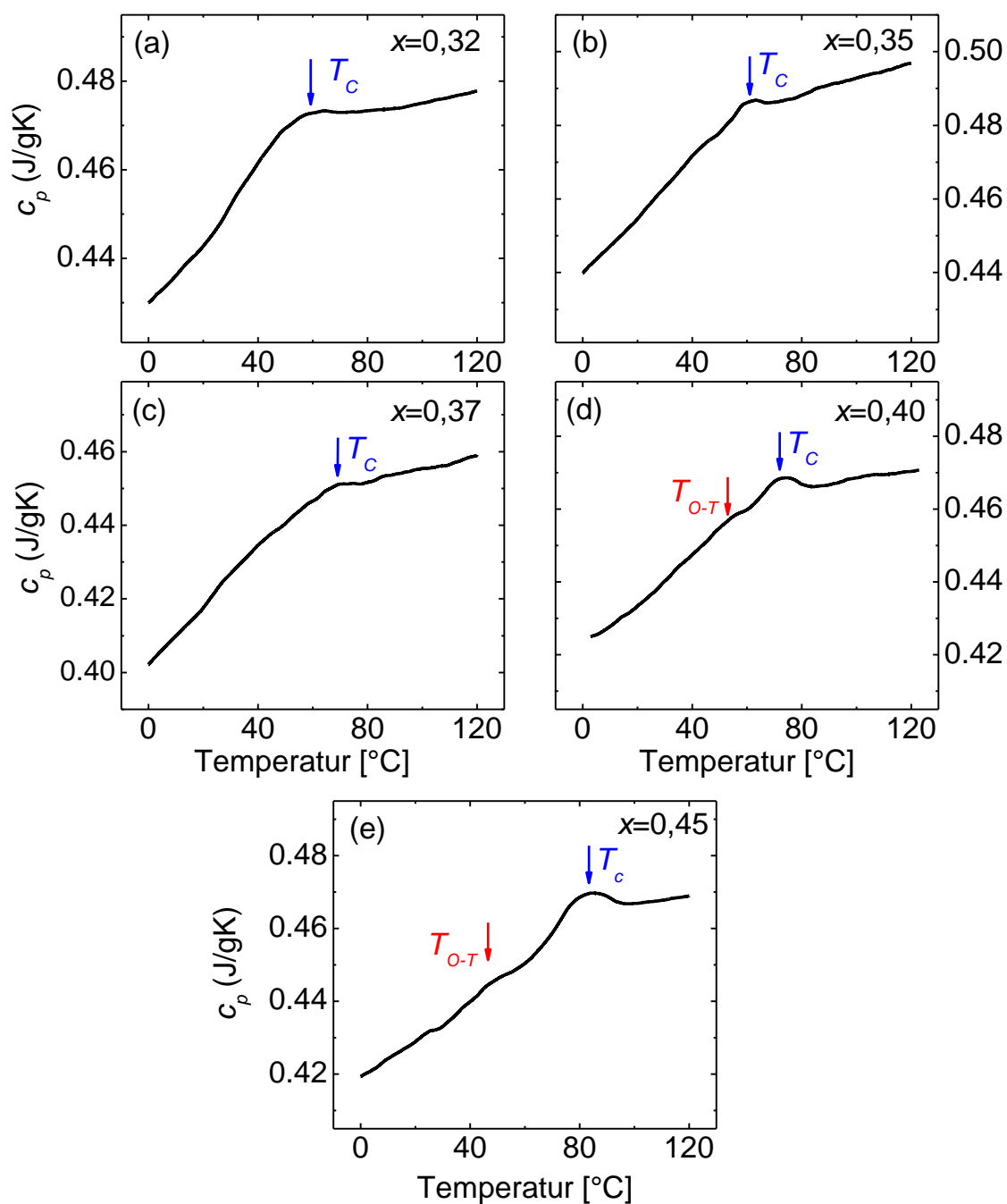


Abbildung 5.33 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur im $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ -System mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ (gemessen beim Aufheizen) (nach Ref. 104)

5.4.1 Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p

Abbildung 5.33 zeigt die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazitätsmessungen. Die endothermen Peaks entsprechen den PE-FE Phasenübergängen im System. Die Zusammensetzungen mit $x = 0,32$ und $x = 0,35$ besitzen mit $T_C \approx 62^\circ\text{C}$ nahezu dieselbe Curie-Temperatur. Für Zusammensetzungen mit größerem BCT-Anteil verschiebt sich der PE-FE Phasenübergang zu höheren Temperaturen ($T_C = 82^\circ\text{C}$ für $x = 0,45$). Neben diesem Peak ist für die Kompositionen mit $x = 0,40$ bei $T = 55^\circ\text{C}$ und für $x = 0,45$ bei $T = 46^\circ\text{C}$ jeweils eine zweite schwache Anomalie in der $c_p(T)$ – Kurve ersichtlich. In Einklang mit dem vorgeschlagenen Phasendiagramm von Acosta et al.²⁹⁶ (siehe Abbildung 5.32) können diese Anomalien dem orthorhombisch-tetragonalen (O-T) Phasenübergang im System zugeordnet werden. Die Phasenübergangstemperaturen, die hier mit den DSC-Messungen abgeschätzt wurden, entsprechen nahezu den Werten, die von Acosta et al. mit dielektrischen Messungen ermittelt wurden.²⁹⁶

5.4.2 Temperaturabhängigkeit der Polarisation

In Abbildung 5.35 werden die Hysteresekurven $P(E)$ der untersuchten BZT-BCT Komposite bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Hier wird deutlich, dass die maximale und remanente Polarisationen aller Proben mit dem Erhöhen der Temperatur schrittweise sinken. Nichtsdestotrotz verschwindet die Polarisation bei der Curie-Temperatur T_C nicht, sodass 30°C oberhalb von T_C (für Proben mit $x = 0,32$ und $0,35$) noch schmale Hysteresekurven messbar sind, die auf das Relaxor-Charakteristikum der untersuchten Materialien hinweisen.¹⁸ Ähnliche Verhalten wurden bereits in anderen Studien festgestellt.³⁰¹ Die Temperaturabhängigkeit der Polarisation $P(T)$ bei verschiedenen E-Feldern, die aus den $P(E)$ -Werten vom oberen Zweig der Hysteresekurven entnommen wurden, werden in Abbildung 5.35 dargestellt. Mit der Annäherung an T_C zeigen die $P(T)$ -Werte aufgrund des Übergangs in die PE-Phase mit $E = 0 \text{ kV/cm}$ eine starke Abnahme, die sich mit Erhöhen des E-Felds nur noch kontinuierlich verringert. Mit den $P(T)$ -Kurven werden später die Ableitungen $\left(\frac{dP}{dT}\right)_E$ gebildet, die zur Berechnung der EC-Temperatur- und Entropieänderung mit der indirekten Messmethode notwendig sind.

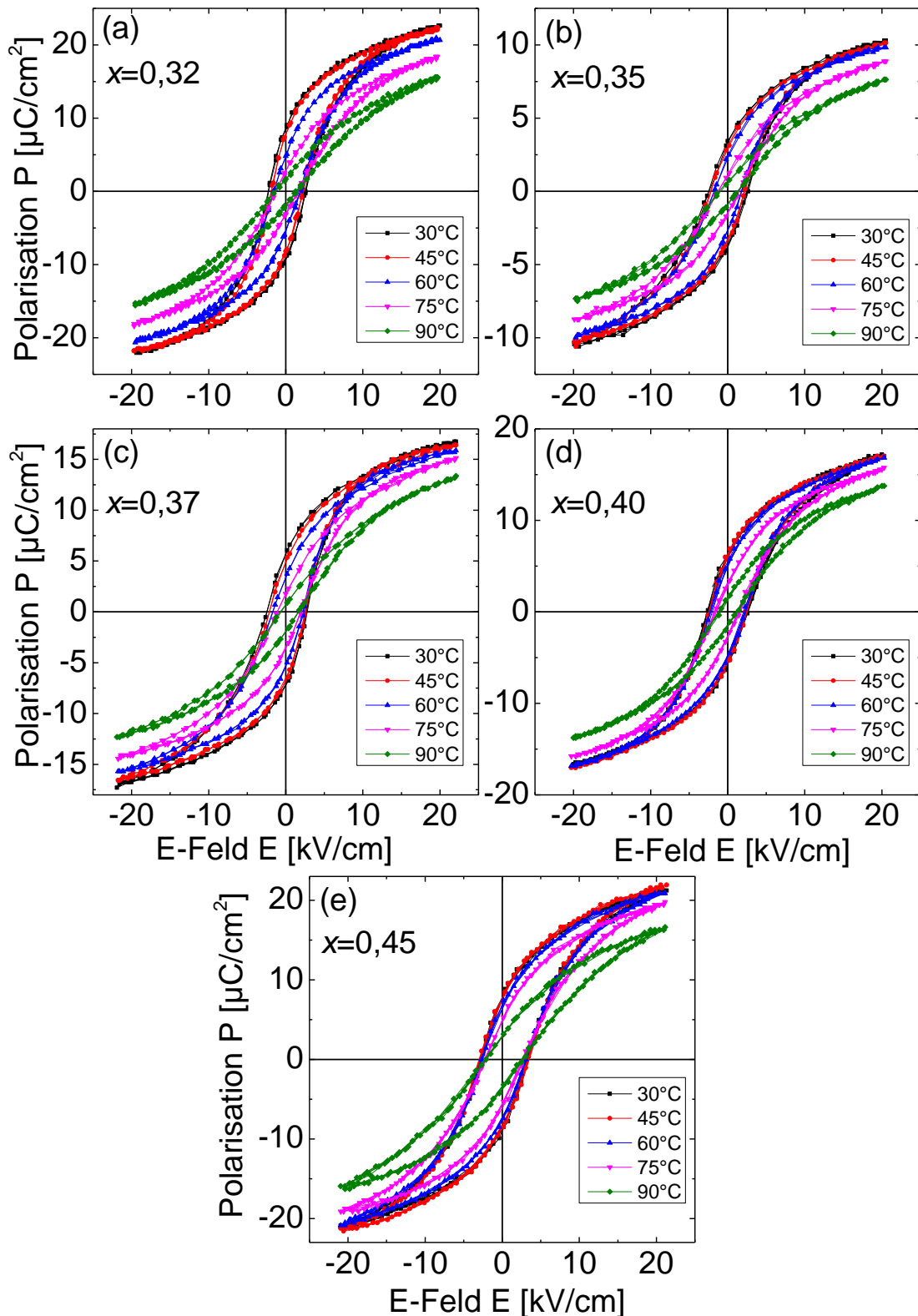


Abbildung 5.34 $P(E)$ -Hysteresemessungen der $(1-x)\text{-BZT-xBCT}$ Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ bei verschiedenen Temperaturen (gemessen beim Aufheizen) (nach Ref. 104)

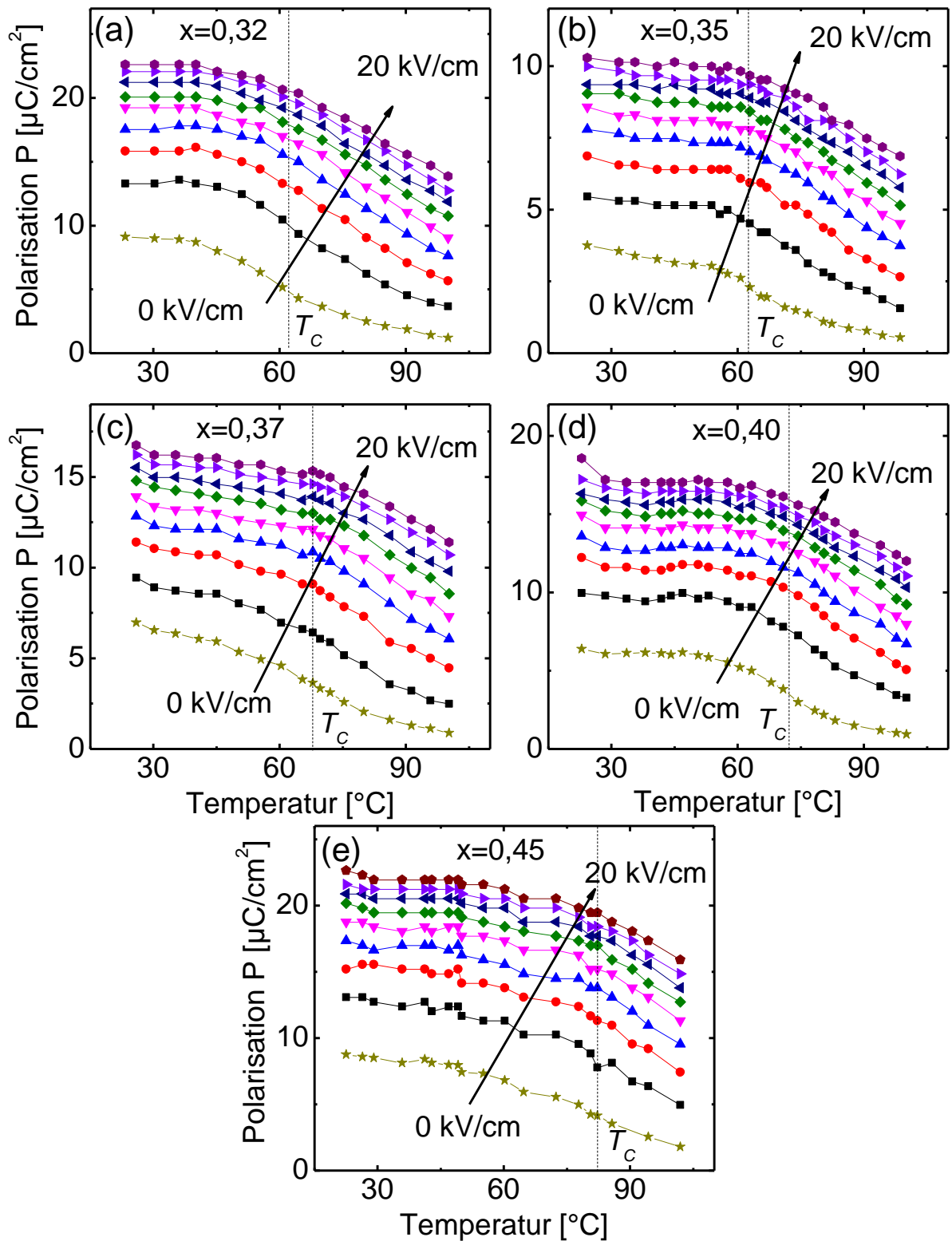


Abbildung 5.35 Temperaturabhängigkeit der Polarisation der $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ Bulk-Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ bei verschiedenen E-Feldern ($E = 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5$ und 20 kV/cm). Gestrichelte Linien zeigen die jeweiligen Positionen der Curie-Temperatur T_C . (nach Ref.

5.4.3 EC-Messung und Vergleich zwischen der direkten und indirekten Messmethode

Die direkt gemessenen EC-Ergebnisse im BZT-BCT System mit angelegtem E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm werden als Vergleich in Abbildung 5.36 gezeigt.

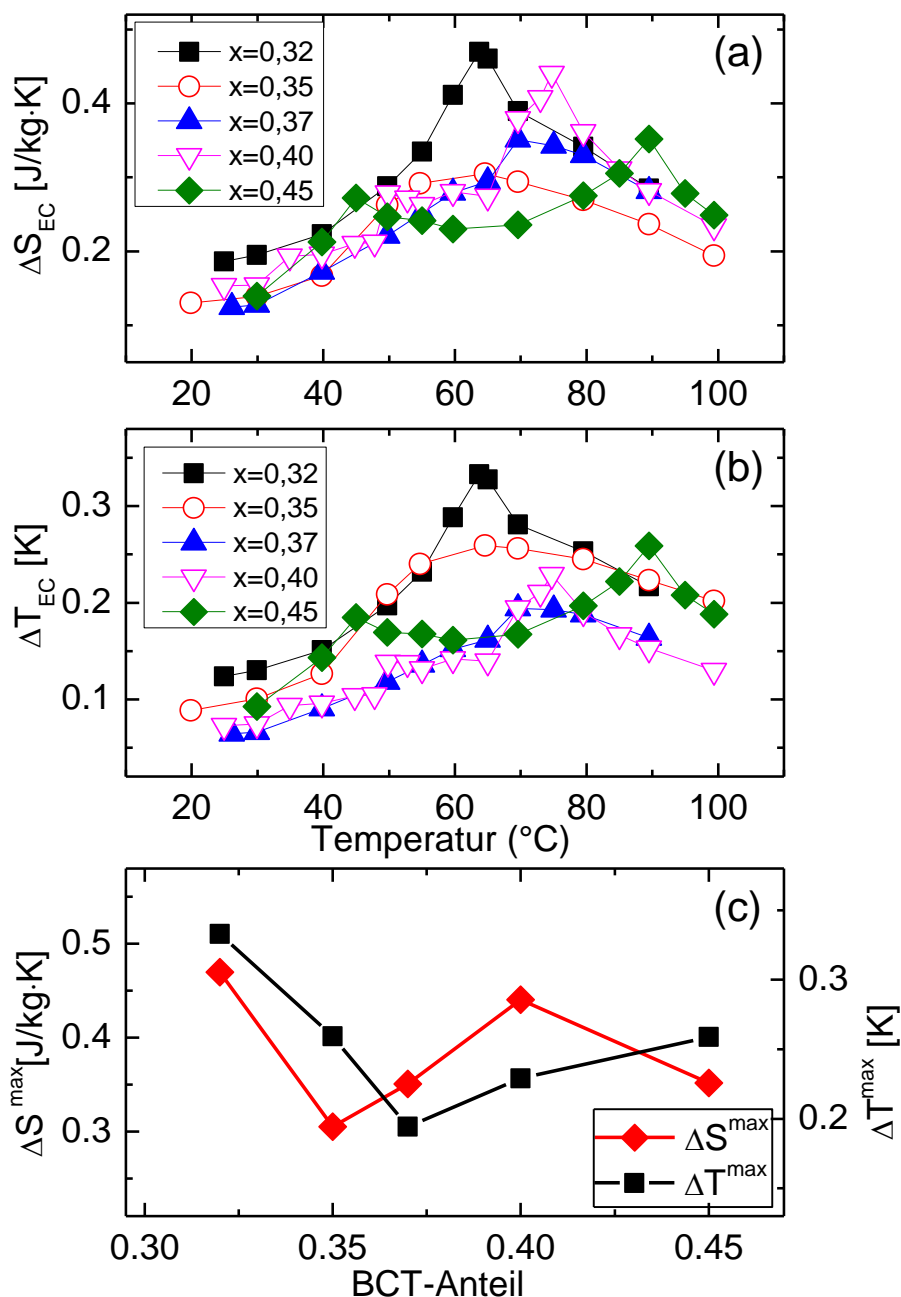


Abbildung 5.36 Temperaturabhängigkeit des direkt gemessenen ECE: (a) Isotherme Entropieänderung und (b) korrespondierende Temperaturänderung der (1-x)BZT-xBCT Bulk-Keramik Proben mit $x = 0,32, 0,35, 0,37, 0,40$ und $0,45$ mit angelegtem E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm. (c) zeigt die kompositionelle Abhängigkeit der maximalen EC-Entropie- und Temperaturänderung für ein E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm. (nach Ref. 104)

Die EC-Entropie- (Abbildung 5.36 (a)) und Temperaturänderungen (Abbildung 5.36 (b)) der untersuchten Proben wurden anhand von feldinduzierten Enthalpieänderungen mit Gleichungen (4.16) und (4.17) ermittelt (siehe Kapitel 4.3.2.2 für die EC-Messmethode mit DSC). Alle Proben zeigen maximalen ECE ($\Delta T_{\text{EC-max}}$) in der Nähe der Curie-Temperatur. Der größte Effekt wurde mit $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,33 \text{ K}$ in der Probe mit $x = 0,32$ gemessen. Beim Erhöhen des BCT-Anteils wird die EC-Temperaturänderung kleiner und erreicht ein Minimum von $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,19 \text{ K}$ für die Probe mit $x = 0,37$. Anschließend wird der ECE mit Erhöhen des BCT-Anteils wieder größer (siehe Abbildung 5.36 (c)). Die kompositionelle Abhängigkeit der maximalen EC-Entropieänderung unterscheidet sich leicht von der EC-Temperaturänderung, da die spezifische Wärmekapazität des Systems mit unterschiedlichen Zusammensetzungen variiert. Bei der Probe mit $x = 0,32$ zeigt der ECE einen scharfen Peak bei $T = 64 \text{ °C}$ und nimmt bei höheren Temperaturen schlagartig ab. Die ECE Peaks für die Zusammensetzungen mit $x = 0,35$ und $0,37$ sind zwar kleiner, aber viel breiter als der Peak mit $x = 0,32$. Für die beiden Kompositionen liegt der ECE bei $T = 90 \text{ °C}$ (ca. 30 °C oberhalb von T_{C}) noch bei 80% von deren Maximal-Werten. Bei den Proben mit $x = 0,40$ und $0,45$ ist neben dem EC-Peak in der Nähe von T_{C} ($\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,23 \text{ K}$ für $x = 0,40$ und $\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,26 \text{ K}$ für $x = 0,45$) ein zweiter kleiner EC-Peak ($\Delta T_{\text{EC}} = 0,14 \text{ K}$ für $x = 0,40$ und $\Delta T_{\text{EC}} = 0,18 \text{ K}$ für $x = 0,45$) erkennbar, der in der Nähe des FE-FE (O-T) Phasenübergangs auftritt.

Der EC-Koeffizient $\Delta T_{\text{EC}}/\Delta E$ ist ein weiterer Parameter, der oftmals in der Literatur zum Vergleich zwischen den EC-Materialien verwendet wird (siehe Kapitel 3.6).²¹⁷ Der Einsatz dieses Koeffizienten nimmt eine lineare Abhängigkeit zwischen ΔT_{EC} und ΔE an, die eventuell in reellen System nicht in jedem Temperaturbereich vorliegt. Um den EC-Koeffizienten für die untersuchten Proben zu bestimmen und die Linearität zu überprüfen, wurde es bei verschiedenen Temperaturen und E-Feldern ($\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm) verglichen (siehe Abbildung 5.37). Für die Zusammensetzungen mit $x = 0,32, 0,35$ und $0,37$ zeigt der EC-Koeffizient unterhalb der Curie-Temperatur T_{C} eine Feldunabhängigkeit (linear), während oberhalb von T_{C} eine beträchtliche Nichtlinearität des ECE erkennbar ist. Für die anderen beiden Proben mit $x = 0,40$ und $0,45$ wird das nicht-lineare Verhalten sogar in der FE-tetragonalen Phase deutlich, wobei in der PE-Phase die Nichtlinearität nicht stark ausgeprägt ist.

In Abbildung 5.38 werden die direkt gemessenen EC-Temperaturänderungen mit den indirekt abgeschätzten Werten im BZT-BCT System verglichen. Die indirekten EC-Temperaturänderungen wurden anhand der $P(T)$ – Kurven (Abbildung 5.36) und Gleichung (4.4) ermittelt. Es ist bei allen Proben ersichtlich, dass das Temperaturprofil und Größe der EC-Temperaturänderungen sich in beiden Messmethoden unterscheiden. Die indirekt abgeschätzten EC-Werte sind generell kleiner als die direkt gemessenen. Ein Ausnahmefall gibt es in den Zusammensetzungen mit $x = 0,32$ und $0,40$, wo die indirekten Messungen zum größeren Effekt in der PE-Phase führen.

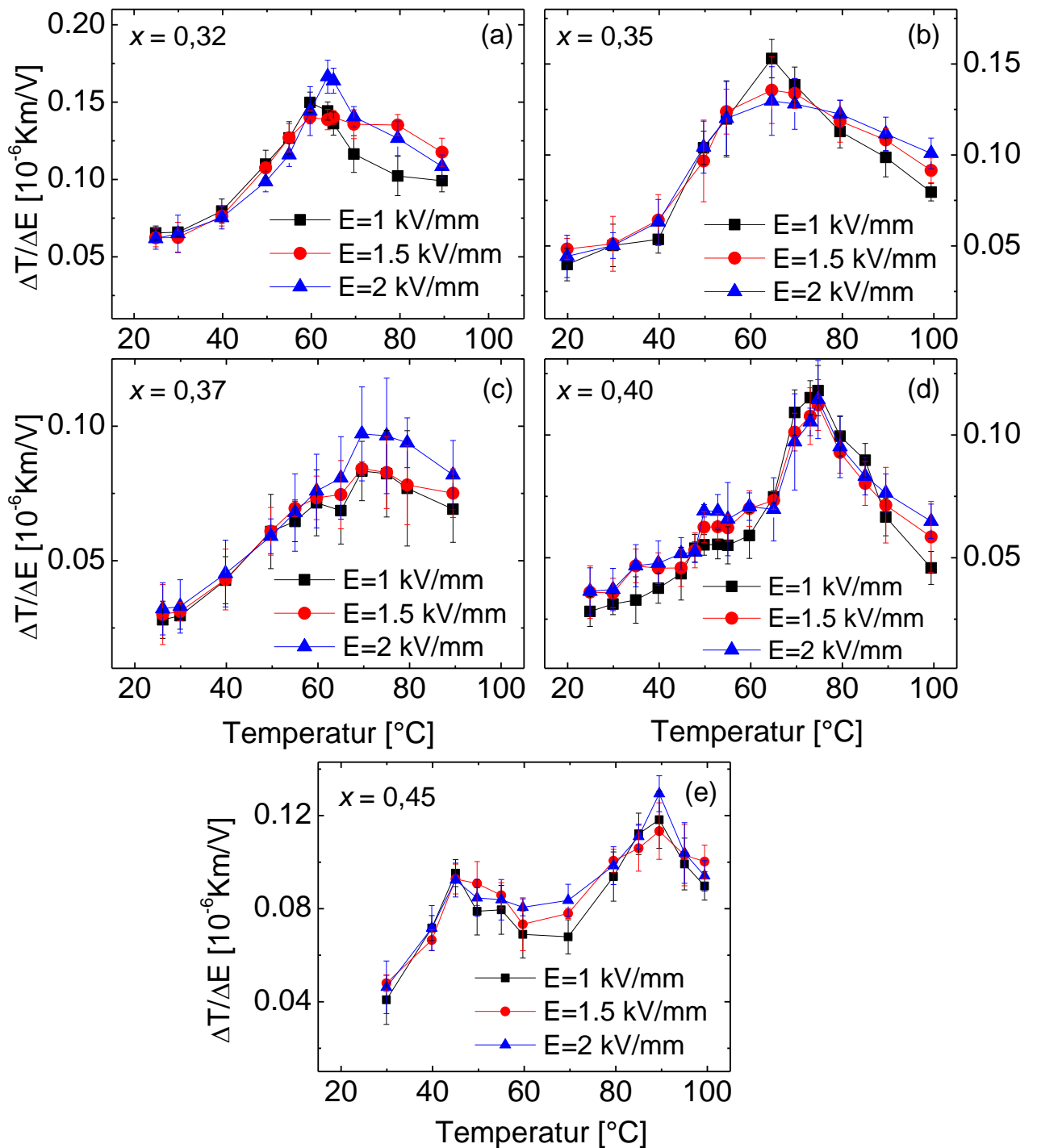


Abbildung 5.37 EC-Koeffizient als Funktion der Temperatur für verschiedene E-Felder der (1-x)BZT-xBCT Bulk-Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) 0,35, (c) 0,37, (d) 0,40 und (e) 0,45 (nach Ref. 104).

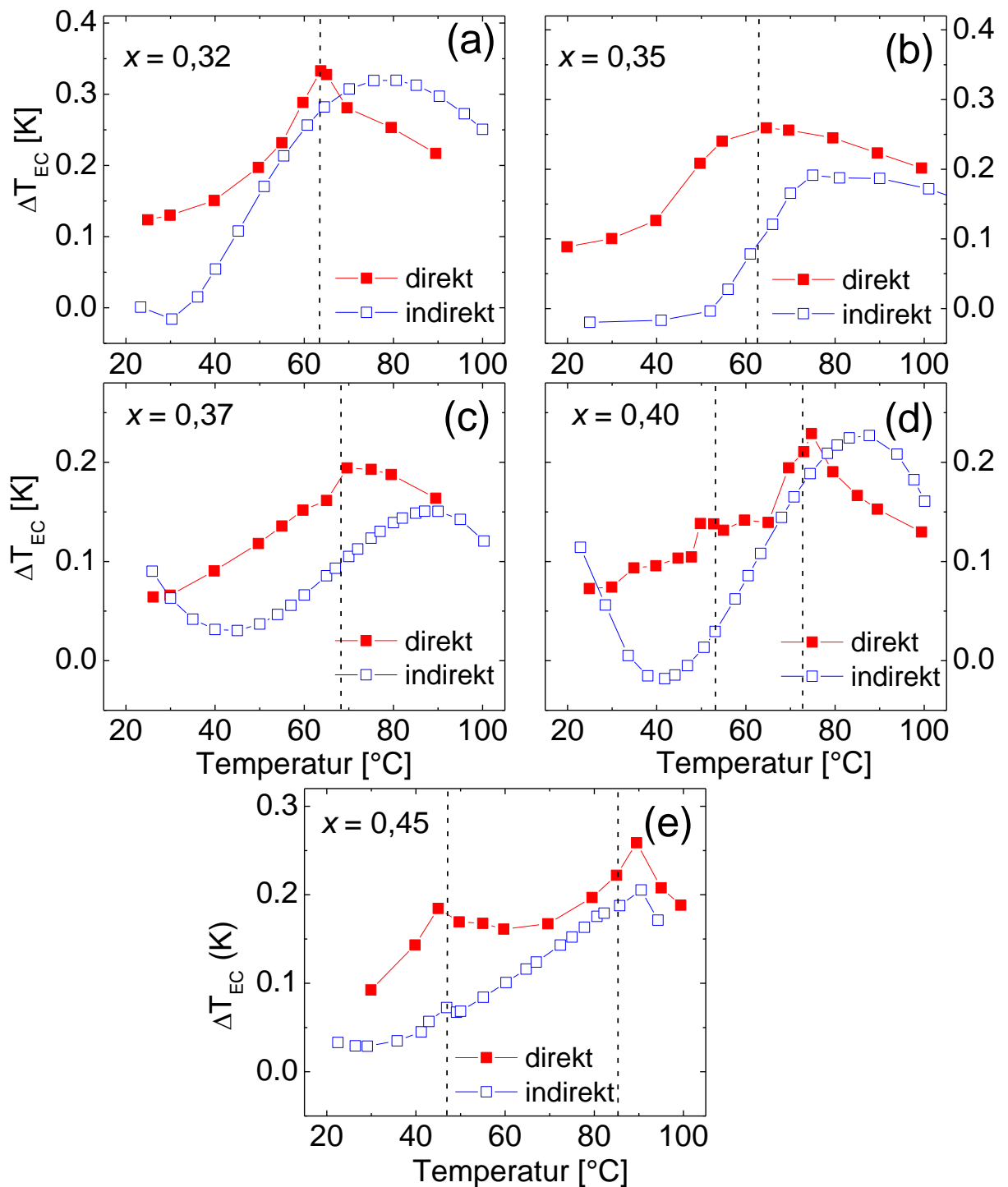


Abbildung 5.38 Vergleich zwischen den direkt gemessenen (rote Symbole) und indirekt abgeschätzten (blaue Symbole) ECE bei angelegtem E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm für die $(1-x)$ BZT- x BCT Bulk-Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ (nach Ref. 104). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Phasenübergangstemperaturen in der jeweiligen Probe.

Der Unterschied zwischen der direkten und indirekten Messmethode im BZT-BCT System ist in der FE-Phase deutlich erkennbar. Zudem wurden bei fast allen Zusammensetzungen die Maxima der EC-Temperaturänderungen, die indirekt abgeschätzt wurden, bei wesentlich höheren Temperaturen ermittelt als die Curie-Temperatur T_C . (Die Phasenübergangstemperaturen der jeweiligen Proben wurden in Abbildung 5.38 als gestrichelte Linien eingezeichnet.) Nur bei der Probe mit $x = 0,45$ wurden die EC-Maxima der direkten und indirekten Messmethode nahezu bei gleicher Temperatur festgestellt. Des Weiteren wurden im bestimmten Temperaturintervall für die Proben mit $x = 0,32$, $0,35$ und $0,40$ negative EC-Werte mit der indirekten Messmethode beobachtet, wohingegen mit der direkten Messmethode ausschließlich positive EC-Werte gemessen wurden.

Die EC-Untersuchung im BZT-BCT System haben anhand der Ergebnisse zusammenfassend folgende drei Merkmale aufgezeigt, die anschließend einzeln diskutiert werden:

1. Mit der direkten Messmethode wurden EC-Maxima nicht nur in der Nähe der Curie-Temperatur, sondern auch bei den FE-FE Phasenübergängen festgestellt.
2. Es wurde eine deutliche Unstimmigkeit zwischen der direkten und indirekten Messmethode beobachtet, welches sowohl bei der Größe des ECE als auch beim Temperaturprofil erkennbar war.
3. Die Linearität des EC-Koeffizienten $\Delta T_{EC}/\Delta E$ kann nicht im gesamten Temperaturbereich sichergestellt werden.

Zum Punkt 1:

Das Maximum des ECE, das unmittelbar oberhalb der Curie-Temperatur ermittelt wird, ist eine typische Eigenschaft von FE-Materialien. Die Anomalie des ECE beim Phasenübergang zwischen zwei FE-Phasen („interferroelektrischer“ bzw. FE-FE Phasenübergang) wurde jedoch in der Literatur selten berichtet. Bisher wurden die interferroelektrischen EC-Anomalien in PMN-PT^{91,223,302} und PZN-PT Einkristallen²⁷⁶, in NBT-KBT Keramiken¹¹⁹ experimentell gemessen und in BST-Materialien²⁷⁴ theoretisch prognostiziert. Diese Anomalie kann auf die noch größere strukturmäßige (Polarisation) Unordnung zurückgeführt werden, die an den interferroelektrischen Phasenübergängen auftritt.²⁷⁴ Die Größe des Effekts hängt von der Orientierung des Kristalls (z.B. spontane Polarisation) zur Richtung des angelegten E-Felds ab.²⁷⁶ Hierzu wurde im Kapitel 5.2.3 bereits die Anisotropie des ECE diskutiert, wo in einigen Fällen in Abhängigkeit der Orientierungen sogar negative Effekte gemessen wurden.^{119,223,274,278} In diesem Fall gab es wie bei der polykristallinen BTO-Keramik Probe (vgl. Abbildung 5.19) nur positive Werte beim O-T (FE-FE) Phasenübergang, welches wiederum bestätigt, dass die Anisotropie bei polykristallinen Proben mit willkürlichen Kornorientierungen nicht relevant ist.

Zum Punkt 2:

Die indirekte Messmethode, die auf den Maxwell-Gleichungen beruht (Gleichungen (4.3) und (4.4)), wird oftmals zur Bestimmung des ECE eingesetzt.^{107,111,293,301} In dieser Arbeit wurde jedoch festgestellt, dass die indirekten abgeschätzten Werte mit direkten EC-Messergebnissen nicht übereinstimmen (siehe Abbildung 5.38). Im Hinblick auf den Vergleich zwischen der direkten und indirekten Messmethode sind widersprüchliche Studien zu finden.^{165,217} So haben Le Goupil et al. im [001]_c-orientierten PMN-30PT Einkristall eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Ansätzen festgestellt,²²³ wohingegen die selbe Gruppe in NBT-KBT Keramik-Probe eine große Diskrepanz zwischen der direkten und indirekten Messmethode erhielt.¹¹⁹ Wie auch hier berichtet wurde (Abbildung 5.38), haben die Autoren mit der indirekten Abschätzung kleinere EC-Werte berechnet. Die Diskrepanz ist in der FE-Phase bei niedrigeren Temperaturen am größten und wird mit der Annäherung an T_C immer kleiner. Le Goupil et al. haben diese Differenz auf die nicht komplette Polarisations sättigung des Systems während den P(E)-Messungen zurückgeführt. In solch einem Fall kann nämlich das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht werden, welches als Voraussetzung zur Verwendung der Maxwell-Gleichungen sichergestellt werden muss. Ähnliches gilt auch hier in diesem Fall für das BZT-BCT System. Außerdem müssen die unterschiedlichen Polarisationsumschalt-Dynamiken zwischen der direkten und indirekten EC-Messmethoden berücksichtigt werden. Zhukov et al. haben festgestellt, dass die Polarisationsumschaltung im BZT-BCT System sehr stark vom E-Feld, der Pulsdauer und der Messtemperatur abhängig ist.³⁰³ Hier wurde der direkte ECE mit einer vergleichbar langen DC-Pulsdauer (100 s) gemessen, während die P(E)-Messungen für die indirekte Messmethode mit AC-Feld und mit relativ hoher Frequenz ($f = 100$ Hz) durchgeführt wurden. Dementsprechend ist die Zeitskala der Polarisationsumschaltung unterschiedlich, was im Falle der P(E)-Messungen zu einer nicht-komplett gepolten Probe führen kann. Bei der Annäherung an die Curie-Temperatur wird die Koerzitiv-Feldstärke kleiner, sodass das Polen der Probe erleichtert wird und somit die Polarisation bei einem bestimmten E-Feld effektiv zunimmt. Mit dem Einsatz der indirekten EC-Methode (siehe Gleichung (4.4)) sollte dies zu einem negativen ECE führen. Nichtsdestotrotz wurden mit der direkten Messmethode nur positive Effekte gemessen. Dies ist wiederum ein Indiz dafür, dass die indirekte EC-Messmethode, wo kein thermodynamisches Gleichgewicht sichergestellt ist, fehlerhafte Ergebnisse liefern kann.¹¹⁹ Es ist ebenfalls möglich, dass bei den DSC-Messungen die relativ schnelle Feldrate (≈ 50 kV/ms) zu Abweichungen in der isothermen Bedingung führen kann, welches zudem die Diskrepanz zu den Ergebnissen der indirekten Messmethode erhöht.

Hier wurde außerdem die spezifische Wärmekapazität c_p nur temperaturabhängig mit der DSC gemessen. Weiterhin wurde bei der Bestimmung mit der direkten Messmethode angenommen, dass c_p feldunabhängig ist. Jedoch haben Novak et al. in Ihrer Studie

zeigt, dass die spezifische Wärmekapazität doch als Funktion des E-Felds betrachtet werden muss.¹⁹⁸ Insbesondere wurden in der Nähe des PE-FE Phasenübergangs deutliche Abhängigkeiten festgestellt, sodass im Allgemeinen alle Berechnungen und Abschätzungen des ECE in einem Materialsystem mit feldabhängigen c_p -Werten korrigiert werden müssten.

Zum Punkt 3:

Im Hinblick auf den EC-Koeffizienten ($\Delta T_{EC}/\Delta E$) wurde zwischen der EC-Temperaturänderung und angelegtem E-Feld keine lineare Abhängigkeit festgestellt, obwohl das maximal angelegte E-Feld von 2 kV/mm im Vergleich zu den E-Feldern, die bei Dünnschichten typischerweise angelegt werden, deutlich kleiner ist (siehe Abbildung 5.37). Interessanterweise wurde die Nichtlinearität nicht im gesamten untersuchten Temperaturintervall festgestellt, sondern nur in gewissen Bereichen, wo das System sich in einer bestimmten Phase befindet. Das nichtlineare Verhalten kann somit auf bestimmte spezifische Mechanismen zurückgeführt werden. Für die Proben mit $x = 0,40$ und $0,45$ wird in der tetragonalen Phase mit Erhöhen des E-Felds die Zunahme des EC-Koeffizienten erkennbar. Ein nichtlinearer ECE im FE-Zustand wurde in einer anderen Arbeit auch in PMN-PT Einkristallen festgestellt, was mit dem feldinduzierten Übergang zwischen FE-Phasen mit unterschiedlichen Symmetrien begründet wurde.⁹¹ Dies ist hier jedoch nicht der Fall, da bisher im BZT-BCT System kein induzierter Übergang für die tetragonale Phase beobachtet wurde. Es wird nahegelegt, dass in diesem Fall die Nichtlinearität des ECE auf zunehmende Dichte der Domänen und Domänenwänden zurückgeführt werden kann.³⁰⁴ Domänenwände können, wie bereits bekannt, zum nichtlinearen Verhalten mit ähnlicher Eigenschaft führen, wie z.B. in der dielektrischen Permittivität bzw. piezoelektrischem Koeffizienten, welches hauptsächlich aufgrund des „Pinn“-Effekts der Domänenwände vorkommt. Das Pinnen kann nur mit einem ausreichend hohen E-Feld überwunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwar E-Felder angelegt, die oberhalb der Koerzitiv-Feldstärke liegen, aber offensichtlich nicht groß genug waren, um das komplette Polen des Systems durchzuführen. Somit können aufgrund der reversiblen bzw. irreversiblen Umschaltprozesse im Rayleighgebiet die verbleibenden (nicht gepolten) Domänen für die Nichtlinearität verantwortlich sein. Außerdem wurde in einer anderen Studie darüber berichtet, dass der Übergang zwischen FE-Phasen mit unterschiedlichen Symmetrien zur Entstehung von neuen Domänen und Domänenwänden führen kann. Es wird vermutet, dass dieser Effekt auch bei dem O-T Phasenübergang im BZT-BCT System auftritt. Die zunehmende Dichte der Domänenwände sollte also eine starke Nichtlinearität hervorrufen, die im BZT-BCT System ermittelt wurde.

In den Zusammensetzungen mit $x \leq 0,37$ zeigt die EC-Response in der FE-rhomboedrischen Phase einen linearen Verlauf, wohingegen oberhalb von der Curie-Temperatur deutliche Nichtlinearität festgestellt wurde. Da in diesem Temperaturbereich keine ferroelektrischen Domänen zu erwarten sind, müsste die Ursache für die Nichtlinearität mit anderen Mechanismen zusammenhängen. Zuerst kann festgehalten werden, dass der ECE in der PE-Phase eine quadratische Feld-Abhängigkeit aufzeigt, sodass es nichtlinear ist.³⁰⁵ Jedoch zeigten die BZT-BCT Proben mit $x = 0,40$ und $0,45$ oberhalb von T_C lediglich eine schwache Nichtlinearität auf. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Nichtlinearität in Kompositionen mit $x \leq 0,37$ auf das Relaxor-Verhalten zurückzuführen ist. Denn eine nichtlineare EC-Response ist eine typische Eigenschaft für Relaxoren, welche mit einem breiten Maximum oberhalb der Phasenübergangstemperatur in Erscheinung tritt und bei höheren Feldern noch ausgeprägter wird.^{133,140,306,307} Shi und Soh vermuten, dass die Erhöhung des ECE oberhalb von T_C mit der zurückgegangenen dielektrischen Durchschlagsfestigkeit und mit der Korrelationslänge der Polarisierung im Relaxor-Zustand zusammenhängt.³⁰⁸ Es wurde in einer anderen Studie bereits gezeigt, dass die BZT-BCT Materialien auch Relaxor-Charakter besitzen.^{112,301} Die Relaxor-Eigenschaften des $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (BZT-20) – Systems entstehen durch die willkürlichen Ersetzungen der ferroelektrisch-aktiven Ti^{4+} Ionen durch die ferroelektrisch-inaktiven Zr^{4+} Ionen, welche die korrelierten *off-center* Verschiebungen der B-Platz Kationen brechen und somit im System keine FE-Ordnung mehr vorliegt.³⁰⁹ Das Erhöhen des BCT-Anteils verringert die Zr^{4+} Konzentration und begünstigt dementsprechend das FE-Verhalten in Zusammensetzungen mit $x > 0,40$, was der Grund dafür sein kann, dass bei diesen Kompositionen die Nichtlinearität oberhalb von T_C nicht erkennbar ist.

5.5 Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ – System

Das Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT) - System besitzt ähnliche ferroelektrische Eigenschaften wie das BSnT-System, das im Kapitel 5.3 erläutert wurde. Es wurde bereits in den 1950-er Jahren im Zusammensetzungsbereich zwischen $0 \leq x \leq 0,30$ erforscht.²⁹⁴ Seitdem wurden zusammensetzungsabhängig vielfältige Untersuchungen wie dielektrische, ferro- und piezoelektrische und Relaxor-Eigenschaften in BZT-Bulk Keramiken, Dünnschichten und Einkristallen durchgeführt.^{56,310-313} Im Hinblick auf technologische Anwendungen ist das BZT aufgrund der aussichtsreichen piezoelektrischen ($d_{33} \approx 500$ pC/N im Einkristall)³¹² und elektrostriktiven Eigenschaften ein sehr interessantes Materialsystem.³¹⁰ Die Substitution des Ti⁴⁺ Ions durch das Zr⁴⁺ Ion im BaTiO₃-System führt dazu, dass die beiden FE-FE Phasenübergänge des BTO (O-R und T-O) sich zu höheren Temperaturen verschieben, wohingegen der PE-FE (C-T) Phasenübergang bei niedrigeren Temperaturen beobachtet wird. Folglich zeigt das BZT-System mit $x \approx 0,15$, ähnlich wie beim BSnT-System (siehe Abbildung 5.27), einen Quasi-Quadrupel Punkt (QP) in der Nähe der Raumtemperatur. Beim weiteren Erhöhen der Zr-Konzentration kann mit der Senkung der Phasenübergangstemperatur eine diffuse dielektrische Anomalie beobachtet werden. Somit zeigt das BZT-System bei Zusammensetzungen mit $x \geq 0,20$ typisches Relaxor-Verhalten. Noch höhere Zr-Konzentrationen ab $x \geq 0,75$ führen zu polaren Clustern im System.⁵⁶ Das Phasendiagramm des BZT-Systems zwischen $0 \leq x \leq 0,25$ wird in Abbildung 5.39 dargestellt.³¹⁴

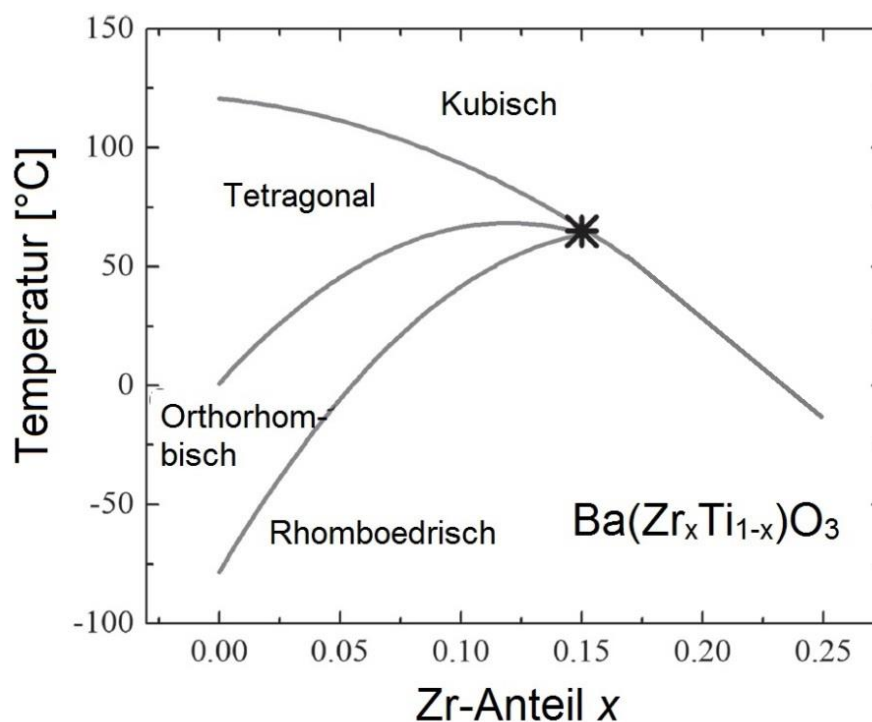


Abbildung 5.39 Phasendiagramm des Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT) - Systems zwischen $0 \leq x \leq 0,25$ (nach Ref. 314)

So detailliert das BZT-System auch erforscht wurde, sind die Erkenntnisse zu EC-Charakteristika in diesem System eher rar. In der Literatur können, soweit bekannt, lediglich zwei Studien gefunden werden, worin der ECE im BZT-System untersucht wurde. Qian et al. haben in einer Keramikprobe mit $x = 0,20$ (BZT-20) eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 4,5$ K (bei $T = 39$ °C mit sehr hohem $\Delta E = 14,5$ kV/mm und $\Delta T_{EC}/\Delta E = 0,31 \cdot 10^{-6}$ Km/V) direkt mit einem Wärmeflussensor gemessen.¹⁴⁷ Für die BZT-15 Probe ($x = 0,15$) wurde in derselben Arbeit eine EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC} = 4,2$ K (bei $T = 69$ °C mit sehr hohem $\Delta E = 15$ kV/mm und $\Delta T_{EC}/\Delta E = 0,28 \cdot 10^{-6}$ Km/V) ermittelt. Ye et al. haben stattdessen den ECE in BZT-20 Dickfilmen untersucht und erzielten mit der DSC-Messung ein ΔT_{EC} von 4,9 K mit einem ebenfalls hohen E-Feld von $\Delta E = 9,7$ kV/mm ($\Delta T_{EC}/\Delta E = 0,51 \cdot 10^{-6}$ Km/V). In beiden Studien wurden breite EC-Peaks im BZT-System beobachtet.¹⁴⁶

Hier wurde der ECE in zwei unterschiedlichen BZT-Zusammensetzungen ($x = 0,12$ (BZT-12) und $x = 0,20$ (BZT-20)) charakterisiert. Dabei wurden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten direkten EC-Messmethoden (DSC und quasi-adiabatisches Kalorimeter) eingesetzt und die Ergebnisse mit der indirekten Messmethode gegeneinander verglichen. Zusätzlich wurde ein externes EC-Messgerät hinzugezogen, worin der ECE mit einer IR-Kamera gemessen werden kann.^{239,315} Damit sollte einerseits die Zuverlässigkeit der Messmethoden überprüft und andererseits der ECE in BZT-Systemen erforscht werden.

Die BZT-Keramikproben wurden mit der Festkörperreaktionsmethode synthetisiert. Die Rohmaterialien $BaCO_3$ (*Solvay*), ZrO_2 (*Saint-Gobain*) und TiO_2 (*Tronox TR-HP2*) wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und mit einer Planeten-Kugelmühle (*Fritsch, Pulverisette 5*) mit 200 rpm (Umdrehung pro Minute) für 6 Stunden im Wasser gemahlen. Anschließend wurde das Pulver getrocknet, gesiebt und in einem Alumina-Tiegel bei 1200 °C für 2 Stunden kalziniert, um die Perowskit-Struktur des Pulvers zu erhalten. Danach wurde das kalzinierte Pulver in Scheibenform (ca. 10 mm Durchmesser) gepresst und anschließend bei 1325 °C für 4 Stunden mit einer Heizrate von 5 K/min gesintert.¹¹³ Schließlich wurden die Proben auf eine Dicke von ca. 0,5 mm fein geschliffen und mit 100 nm Pt/Pd (80/20) Elektroden beidseitig gesputtert, um die gewünschten Messungen durchzuführen.

5.5.1 Dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften

Abbildung 5.40 zeigt die temperaturabhängige relative Permittivität der BZT-12 und BZT-20 Keramik-Proben im Vergleich mit der reinen BTO Keramik-Probe (gemessen bei $f = 1$ kHz). Mit Erhöhung der Zr-Konzentration verschiebt sich, wie erwartet, der PE-FE Phasenübergang, welches dem Maximum der dielektrischen Permittivität entspricht, zu niedrigeren Temperaturen. Die Curie-Temperaturen liegen jeweils bei $T_C = 77$ °C für die BZT-12 Probe und bei $T_C = 28$ °C für die BZT-20 Probe. Die maximalen Werte für die dielektrische Permittivität der beiden dotierten Materialsysteme sind im Vergleich mit der reinen BTO-Keramikprobe nahezu doppelt so groß. Des Weiteren sind die $\epsilon(T)$ - Peaks der dotierten Proben wesentlich breiter als der Peak des BTO Systems beim PE-FE Phasenübergang. Dieses Verhalten wird als diffuser Phasenübergang bezeichnet und wird bei Materialsystemen beobachtet, die zwischen kanonischem FE- und Relaxor-Charakter liegen.³⁰⁹ Da die Phasenübergangstemperaturen der BZT-12 Probe sehr nah beieinander liegen, wurde im Gegensatz zum Phasendiagramm (Abbildung 5.39) ebenfalls ein einzelner breiter Peak gemessen.

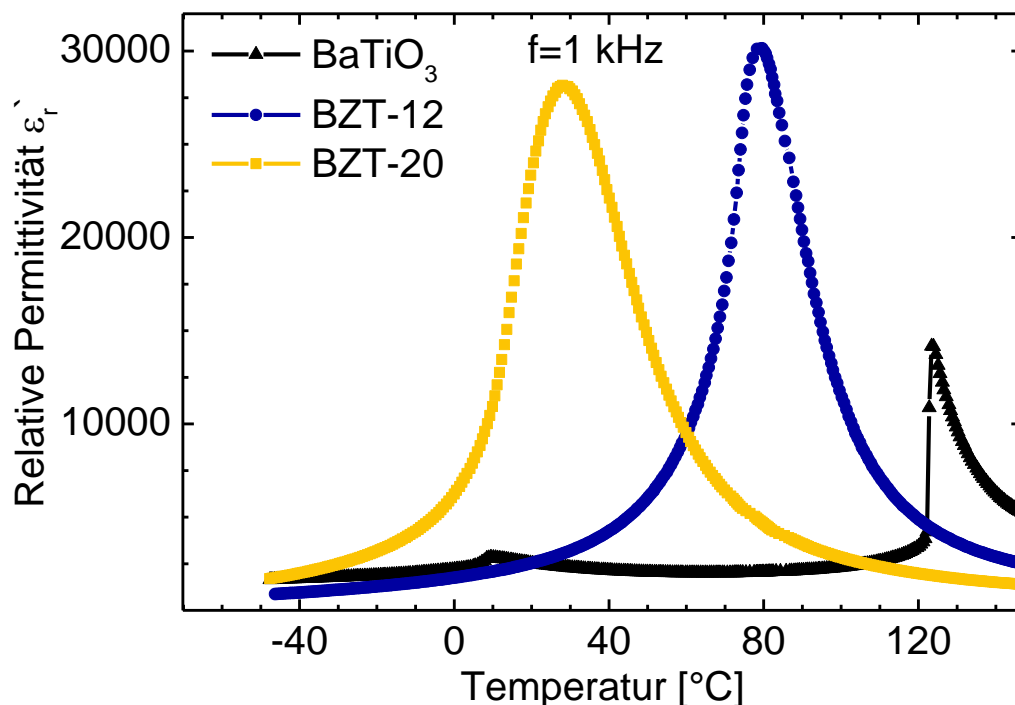


Abbildung 5.40 Temperaturabhängigkeiten der relativen Permittivität ϵ_r' der Ba(Zr_{0.12}Ti_{0.88})O₃ (BZT-12), Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ (BZT-20) und BTO Bulk-Keramik Proben bei $f = 1$ kHz. (nach Ref. 113)

Die P(E)-Hysteresekurven für die BZT-12 und BZT-20 Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen mit der Sawyer-Tower-Schaltung (siehe Kapitel 4.2) gemessen und werden in Abbildungen 5.41 (a) und (b) dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Hysteresen oberhalb des FE-PE Phasenübergangs nicht verschwinden. Schmale Hystereseschleifen können bei $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ für die BZT-12 Probe (ca. 40 K oberhalb des FE-PE Phasenübergangs) und bei $T = 93 \text{ }^\circ\text{C}$ für die BZT-20 Probe (ca. 65 K oberhalb des FE-PE Phasenübergangs) betrachtet werden. Die Insets der Abbildungen 5.41 (a) und (b) zeigen die temperaturabhängigen Polarisationswerte $P(T)$ bei verschiedenen E-Feldern, die von den gemessenen P(E)-Hysteresekurven entnommen wurden. Diese werden später zur Berechnung des ECE mit der indirekten Messmethode verwendet (Gleichungen (4.3) und (4.4)).

Für beide Proben zeigt die remanente Polarisation eine starke Abnahme in der Nähe des PE-FE Übergangs, die anschließend bei höheren Temperaturen allmählich abnimmt. Oberhalb von T_C ist die Polarisation bei beiden Proben ungleich Null, was typischerweise bei Materialsystemen mit Relaxor-Charakter vorkommt. Bei höheren E-Feldern ist bei der Curie-Temperatur die Anomalie der P(T)-Kurve, im Gegensatz zu typischen Phasenübergängen erster bzw. zweiter Ordnung (Kapitel 2.2), nicht mehr deutlich erkennbar und nimmt in Richtung höherer Temperatur schrittweise ab.

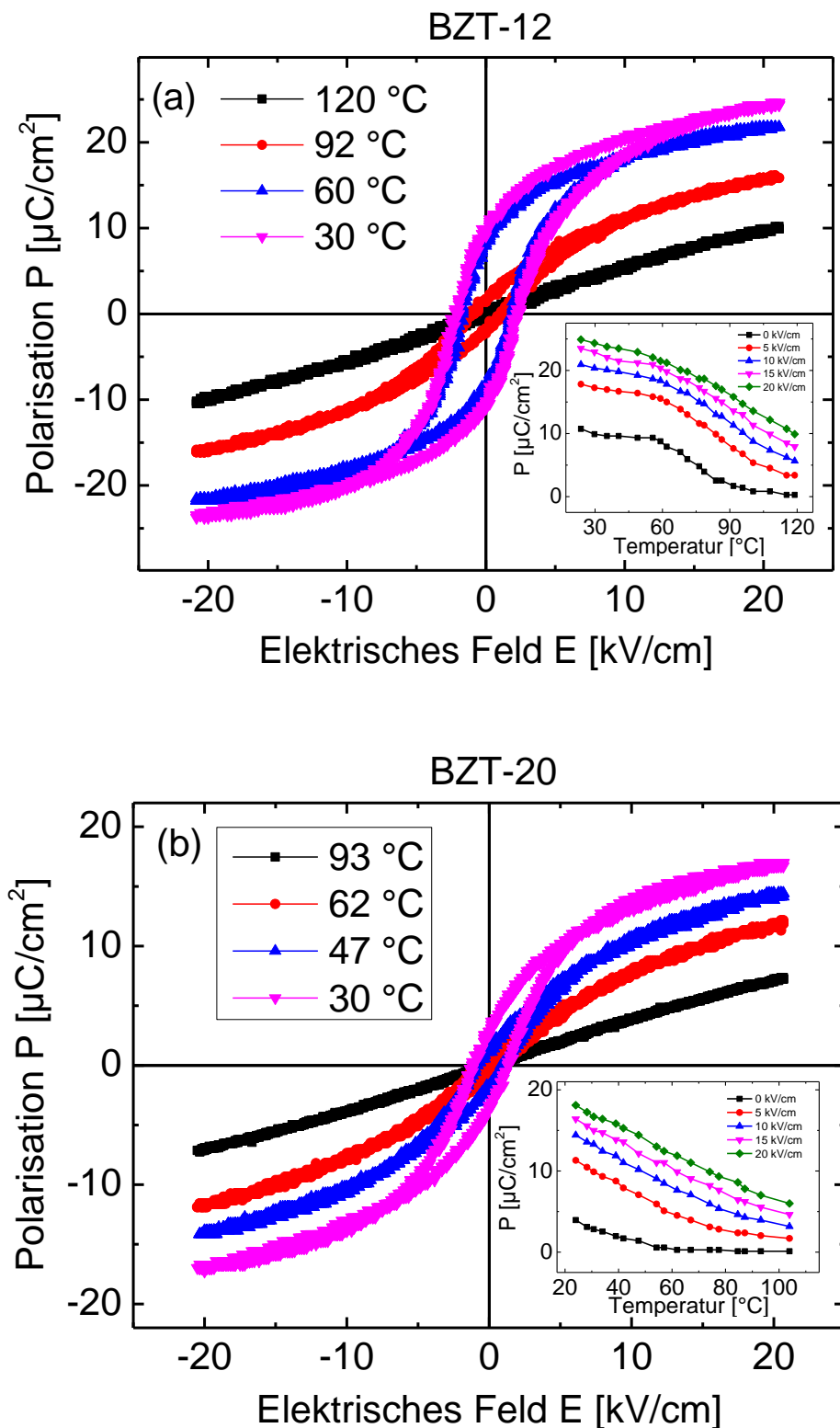


Abbildung 5.41 P(E)-Hysteresekurven der (a) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) und (b) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) Systeme in Abhängigkeit der Temperatur (gemessen beim Aufheizen und bei $f = 100 \text{ Hz}$). Inset: P(T)-Kurve bei verschiedenen E-Feldern. (nach Ref. 113)

5.5.2 Messung der spezifischen Wärmekapazität

In Abbildung 5.42 werden die Messergebnisse der spezifischen Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur für die BZT-12 und BZT-20 Proben gezeigt. Die Messungen wurden mit der DSC beim Aufheizvorgang von $T = 0\text{ °C}$ bis 215 °C im feldfreien Zustand ($E = 0$) durchgeführt. Für beide Systeme wurden nahezu ähnliche c_p -Werte festgestellt. Für $T = 0\text{ °C}$ beträgt die spezifische Wärmekapazität für beiden Proben $c_p = 0,387\text{ J/gK}$. Beim Erhöhen der Temperatur gehen beide Systeme von der FE-Phase in die PE-Phase über, was bei der c_p -Messung jeweils mit einer Anomalie verdeutlicht wird. Die Anomalie für die BZT-12 Probe liegt bei $T = 27\text{ °C}$ und für die BZT-20 Probe bei $T = 77\text{ °C}$. Diese Werte stimmen mit den Curie-Temperaturen der Systeme, die mit dielektrischer Messung ermittelt wurde (Abbildung 5.40), sehr gut überein. Schließlich erhält man für beide Proben bei $T = 215\text{ °C}$ mit $c_p \approx 0,44\text{ J/gK}$ wiederum ähnliche Werte.

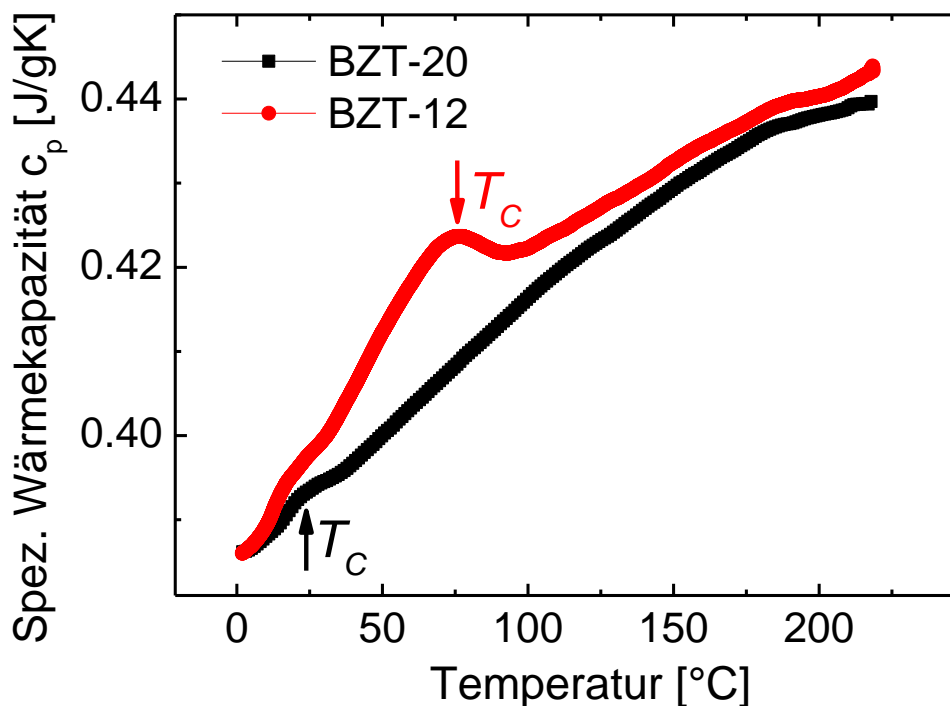


Abbildung 5.42 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) und $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) Systeme (gemessen beim Aufheizen) (nach Ref. 113).

5.5.3 Direkte EC-Messungen im BZT-System

Abbildungen 5.43 (a) und (b) zeigen die EC-Temperaturänderungen für die BZT-12 und BZT-20 Proben in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen E-Feldern ($\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm), die hier mit der DSC gemessen wurden (Details der Messprozedur siehe Kapitel 4.3.2.2). Alle Abhängigkeiten weisen EC-Maxima auf, die unmittelbar oberhalb der entsprechenden Phasenübergangstemperaturen liegen. Bei höheren Temperaturen nehmen die EC-Werte wiederum gleichmäßig ab. Die maximale EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{EC-max} = 0,54$ K wurde bei $T = 80$ °C für die BZT-12 Probe mit einem angelegten E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm ermittelt. Die höchste EC-Temperaturänderung für die BZT-20 Probe wurde unter denselben Bedingungen bei $T = 33$ °C mit $\Delta T_{EC} = 0,34$ K gemessen. Wie im Kapitel 5.4.3 ausführlich beschrieben wurde, wird zum Vergleich von EC-Materialien oftmals der EC-Koeffizient $\Delta T_{EC}/\Delta E$ verwendet. Dieser muss allerdings mit Vorsicht eingesetzt werden, da er in bestimmten Temperaturbereichen eine Nichtlinearität aufweist (siehe Abbildung 5.37). Hier liefert die BZT-12 Probe einen maximalen EC-Koeffizienten von $\Delta T_{EC-max}/\Delta E = 0,27 \cdot 10^{-6}$ Km/V, der mit anderen bleifreien FE-Materialien vergleichbar ist.^{112,147} Im Gegensatz zum reinen BTO-System, wo nahe beim PE-FE Phasenübergang ein scharfer EC-Peak festgestellt wurde (Abbildung 5.19),¹⁹⁸ wurde hier bei beiden Proben ein beträchtlicher ECE in einem breiten Temperaturbereich oberhalb von T_C erzielt.

Darüber hinaus wurde bei der BZT-20 Probe ein ECE mit doppeltem Peak festgestellt. Die Position des Niedrig-Temperatur-Peaks ändert sich nicht mit Erhöhen des E-Felds, wohingegen der EC-Peak, der bei höherer Temperatur erscheint, mit höherem E-Feld größer und breiter wird. Ein ähnliches Verhalten wurde im PMN-8PT MLC Relaxor System festgestellt (siehe Kapitel 5.1.5), welches auf die PNR's zurückgeführt wurde, die im PE-Zustand als polare Bereiche (Nanometer-Skala) in einer nichtpolaren Umgebung Ihre Existenz zeigen (für Details zu PNR's siehe Kapitel 2.2.4).¹⁹ Demnach trägt die Ausrichtung der PNR's mit der Vergrößerung des E-Felds zum ECE im System bei. Es ist bekannt, dass das BZT-20 System Relaxor-Charakter besitzt und PNR's in der PE-Phase aufweist,³⁰⁹ die eine remanente Polarisierung ($\neq 0$) oberhalb von T_C verursachen können. Zudem ist es nicht ausgeschlossen, dass die Ausdehnung des Phasenübergangs mit lokalen Fluktuationen im Materialsystem zusammenhängt.²⁹

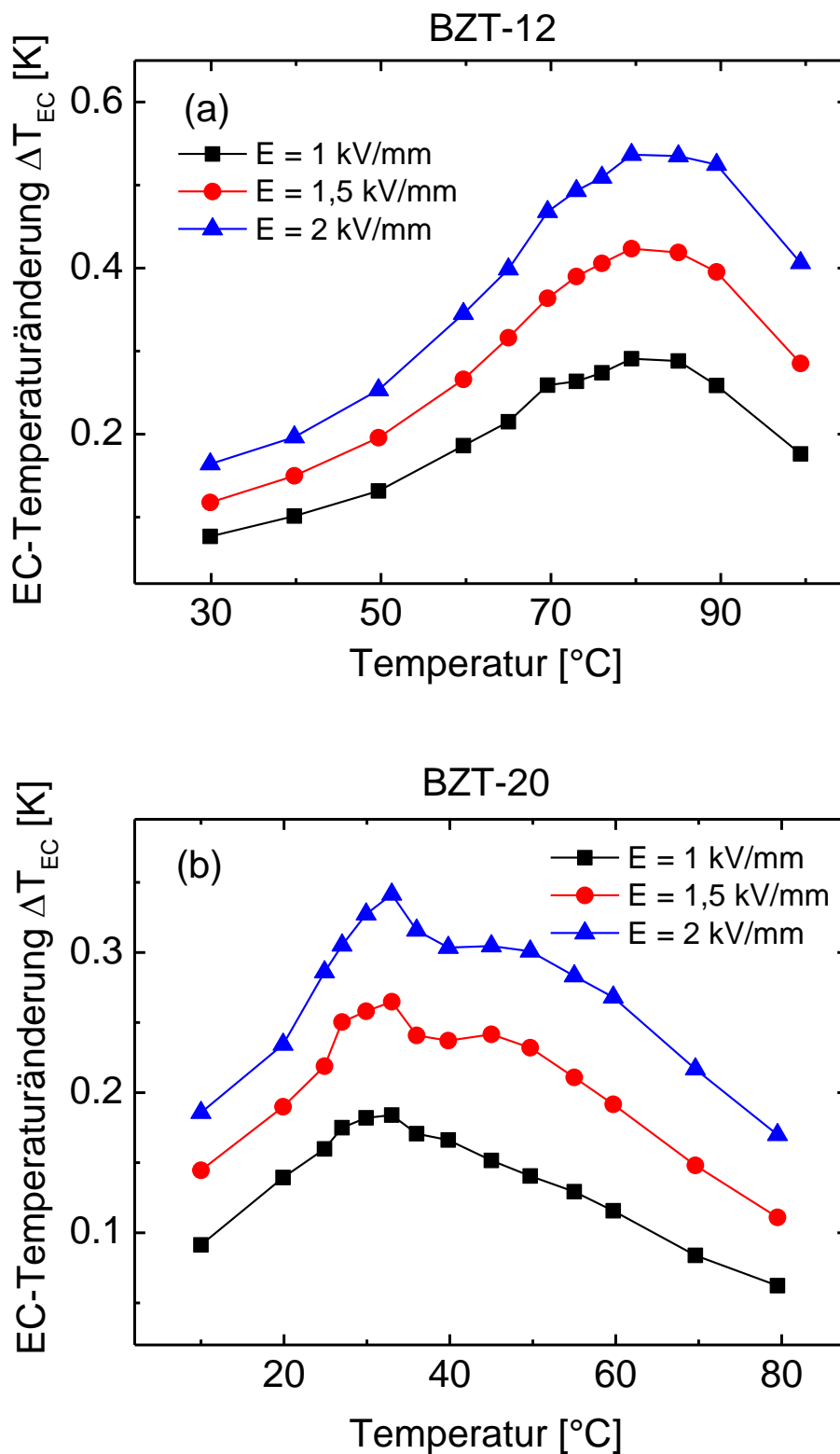


Abbildung 5.43 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der (a) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) und (b) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) Proben in Abhängigkeit der Temperatur und der E-Felder $\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm. (nach Ref. 113)

5.5.4 Vergleich der direkten EC-Messmethoden

Um die Zuverlässigkeit der hier entwickelten EC-Messgeräte zu überprüfen, wurde der ECE in denselben BZT-12 und BZT-20 Proben mit unterschiedlichen Messmethoden untersucht und gegenübergestellt. Die Ergebnisse des Vergleichs werden in Abbildungen 5.44 (a) (BZT-12) und (b) (BZT-20) dargestellt. Neben den Untersuchungen mit der DSC, quasi-adiabatischem Kalorimeter und indirekter Messmethode wurden die BZT-12 und BZT-20 Proben durch eine Infrarot-(IR) Kamera auch mit einem externen direkten EC-Messgerät gemessen. Im Gegensatz zu den hier entwickelten EC-Messgeräten können mithilfe einer IR-Kamera kontaktlos via IR-Strahlungen die EC-Temperaturänderungen eines FE-Materials aufgenommen werden. Somit besteht mit der IR-Kamera die Möglichkeit die EC-Messergebnisse mit einer ganz anderen EC-Messtechnologie zu vergleichen. Die IR-Kamera Messungen wurden von E. Defay et al. in Luxemburg durchgeführt (*Luxembourg Institute of Science and Technology*). Für die IR-Messungen wurde eine *FLIR X6580SC* IR-Kamera eingesetzt, die eine thermische Messgenauigkeit von 20 mK und eine räumliche Auflösung von 6,5 μm besitzt. Die Bildfrequenz der IR-Kamera mit $f = 100$ Hz ist empfindlich genug, um thermische Änderungen des Systems aufnehmen zu können. Die Details der EC-Messung mit der IR-Kamera wurde anderweitig veröffentlicht.²³⁹

In Abbildungen 5.44 (a) und (b) ist auf den ersten Blick erkennbar, dass bei beiden Proben die indirekt kalkulierten Werte zur Unterschätzung des ECE führen. Die Gründe dafür wurden bereits im Kapitel 4.2.1 ausgiebig diskutiert. Für das BZT-20 System werden die Konsequenzen des Relaxor-Charakters hier nochmal hervorgehoben. Denn die ungeordneten PNR's im Relaxor werden mit dem Anlegen eines E-Felds ausgerichtet, die somit einen zusätzlichen extrinsischen Beitrag zur EC-Entropieänderung und folglich zur EC-Temperaturänderung leisten. Dieses Phänomen wird allerdings in Maxwell Relationen, worauf die indirekte EC-Messmethode beruht, nicht berücksichtigt.²²⁴ Die indirekte EC-Messmethode kann also lediglich den groben Verlauf des ECE im Materialsystem abschätzen.

Zur genauen EC-Bestimmung werden also direkte Messmethoden benötigt. Beim Vergleich der direkten Messmethoden (DSC, AC und IR) wird ersichtlich, dass für das BZT-12 System alle Methoden bis auf kleine Differenzen sehr gut miteinander übereinstimmen. Diese Korrelation aller Messmethoden kommt jedoch sehr überraschend. Denn die spezifischen Wärmekapazitäten der untersuchten Materialsysteme wurden, wie im Kapitel 5.5.2 beschrieben, temperaturabhängig gemessen, jedoch nicht feldabhängig. Es wurde allerdings die Feldabhängigkeit des c_p im FE-System gezeigt¹⁹⁸, welches für die Bestimmung der EC-Temperaturänderung mit der DSC-Methode berücksichtigt werden müsste. Offensichtlich weist die spezifische Wärmekapazität mit einem moderaten E-Feld von $E = 1$ kV/mm in der BZT-12 Probe keine deutliche Feldabhängigkeit auf, sodass in diesem Beispiel die DSC-Messdaten mit den anderen direkten EC-

Messmethoden sehr gut korrelieren. Nichtsdestotrotz wäre es hilfreich die c_p -Werte in FE und Relaxor-Materialien auch für kleine E-Felder experimentell zu untersuchen.

Bei der BZT-20 Probe sind hingegen einige größere Diskrepanzen zwischen direkten EC-Messmethoden zu erkennen. Oberhalb von T_C sind die Werte der direkten und indirekten Messmethoden in gutem Einklang. Lediglich im Bereich der PE-FE Phasenübergangstemperatur sind Differenzen ersichtlich. Dies kann hauptsächlich mit der Historie der untersuchten Probe zusammenhängen. Denn, wie oben bereits beschrieben, besitzt die BZT-20 Probe einen Relaxor-Charakter, dementsprechend auch einen diffusen Phasenübergang. Dies würde bedeuten, dass, je nachdem bei welcher Temperatur die EC-Messung gestartet wird, die Probe sich anfangs entweder in der PE oder in der FE-Phase befindet. Der feldinduzierte Phasenübergang kann somit in diesem „Koexistenz“-Bereich leicht veränderliche EC-Werte in den unterschiedlichen Messmethoden und Messbedingungen liefern. Außerdem kann es daran liegen, dass mit einem moderat angelegten E-Feld von $\Delta E = 1,5 \text{ kV/mm}$, womit in Abbildung 5.44 (b) die Messmethoden verglichen wurden, in Abhängigkeit der unterschiedlichen Messbedingungen und aufgrund vom Pinning-Effekt der Domänen und Domänenwände nicht alle Dipolpaare im BZT-20 System dem angelegten E-Feld folgen. Der Pinning-Effekt kann in Abhängigkeit der Probenhistorie und in der Nähe eines diffusen PE-FE Phasenübergangs unterschiedlich groß sein, sodass kleine Diskrepanzen zwischen den direkten Messmethoden im BZT-20 System entstehen können.

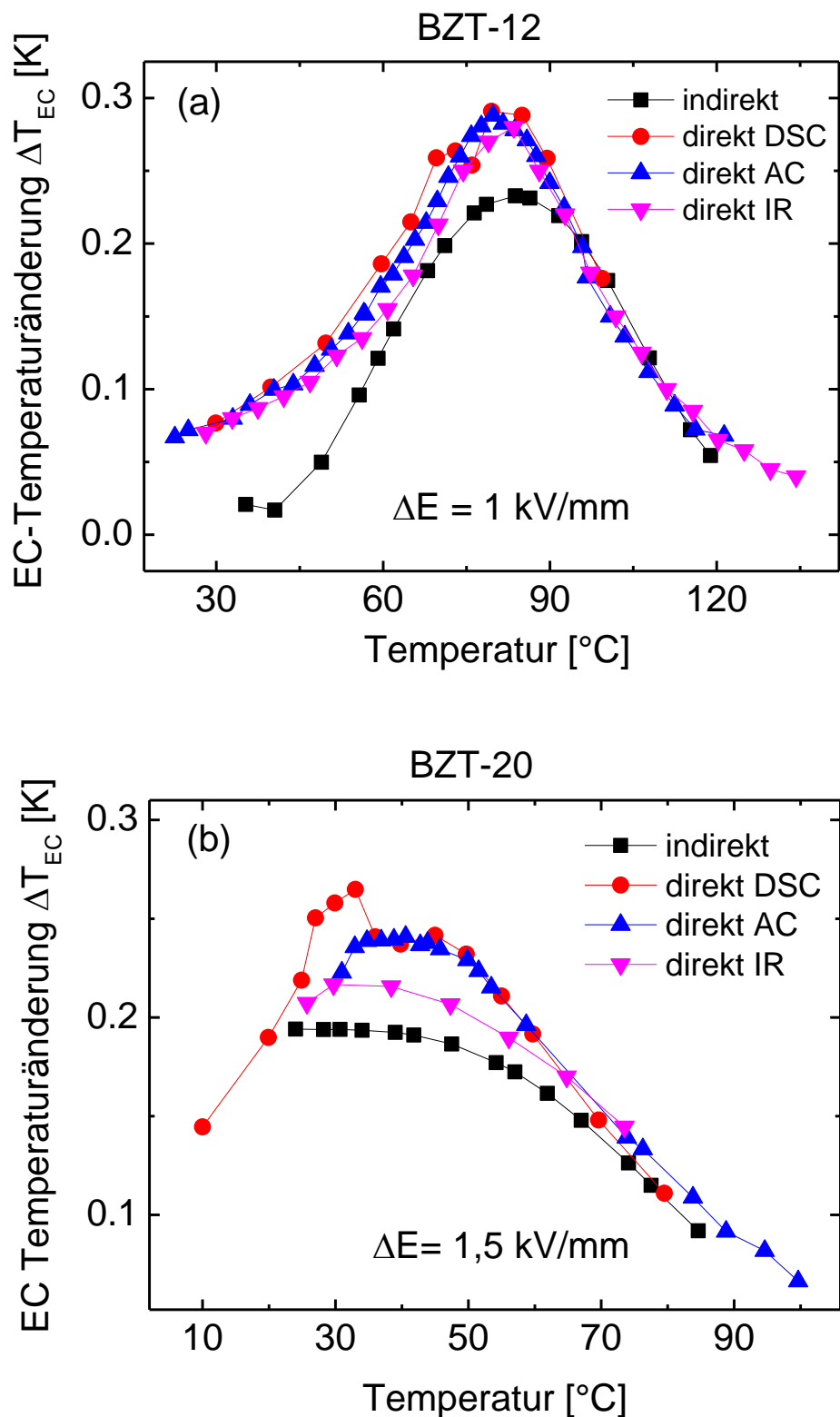


Abbildung 5.44 Temperaturabhängiger Vergleich zwischen direkten (DSC, Quasi-adiabatisches Kalorimeter (AC) und Infrarot Kamera (IR)) und indirekten EC-Messmethoden für (a) BZT-12 Probe mit $\Delta E = 1 \text{ kV/mm}$ und (b) BZT-20 Probe mit $\Delta E = 1,5 \text{ kV/mm}$.

5.5.5 ECE in Abhängigkeit der angelegten Feldrate

Die Untersuchung des ECE in Abhängigkeit der elektrischen Feldrate ist insbesondere für direkte DSC Messungen von Relevanz. Um die isotherme Bedingung bei der DSC Messung sicherzustellen, muss üblicherweise das E-Feld mit einer langsamen Rate an die EC-Probe angelegt und entfernt werden. In diesem Abschnitt werden zwei EC-Experimente mit unterschiedlichen Feldraten gezeigt. In Abbildung 5.45 wird der erste Versuch mit der DSC dargestellt, wo der ECE in der BZT-20 Probe mit vier unterschiedlichen Feldraten (100 kV/s, 0,5 kV/s, 0,1 kV/s und 0,05 kV/s) temperaturabhängig gemessen und für $\Delta E = 2$ kV/mm verglichen wurde. Hierbei werden zum Anlegen und Entfernen des E-Felds die gleichen Raten verwendet. Die einzelnen EC-Messungen mit den unterschiedlichen Feldraten werden im Anhang gezeigt. Abbildung 5.45 zeigt, dass die Messkurven mit Berücksichtigung der Fehlerbalken in sehr guter Übereinstimmung sind. Die mit der DSC gemessenen EC-Werte weisen also keine Abhängigkeit von der elektrischen Feldrate auf und demzufolge wird offensichtlich die isotherme Bedingung mit einer schnellen Feldrate von 100 kV/s nicht verletzt.

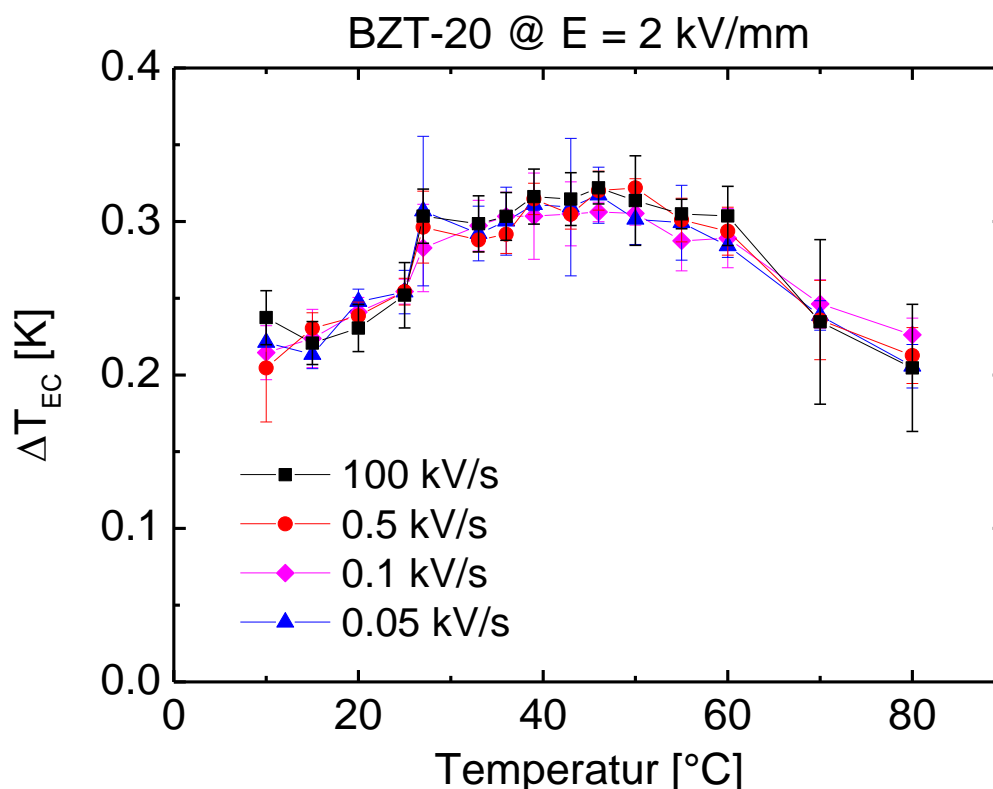


Abbildung 5.45 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) Probe in Abhängigkeit der Temperatur und elektrische Feldrate ($\Delta E = 2$ kV/mm) gemessen mit der DSC.

Beim zweiten Experiment wurde die BZT-20 Probe bei $T = 38\text{ °C}$ und 70 °C wiederum mit der DSC gemessen, wo die Feldraten beim Anlegen des E-Felds mit 100 kV/s, 20 kV/s, 0,2 kV/s, 0,02 kV/s, 0,01 kV/s, 0,005 kV/s und 0,002 kV/s variiert wurden. Beim Entfernen des E-Felds wurde die Feldrate mit 100 kV/s dieses Mal konstant gehalten. Abbildung 5.46 (a) zeigt die DSC-Response bei $T = 38\text{ °C}$ für die unterschiedlichen Feldraten (von oben nach unten mit abnehmender Feldrate). Die zeitabhängigen Verläufe der exothermen Peaks (entspricht dem Anlegen des E-Felds) verändern sich entsprechend der Feldraten. Die endothermen Peaks sind aufgrund der konstanten Feldrate beim Entfernen des E-Felds nahezu gleich groß. Wenn nun die Flächen unter den endothermen und exothermen Peaks integriert werden, um die spezifische Enthalpieänderung der Probe zu bestimmen (siehe Abbildung 5.46 (b)), können mit Berücksichtigung der Fehlerbalken nahezu keine Differenzen zwischen den Werten beim Anlegen und Entfernen des E-Felds beobachtet werden. Die spezifischen Enthalpieänderungen liegen für alle untersuchten Feldraten bei $\Delta h_{\text{DSC}} = 0,11 \pm 0,01\text{ J/g}$. Der exotherme Peak mit 0,002 kV/s konnte aufgrund der unzureichenden Messauflösung der DSC nicht ausgewertet werden. Die Messungen bei $T = 70\text{ °C}$ offenbaren ähnliche Ergebnisse wie bei $T = 38\text{ °C}$. Die Messwerte für $T = 70\text{ °C}$ sind im Anhang zu finden. Unabhängig von der Feldrate können also annähernd gleichgroße Enthalpieänderungen ($h_{\text{exo}} \approx h_{\text{endo}}$) erreicht werden. Somit kann festgehalten werden, dass unterschiedlich große Feldraten zwischen dem Anlegen und Entfernen des E-Felds die Reversibilität des ECE nicht beeinflussen. In der Arbeit von Bai et al. wurde ein ähnliches Experiment mit Variation der Feldrate beim Anlegen des E-Felds durchgeführt.³¹⁶ Beim Entfernen des E-Felds wurde die Rate ebenfalls konstant gehalten. Allerdings steht deren Studie mit den hier ermittelten Ergebnissen in Widerspruch. In der Arbeit wird behauptet, dass mit abnehmender Feldrate die Enthalpieänderung beim Anlegen des Feldes (exotherm) bis zu 50% verkleinert werden kann, sodass ein reiner Kühleffekt in einem einzelnen elektrischem Feldzyklus erreicht wird ($h_{\text{endo}} > h_{\text{exo}}$). Allerdings wurde dieser Ansatz nicht weiter untersucht. Es wurde beispielsweise die Messauflösung der verwendeten Messmethode nicht diskutiert, sodass möglicherweise die exothermen Peaks mit kleinerer Feldrate und größerer Zeitskala als die mit schnellen Feldraten ungefähr gleichgroße Enthalpieänderungen aufzeigen. Außerdem wurden in der Arbeit von Bai et al. keine Bulk-Keramiken, sondern MLC-Proben untersucht. Bei MLC-Proben spielt die Platzierung des Messensors ebenfalls eine Rolle. So wurden bereits Unterschiede in kalorischen Effekten festgestellt, wenn der Messsensor in der Mitte des MLC (direkt auf der Oberfläche des EC-Materials) oder an der Elektrodenseite kontaktiert wird.²³⁹ Falls der Messsensor in der Mitte des MLC platziert wird, kann es dazu führen, dass beim langsamen Feldanlegen (kleine Feldrate) die erzeugte EC-Wärme über die Elektroden an die Umgebung abgegeben wird bevor sie vom Sensor aufgenommen wird. Dies müsste zumindest mit MLC-Proben überprüft werden, um eine Aussage mit dem reinen Kühleffekt in einem einzelnen Feldzyklus treffen zu können.

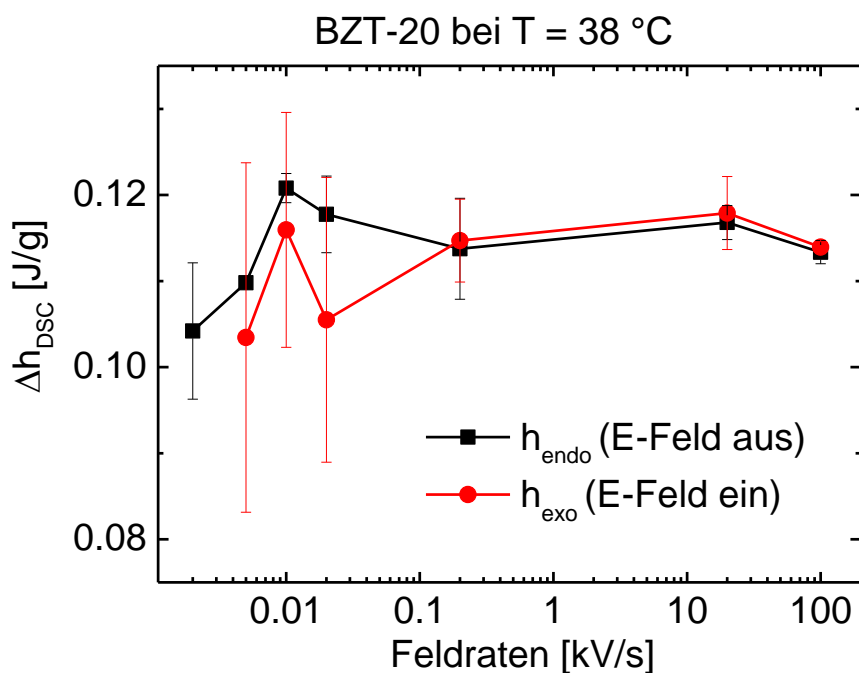
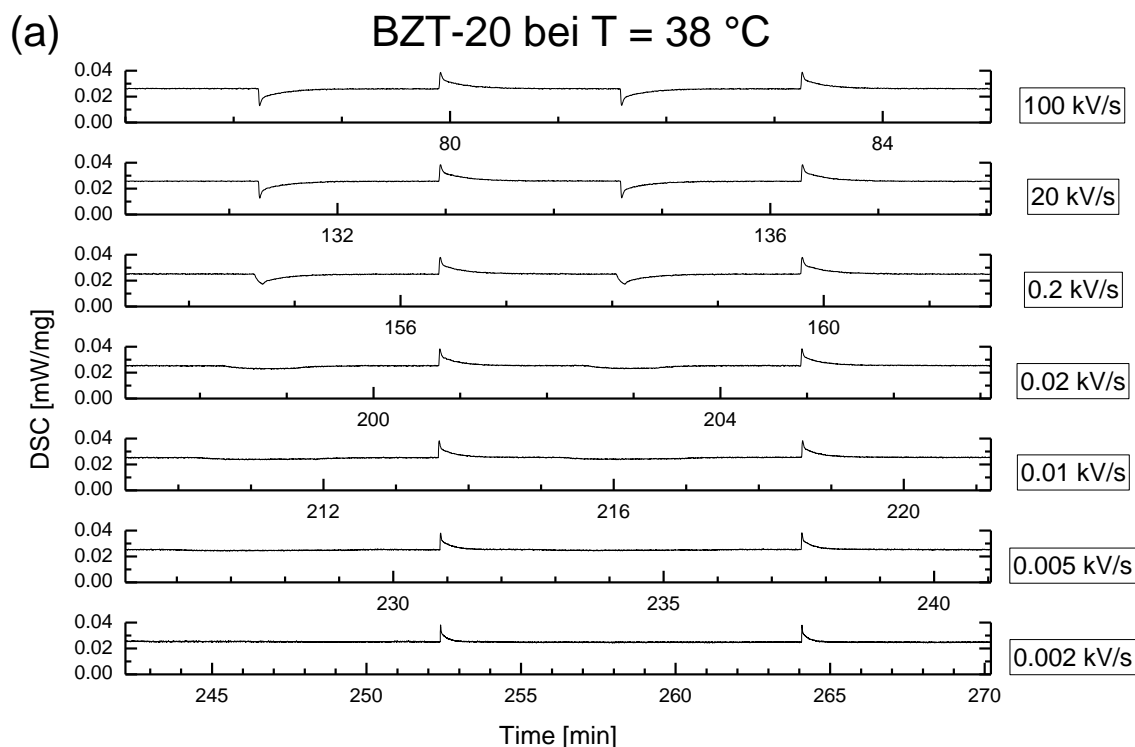


Abbildung 5.46 (a) DSC-Response der BZT-20 Probe bei $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Feldraten beim Anlegen des E-Felds (100 kV/s, 20 kV/s, 0,2 kV/s, 0,02 kV/s, 0,01 kV/s, 0,005 kV/s und 0,002 kV/s). Das Entfernen des E-Felds erfolgte bei allen Experimenten mit 100 kV/s. (b) Die spezifischen Enthalpieänderungen (Flächen unter den Peaks von (a)) der BZT-20 Probe beim Anlegen und Entfernen des E-Felds mit den unterschiedlichen Feldraten.

6 Zusammenfassung und Outlook

Die rasante Entwicklung des elektrokalischen Effekts (ECE) im letzten Jahrzehnt hat in diesem das mögliche Potential für eine alternative, umweltfreundliche Kühltechnologie gezeigt. Jedoch ist für eine effektive, leise und platzsparende Kühlung weiterhin ein smartes Geräte-Konzept erforderlich, womit der Effekt anhand von ferroelektrischen (FE) Materialien optimal ausgenutzt werden kann. In den letzten zehn Jahren wurde das wissenschaftliche Interesse der kalorischen Community durch Charakterisierungen und durch direkte und indirekte Messungen des ECE in unterschiedlichen bleihaltigen und bleifreien Materialsystemen geprägt. Zu Beginn dieser Arbeit wurde daher beabsichtigt neben den theoretischen Grundlagen einen detaillierten Rückblick und einen aktuellen Entwicklungsstand zum ECE für die Leser zu schaffen (Kapitel 2 und 3). Dabei wurden die bisher bekannten elektrokalischen (EC) Messtechniken zusammengefasst, wobei die Zuverlässigkeit und die Vor- und Nachteile der einzelnen Messprinzipien ausführlich diskutiert wurden.

1) Entwicklung von direkten EC-Messmethoden

Der Großteil der EC-Publikationen beruht auf der indirekten Messmethode, womit anhand von Maxwell-Relationen mit temperaturabhängigen Polarisationsmessungen die EC-Temperaturänderung eines Materialsystems ermittelt werden kann. Diese Messtechnik birgt jedoch thermodynamische Annahmen, die in realen FE-Materialsystemen und Relaxoren schwer bzw. kaum erfüllbar sind. So wird beispielsweise das thermodynamische Gleichgewicht vorausgesetzt, welches bei einer frequenzabhängigen Polarisationsmessung (üblicherweise $f = 50$ Hz bzw. 100 Hz) nicht sichergestellt werden kann. Es kann festgehalten werden, dass die indirekte EC-Messmethode für eine schnelle und grobe Abschätzung der EC-Eigenschaften ausreichend ist, jedoch für genaue EC-Charakterisierung eines Material direkte Messmethoden notwendig sind. In dieser Arbeit wurden zwei direkte Messmethoden erfolgreich entwickelt, womit einerseits mit einem selbstentwickelten Kalorimeter quasi-adiabatisch die EC-Temperaturänderung und andererseits mit einer modifizierten DSC (engl.: *differential scanning calorimeter*) isotherm die EC-Entropieänderung gemessen werden können.

1.a) Modifizierung der DSC-Messzelle

Um EC-Messungen mit der DSC durchführen zu können, wurde die Messzelle modifiziert. Die Herausforderung lag darin in der inneren Messkammer der DSC (ca. 6 cm Durchmesser) elektrischen Kontakt zur Probe von außen herzustellen und gleichzeitig einen guten thermischen Kontakt zum DSC Sensor sicherzustellen. Um diese beiden Bedingungen zu erfüllen, wurde die Lösung mit Federkontaktstiften gefunden. Die

Messapparatur erlaubt mit der Modifizierung isotherme Messungen der EC-Entropieänderung, woraus die EC-Temperaturänderung ermittelt werden kann.

1.b) Aufbau eines quasi-adiabatischen Kalorimeters

Ein quasi-adiabatisches Kalorimeter wurde entwickelt, um die EC-Temperaturänderung direkt zu ermitteln. Hierbei wurde ein Messgerät mit einem ventil-gesteuerten Vakuum-System aufgebaut, das aus drei ineinander liegenden Kammern (Glockenkammer, äußere und innere Kammer) besteht. Die zu untersuchende Probe wird in der inneren Kammer platziert. Die äußere Kammer dient der Temperatursteuerung mittels Heiz- und Kühlleitungen. Das thermische Gleichgewicht zwischen der äußeren und inneren Kammer wird mit Helium als Wärmetransporter erzielt. Um die quasi-adiabatischen Bedingungen sicherzustellen, wird in allen drei Kammern vor dem Beginn der Messungen Hochvakuum erzeugt. Ein LabVIEW Programm wurde für die Steuerung und Vollautomatisierung der Messvorgänge entwickelt.

1.c) Zuverlässigkeit der entwickelten EC-Messgeräte

Die Zuverlässigkeit der hier entwickelten direkten Messmethoden wurde durch Gegenüberstellung und Vergleiche der Messdaten mit anderen direkten Messapparaturen bestätigt. Einerseits wurde der ECE in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ und $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ Bulk-Keramiken mit der modifizierten DSC, mit quasi-adiabatischem Kalorimeter und zusätzlich mit einer Infrarot-Messapparatur gemessen. Andererseits wurde das PMN-8PT MLC System von drei weiteren etablierten Forschergruppen charakterisiert, die ebenfalls direkte EC-Messapparaturen besitzen. In beiden Fällen lagen die ermittelten Messwerte in guter Übereinstimmung. Somit kann festgehalten werden, dass die hier entwickelten Messgeräte sowohl in MLC-Systemen als auch in Bulk-Keramiken und in Einkristallen zuverlässige EC-Daten liefern können.

2) EC-Untersuchung von verschiedenen Werkstoffsystemen

Unterschiedliche Werkstoffsysteme wurden charakterisiert, um folgende vier Fragestellungen bezüglich des Einflusses auf den ECE zu klären:

2.a) Können PNR`s zur Erhöhung des ECE beitragen?

Neben reinen FE-Systemen wurden EC-Materialien untersucht, die Relaxor-Eigenschaften aufweisen und folglich PNR`s besitzen. Zu Beginn dieser Arbeit war der Grundgedanke, dass die PNR`s durch Ihre Ausrichtung nach einem angelegten elektrischen Feld (E-Feld) einen zusätzlichen Beitrag zur Entropieänderung leisten würden

und somit bei Relaxoren ein höherer ECE zu erwarten sei. Diesem Ansatz konnte hier widersprochen werden. Zwar zeigen Relaxoren aufgrund des diffusen Phasenübergangs einen für Anwendungen interessanten breiten EC Peak, aber die Größe des ECE wurde im Vergleich zu Ferroelektrika kleiner. Die Peaks der elektrokalorischen Effekte wurden wie erwartet in der Nähe des ferroelektrisch-paraelektrischen (FE-PE) Phasenübergangs ermittelt.

2.b) Welche Rolle spielt die Ordnung des Phasenübergangs und welche Bedeutung hat die latente Wärme im Hinblick auf den ECE?

Das reine Bariumtitanat (BaTiO_3) lieferte bei Gegenüberstellung von Bulk-Keramiken knapp oberhalb der Curie-Temperatur den höchsten ECE ($\Delta T_{\text{EC-max}} = 0,76 \text{ K}$ bei $T = 124 \text{ °C}$ mit $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$), welches einen klaren Phasenübergang erster Ordnung aufweist. Andererseits verläuft der EC-Peak des BaTiO_3 in einem schmalen Temperaturbereich sehr scharf und nimmt dementsprechend bei ein paar Grad höheren bzw. kleineren Temperaturen wiederum kleine Werte an, sodass es für Kühlanwendungen nicht von Interesse ist. Die latente Wärme, die zur sprunghaften Polarisationsänderung beim Phasenübergang proportional verläuft, ist im Falle eines Phasenübergangs erster Ordnung dementsprechend groß. Diesbezüglich kann ein Zusammenhang zwischen der latenten Wärme, die beim Phasenübergang erster Ordnung mitberücksichtigt werden muss, und der Größe des ECE hergestellt werden. Je größer die latente Wärme beim Phasenübergang ist, desto größer ist der Wert des ECE. Da bei Relaxoren die latente Wärme aufgrund des diffusen Phasenübergangs keinen großen Beitrag liefert, fällt dementsprechend der ECE in Relaxoren kleiner aus.

2.c) Wie groß ist der Einfluss des Koexistenz-Bereichs (MPB) von einzelnen Phasen auf den ECE?

Dafür wurde der ECE in den Materialsystemen $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ und $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Beide Systeme besitzen ein vielversprechendes Phasendiagramm mit Koexistenz-Bereich (MPB) von einzelnen Phasen. Der Leitgedanke solche Materialsysteme mit MPB zu untersuchen, lag darin, dass die leichte Polarisationsreorientierung zwischen den Phasen eine Entropieänderung nach sich ziehen wird. Außerdem kann neben der großen Polarisationsänderung in der Nähe des MPB der feldinduzierte Phasenübergang einen zusätzlichen Entropiebeitrag leisten und daraus ein erhöhter ECE resultieren. In der Tat konnten bei beiden untersuchten Materialsystemen in der Nähe des MPB-Bereichs hohe EC Entropie- und Temperaturänderungen ermittelt werden. So wurde in der $\text{Ba}(\text{Sn}_{0,11}\text{Ti}_{0,89})\text{O}_3$ Bulk-Probe mit einem „Quasi-Quadruple Punkt“ (Koexistenz-Bereich von vier Phasen) ein ΔT_{EC} von $0,63 \text{ K}$ mit einem E-Feld von $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$

(bei $T = 44 \text{ }^\circ\text{C}$) und in der $0.68\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.32(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Bulk-Probe nahe des MPB ein $\Delta T_{\text{EC}} = 0,33 \text{ K}$ mit einem E-Feld von $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$ (bei $T = 63 \text{ }^\circ\text{C}$) gemessen. Die EC-Werte sind somit in den $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ und $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Materialsystemen in der Nähe des MPB am größten. Jedoch fallen diese im Vergleich zu anderen reinen FE-Systemen mit Phasenübergang erster Ordnung (siehe Bariumtitanat) relativ klein aus. Dies deutet darauf hin, dass strukturelle Symmetrieänderungen in den Materialsystemen mit Koexistenz-Bereich erst dann zum hohen ECE führen können, wenn dadurch gleichzeitig hohe latente Wärme hervorgebracht werden kann.

2.d) Welchen Einfluss hat die Anisotropie des ECE?

Eine weitere interessante Studie im Rahmen dieser Arbeit war die Untersuchung der Anisotropie des ECE. So wurden Bariumtitanat-Einkristalle mit drei unterschiedlichen Kristallorientierungen ($[001]_c$, $[011]_c$ und $[111]_c$) gemessen und mit ab-initio Berechnungen verglichen. Dabei wurden neben dem FE-PE Phasenübergang insbesondere die interferroelektrischen Phasenübergänge des Bariumtitanats untersucht, wo die spontane Polarisation in der jeweiligen FE-Phase unterschiedlich gerichtet ist. Tatsächlich wurde sowohl im Experiment als auch im theoretischen Modell die Anisotropie unter anderem mit negativem ECE im $[001]$ -Bariumtitanat Einkristall festgestellt. Der negative Effekt tritt nämlich laut den Ergebnissen der ab-initio Simulation exakt dann auf, wenn die Feldrichtung die jeweilige Hochtemperatur- / Hochentropie-Phase bevorzugt. Es wird demnach diejenige FE-Phase präferiert, wo das E-Feld parallel zur spontanen Polarisation gerichtet ist und somit ein positiver Polarisationsprung in die bevorzugte FE-Phase stattfindet. Der positive Polarisationsprung beim Anlegen des E-Felds führt wiederum zur positiven Entropieänderung und demnach zum negativen ECE. Die Studie zur Anisotropie ist zugleich für polykristalline Systeme von Relevanz, wo die Anisotropie durch Texturierung (Bevorzugung von bestimmten Kristallrichtungen) zur Verbesserung des ECE eingesetzt werden kann.

3) MLC-Bauform als erfolgversprechendes EC-Materialsystem

Neben Bulk-Keramiken und Einkristallen wurden auch Multilayer (MLC) Proben untersucht. Dabei wurde der ECE im bleihaltigen $0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ (PMN-8PT) und im kommerziellen, dotierten Bariumtitanat-System (Y5V) als MLC-Struktur gemessen. Unter den EC-Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, lieferten die beiden MLC-Systeme die höchsten und zugleich die aussichtsreichsten Ergebnisse. So konnte im PMN-8PT MLC-System eine hohe EC-Temperaturänderung von $\Delta T_{\text{EC}} = 2,7 \text{ K}$ (mit elektrischem Feld $\Delta E = 16 \text{ kV/mm}$) und im Y5V-MLC ein $\Delta T_{\text{EC}} = 1,2 \text{ K}$ ($\Delta E = 20 \text{ kV/mm}$) gemessen werden. Aufgrund der Bauform des MLC können

hohe E-Felder mit moderaten Spannungen erzielt werden. So wird beispielsweise zum Anlegen eines E-Felds von 20 kV/mm in der Y5V-MLC Probe lediglich eine Betriebsspannung von 220 V benötigt. Zudem weisen die EC-Temperaturänderungen in MLC-Proben breite Peaks auf, sodass hohe Werte in einer breiten Temperaturspanne ermittelt werden können. Im Hinblick auf Kühlanwendungen mit EC-Materialien deuten die Experimente mit MLC Proben darauf hin, dass die zukünftigen EC-Materialstudien überwiegend mit der MLC-Struktur durchgeführt werden sollten. Es besteht allerdings in vieler Hinsicht Optimierungsbedarf. So wurden beispielsweise die kommerziellen Y5V MLC-Chips üblicherweise für die Kondensator-Industrie entwickelt und optimiert und nicht um sie als EC-Material einzusetzen. So beinhalten die kommerziellen MLC Chips inaktive Bereiche, wo das FE-Medium durch das E-Feld elektrokalendarisch nicht aktiviert werden kann. Die MLC-Bauform müsste also in der Zukunft für den Einsatz als EC-Material optimiert werden.

Outlook 1): Mischsysteme aus organischen und anorganischen Materialien mit besseren EC-Eigenschaften?

Im Zuge dieser Arbeit wurden hauptsächlich anorganische Materialien untersucht, wohingegen Polymer-basierte Systeme wie z.B. Copolymere des Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Trifluoroethylen (TrFE) ebenfalls erfolgsversprechend hohe EC-Werte liefern und außerdem flexibel sind.^{4,68,90,181,225} Nach aktuellem Stand der EC-Materialforschung ist schwer zu entscheiden ob die anorganische Keramik oder das organische Polymer bessere EC-Eigenschaften aufweisen. Beide Systeme haben Ihre Vor- und Nachteile, die im Kapitel 3.6 ausführlich diskutiert wurden. Diesbezüglich ist die Studie mit der Kombination der beiden Zusammensetzungen recht interessant. So wurde von der Gruppe der PennState Universität ein gigantischer ECE von $\Delta T_{EC} = 50,5$ K mit einem ultrahohen E-Feld von $\Delta E = 250$ MV/m publiziert, indem Nanokomposite auf Polymer-Basis gemessen wurden.¹⁷⁹ Diese Ergebnisse haben das Interesse an polymerbasierten Zusammensetzungen erweckt, sodass fortführende Studien in diesem Feld zu erwarten sind. Zuerst sollte jedoch die Reproduzierbarkeit dieser publizierten Werte mit anderen direkten EC-Messgeräten überprüft werden. Außerdem sollte in den zukünftigen Studien die Ursache für die Differenz zwischen experimentellen Ergebnissen und theoretischer Begrenzung des ECE detailliert untersucht werden, wobei die signifikant erhöhte elektrische Durchschlagsfestigkeit durch Nanokomposite eine große Rolle spielen kann.^{94,178,179} Des Weiteren wurde der Einfluss von unterschiedlichen Nanostrukturen wie Nanopartikel, Nanotubes und Nanowires als Nanofüller in der Polymer-Matrix untersucht und erhebliche Differenzen beim Einsatz dieser Nanostrukturen festgestellt,¹⁷⁸ sodass auch hier weiterer Forschungsbedarf besteht. Ein fortführender und interessanter Ansatz wäre die polymer-basierten Dickfilme als MLC-Systeme herzustellen, um die EC-Eigenschaften zu verbessern.

Outlook 2): Thermischer Transport von EC-Materialsystemen unter E-Feld

Bei der Untersuchung des ECE spielt neben der Bestimmung der Entropie- und Temperaturänderung eines Materials auch der thermische Transport für zukünftige Kühlanwendungen eine wichtige Rolle. Hierzu gibt es jedoch kaum experimentelle Daten. Zur Bestimmung des thermischen Transports von EC Materialien unter E-Feld kann die Light Flash Apparatur (LFA 467 – Netzsch) mit einer Modifizierung eingesetzt werden. Demzufolge wäre es möglich die thermische Leitfähigkeit von EC-Materialien feld- und temperaturabhängig zu untersuchen. Außerdem wird mit der modifizierten LFA 467 die Möglichkeit bestehen die spezifische Wärmekapazität c_p von EC-Materialien unter E-Feld zu charakterisieren.

7 Anhänge

7.1 Anhang 1

- **LabVIEW Programm zur Vollautomatisierung des quasi-adiabatischen Kalorimeters**

Die komplette EC-Messung mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeters und die Steuerung einzelner Bauteile wird voll-automatisch mit einem LabVIEW Programm durchgeführt. Als Referenz wurden zuerst vier einzelne Unterprogramme (in LabVIEW als Sub-VI's bezeichnet) geschrieben, die manuell einzelne Bereiche der Messung steuern können:

- Ventilsteuerung
- Steuerung der Turbopumpe (Ein- und Ausschalten, Fluten der Kammer)
- Temperaturerfassung der Probe mit Thermoelement und des Heizleiters mit Pt100 Sensor; Regelung des Heizleiters
- Signalerzeugung am Funktions-Signalgenerator

Anhand dieser Unterprogramme wird anschließend das vollautomatisierte Hauptprogramm für den Messprozess entwickelt. Abbildung 7.1 zeigt die Benutzeroberfläche des fertigen LabVIEW Programms. Die Benutzeroberfläche ist in sechs einzelnen Bereichen unterteilt:

- Funktionsgenerator
- Turbopumpe
- Ventile
- Strommessung
- Temperaturkontroller
- „Weitere Parameter“

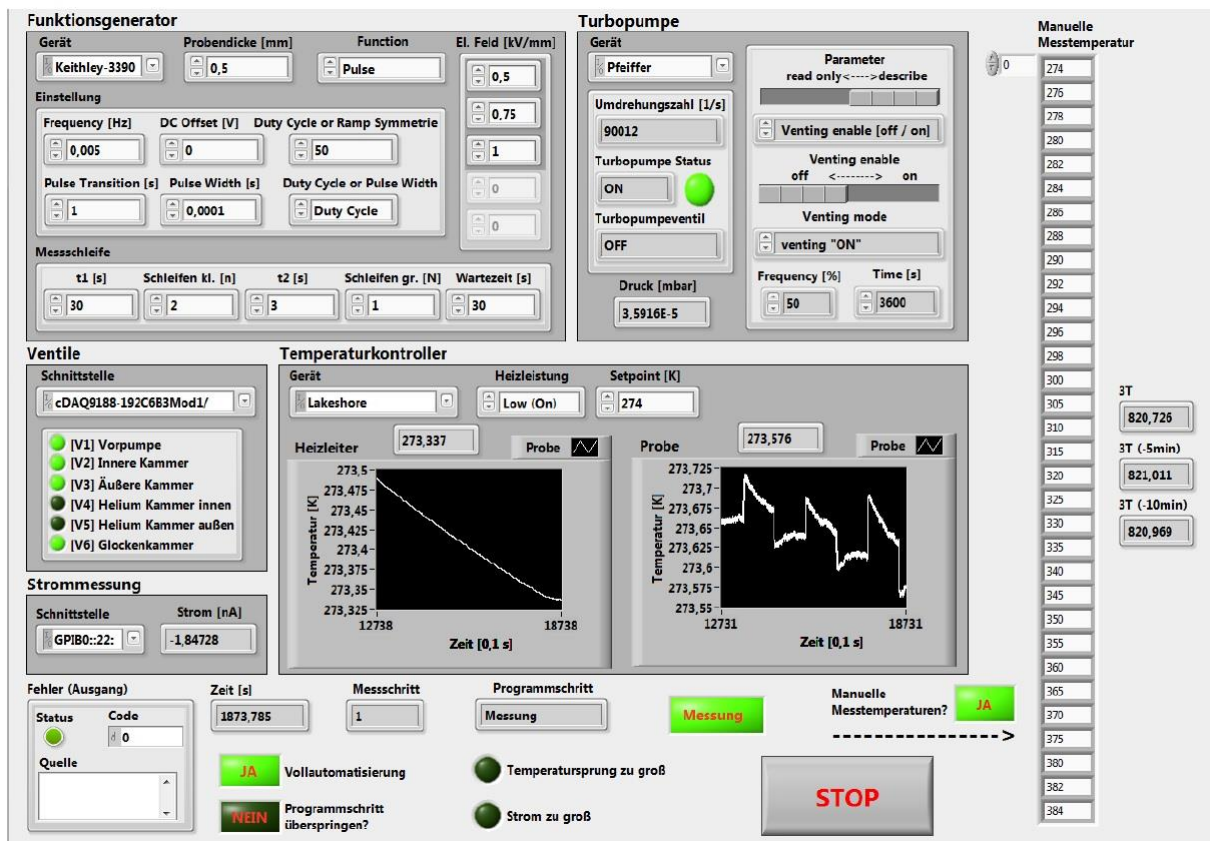


Abbildung 7.1 Benutzeroberfläche des LabVIEW Programms zur vollautomatisierten ECE-Messung mit quasi-adiabatischem Kalorimeter

- **Funktionsgenerator**

Dieses Programm wird ebenfalls für die ECE-Messungen mit der DSC eingesetzt und wurde bereits im Kapitel 4.3.2.4 erläutert.

- **Turbopumpe**

In diesem Feld werden die Einstellungen für die Turbopumpe getroffen. Hier kann das zuvor installierte Gerät gewählt, die Umdrehungszahl und der Status der Turbopumpe beobachtet werden. Die Anzeige für „Druck“ beschreibt den Atmosphärendruck in den Kammern. Der Druck wird mit der *Pfeiffer PKR 251 Aktiv Pirani-Messröhre* gemessen, die zwischen der Turbopumpe und den Ventilen der einzelnen Kammern platziert ist. In Abbildung 7.1 wird ein Zustand bei einer fortlaufenden ECE-Messung gezeigt. Demnach sind die Ventile V2, V3 und V6 geöffnet. Der Druck der inneren, äußeren und der Glockenkammer beträgt in dem Fall $3,6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Turbopumpenventilstatus (im Bild auf *Off* gestellt) und die Parameter rechts daneben beschreiben, wie die Kammern geflutet werden, wenn alle Messschritte abgeschlossen sind und der Beflutungsmodus eingeschaltet wird.

- **Ventile**

In diesem Bereich werden die Schaltstellungen der elektrisch pneumatischen Ventile V1 bis V6 geregelt. Das Öffnen und Schließen der Ventile erfordern eine konstante Druckluft und elektrischen Puls (0 V geschlossen und 24 V geöffnet), was mit einer NI-9472 Schaltkarte im NI cDAQ 9188 Chassis geregelt wird.

- **Strommessung**

Hier wird wie bei ECE-Messungen mit der DSC der Strom während den Messungen aufgenommen und überwacht.

- **Temperaturkontroller**

Dieser Bereich ist für die Steuerung und Überwachung der Temperatur zuständig. Hier wird das zuvor installierte Gerät („Lakeshore“) ausgewählt, die Heizleistung überwacht, die Solltemperatur (Setpoint) und die Temperatur der äußeren Kammer und der Probe alle 100 ms in Graphen angezeigt. In Abbildung 7.1 wird das Beispiel mit manuell einstellbaren Messtemperaturen angezeigt. Es können somit rechts in der Abbildung die gewünschten Solltemperaturen eingetragen werden. Das LabVIEW Programm wird diese Temperaturen nacheinander als Setpoints dem Temperaturkontroller weitergeben und ausführen. Wenn anstatt manueller Messtemperaturen die Temperaturen mit festen Intervallen ausgeführt werden sollen, ist dies mit dem Programm auch möglich, indem die Start- und die Endtemperatur mit einem festen Intervallschritt eingegeben wird.

- **„Weitere Parameter“**

Der Bereich unten rechts wird als weitere Parameter bezeichnet.

- „Fehler (Ausgang)“ protokolliert die möglichen Fehler, die während der Ausführung des Programms auftreten können.
- „Zeit“ gibt die gesamte Programmlaufzeit an, nach der das Programm ausgeführt wird.
- „Vollautomatisierung (Ja/Nein)“ startet den vollautomatisierten Messvorgang, wenn es aktiviert ist (Ja). Anderenfalls bleibt das Programm im Standby-Modus. Falls Vollautomatisierung aktiviert ist, dann können mit dem Button „Programmschritt überspringen“ einzelne Programmschritte manuell übersprungen werden.
- „Messschritt“ gibt an, welcher Temperaturschritt derzeit ausgeführt wird. (im obigen Beispiel wird die erste Temperatur der manuellen Liste abgearbeitet.)

- „Programmschritt“ gibt die Info in welchem Messzustand sich das Programm befindet. Der Ablauf des Programms wurde mit einem Zustandsautomaten mit 25 unterschiedlichen Zuständen realisiert. Der Programmablauf wird im nächsten Kapitel näher erläutert.
- „Temperatursprung zu groß“ und „Strom zu groß“ sind zwei Sicherheitsmaßnahmen, die bei Aktivierung das gesamte Programm abbrechen. Das Programm wird gestoppt, wenn die aufgenommene Probentemperatur innerhalb von 100 ms mehr als 3K sprungartig steigt. (Der Wert von 3K kann vor dem Programmstart individuell eingestellt werden.) Dies kann beispielsweise auftreten, wenn das Thermoelement mit der Probe nicht sauber elektrisch-isolierend kontaktiert wird und somit die Hochspannung am Thermoelement und folglich am Temperaturkontroller anliegt. Die zweite Sicherheitsmaßnahme überwacht den Leckstrom, der durch den elektrischen Schaltkreis fließt. Üblicherweise liegen die Werte des Leckstroms für ferroelektrische Proben im nA-Bereich. Falls die Probe jedoch wegen eines hohen E-Felds durchschlägt, kann es zu einem großen Leckstrom und zur Erwärmung der Probe durch Joulesche Wärme kommen. Das Programm wird demnach abgebrochen, falls ein Leckstrom gemessen wird, der höher als 1 mA ist.
- „Stop“ Button kann manuell das Programm abbrechen oder es wird durch die beiden oben genannten Sicherheitsmaßnahmen ausgelöst. Beim Abbruch des Programms wird der Funktions-Signalgenerator in den Standby-Modus versetzt und die Turbopumpe ausgeschaltet.
- „3T, 3T (-5 min), 3T (-10 min)“ sind die Summen der letzten drei Temperaturwerten zum jetzigen Zeitpunkt, vor 5 Minuten und vor 10 Minuten. Diese Parameter werden intern zur Temperaturstabilisierung verwendet, bevor der jeweilige Messvorgang ausgeführt wird. Diese drei Werte werden gewählt, um bei der Temperaturstabilisierung statische Schwankungen so klein wie möglich zu halten.

7.2 Anhang 2

- EC-Messung der BZT-12 und BZT-20 Bulk Proben mit quasi-adiabatischem Kalorimeter

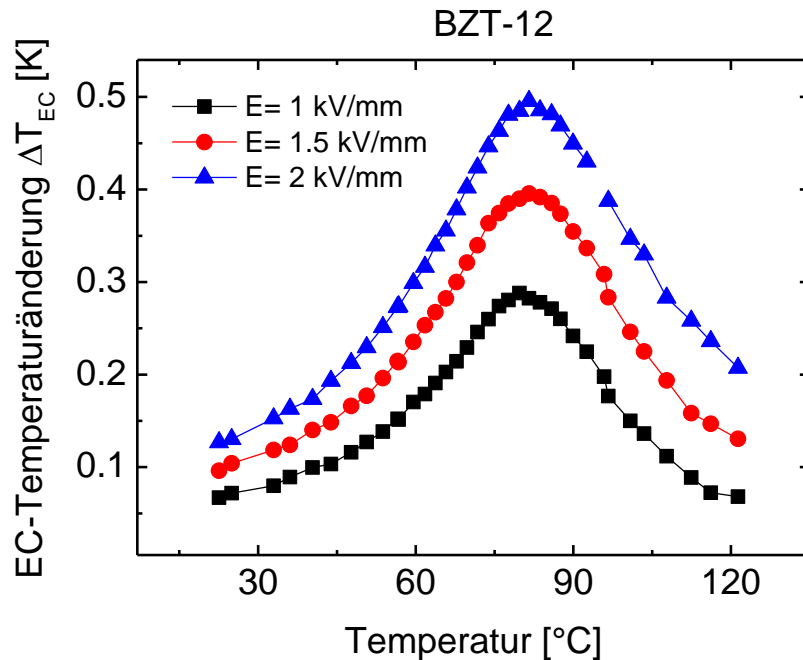


Abbildung 7.2 Direkte EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.12}Ti_{0.88})O_3$ (BZT-12) Bulk Probe in Abhängigkeit der Temperatur und den E-Feldern $\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm. Gemessen mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter.

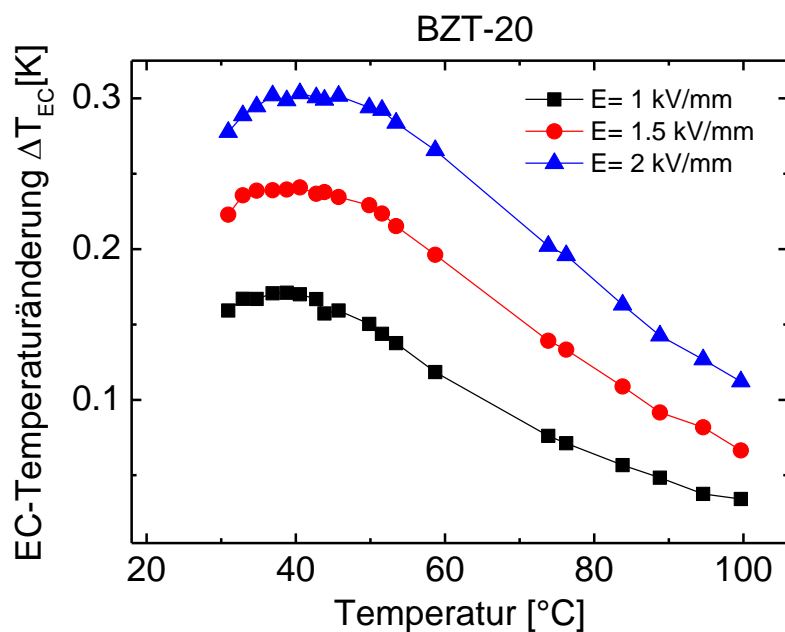


Abbildung 7.3 Direkte EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Bulk Probe in Abhängigkeit der Temperatur und den E-Feldern $\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm. Gemessen mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter.

7.3 Anhang 3

- **Feldratenabhängigkeit der BZT-20 Probe (Einzelmessungen mit der DSC)**

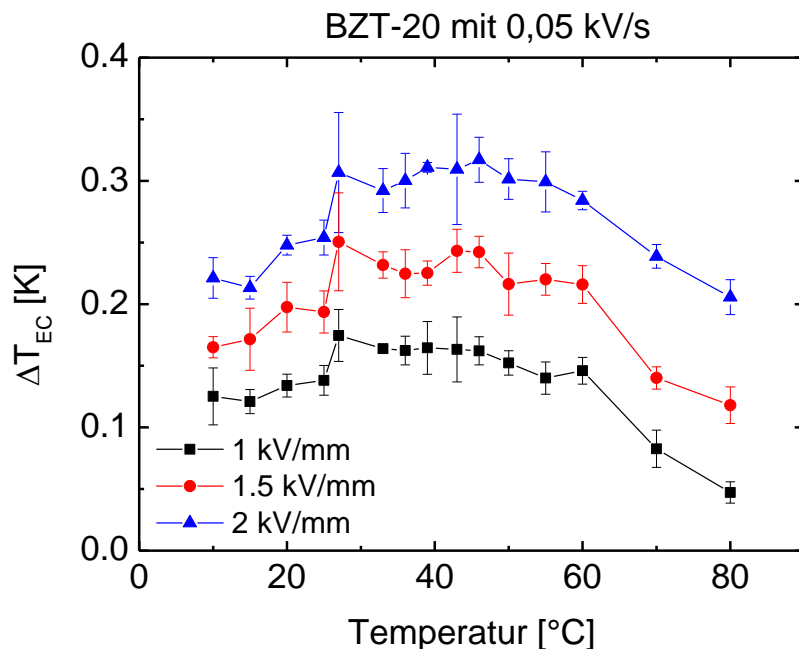


Abbildung 7.4 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) Probe mit 0,05 kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm und 2 kV/mm.

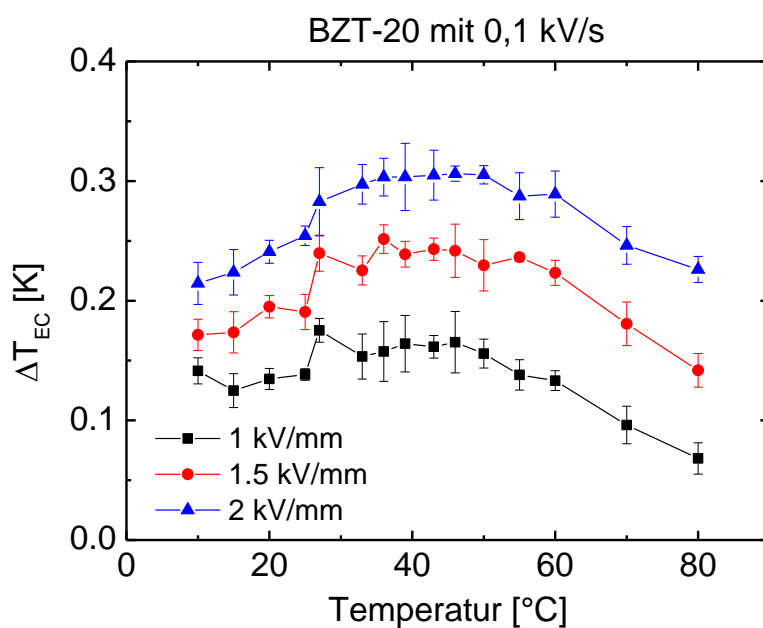


Abbildung 7.5 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT-20) Probe mit 0,1 kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm und 2 kV/mm.

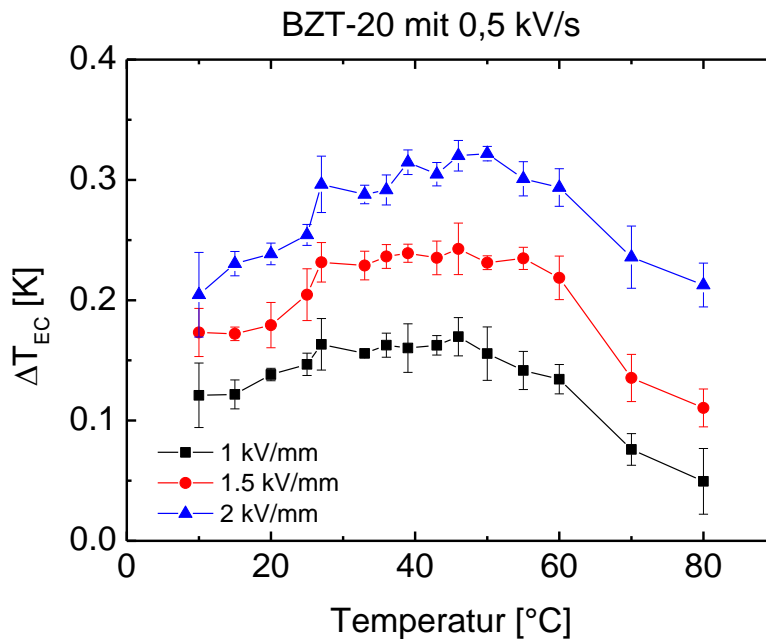


Abbildung 7.6 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Probe mit 0,5 kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm und 2 kV/mm.

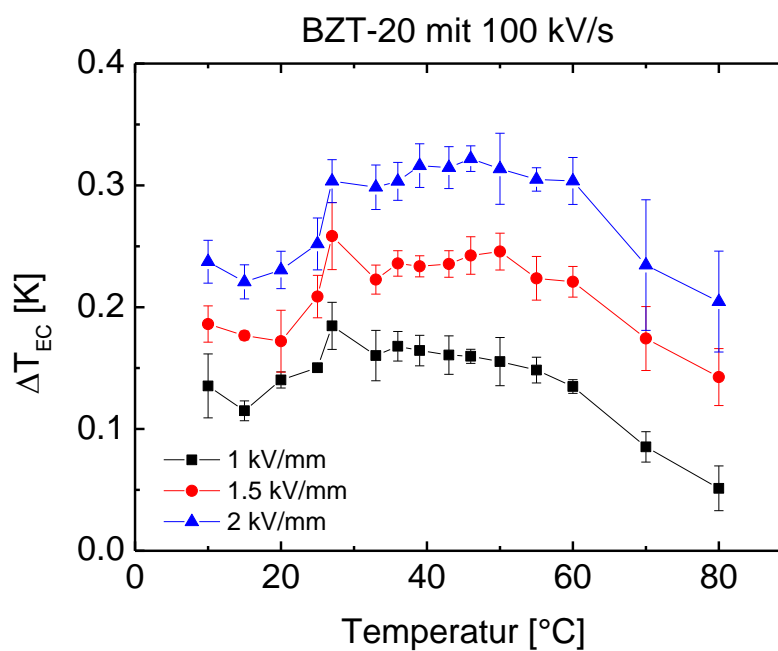


Abbildung 7.7 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Probe mit 100 kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm und 2 kV/mm.

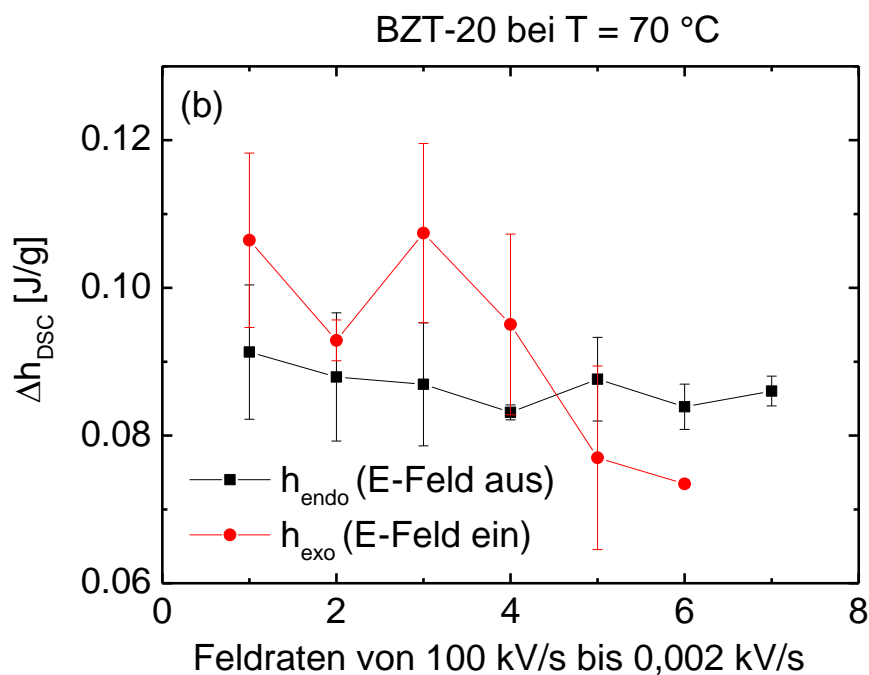
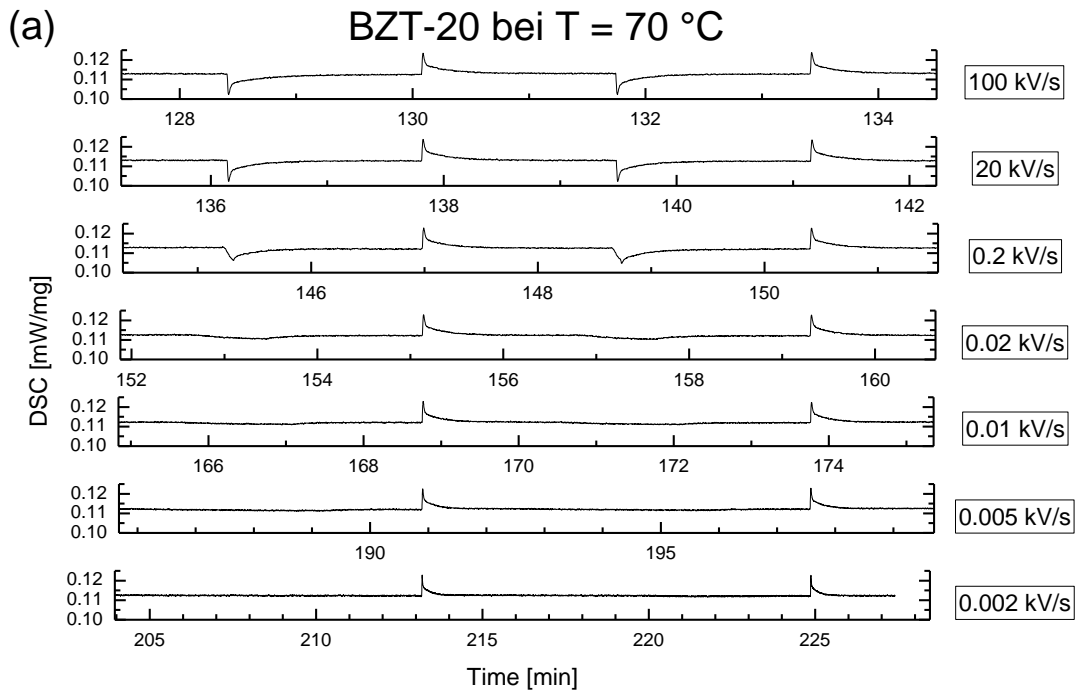


Abbildung 7.8 (a) DSC-Response der BZT-20 Probe bei $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit unterschiedlichen Feldraten beim Anlegen des E-Felds (100 kV/s, 20 kV/s, 0,2 kV/s, 0,02 kV/s, 0,01 kV/s, 0,005 kV/s und 0,002 kV/s). Das Entfernen des E-Felds erfolgte bei allen Experimenten mit 100 kV/s. (b) Die spezifischen Enthalpieänderungen (Flächen unter den Peaks von (a)) der BZT-20 Probe beim Anlegen und Entfernen des E-Felds mit den unterschiedlichen Feldraten.

Literaturverzeichnis

- 1 C. Bals, S. Kreft und L. Weischer, *Wendepunkt auf dem Weg in eine neue Epoche der globalen Klima- und Energiepolitik. Die Ergebnisse des Pariser Klimagipfels COP 21*, Germanwatch, Bonn (2016).
- 2 C. Heinrich, S. Wittig, P. Albring, L. Richter, M. Safarik, U. Böhm und A. Hantsch, *Nachhaltige Kälteversorgung in Deutschland an den Beispielen Gebäudeklimatisierung und Industrie*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau (2014).
- 3 G. E. Moore, *Electronics* **38** (1965) 114.
- 4 T. Correia und Q. Zhang, *Electrocaloric materials, New Generation of Coolers*, Springer, Berlin (2014).
- 5 X. Moya, S. Kar-Narayan und N. D. Mathur, *Nature Materials* **13** (2014) 439.
- 6 A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore und N. D. Mathur, *Science* **311** (2006) 1270.
- 7 EU Directive 2011/65/EU, *Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*, L174/88, Official Journal of the European Union (2011).
- 8 L. Stiny, *Grundwissen Elektrotechnik*, Franzis, Poing, (2005).
- 9 I. Wolff, *Grundlagen der Elektrotechnik*, Nellissen-Wolff, Aachen, (2003).
- 10 K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*, Academic Press, Amsterdam, Boston, (2004).
- 11 W. Schatt, *Werkstoffwissenschaft*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- 12 E. Ivers-Tiffée und W. v. Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, (2004).
- 13 Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam, New York, (1991).
- 14 G. A. Smolenskii G. A. und N. N. Krajnijk, *Ferroelektrika und Antiferroelektrika*, Teubner, Leipzig, (1972).
- 15 A. S. Sonin, B. A. Strukow und G. Schmidt, *Einführung in die Ferroelektrizität*, Vieweg, Braunschweig, (1974).
- 16 H. Sachse, *Ferroelektrika*, Springer, Berlin, (1956).
- 17 J. C. Burfoot, *Ferroelectric: An Introduction to the Physical Principles*, Van Nostrand Reinhold, London, (1967).
- 18 A. Bokov und Z.-G. Ye, *Journal of Materials Science* **41**, (2006) 31.
- 19 V. V. Shvartsman und D. C. Lupascu, *Journal of American Ceramic Society* **95**, (2012) 1.
- 20 J. Valasek, *Physical Review* **17** (1921) 475.
- 21 B. Wul, *Nature* **157**, (1946) 808.
- 22 W. L. Cherry and Jr. und Robert Adler, *Physical Review* **72**, (1947) 981.
- 23 S. Roberts, *Physical Review* **71**, (1947) 12.

- 24 B. Matthias und A. von Hippel, *Physical Review* **73**, (1948) 11.
- 25 A. von Hippel, *Reviews of Modern Physics* **22**, (1950) 3.
- 26 A. F. Devonshire, *Advances in Physics* **3**, (1954) 85.
- 27 T. Utschig, *Wechselwirkung ferroelektrischer Domänenwände mit geladenen und ungeladenen Defekten*, Dissertation, Darmstadt (2005).
- 28 H. F. Kay und P. Vousden, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40**, (1949) 1019.
- 29 G. A. Smolenskii und V. A. Isupov, *Soviet Physics Solid State* **24**, (1954) 1375.
- 30 G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya und S. N. Popov, *Soviet Physics Solid State* **2**, (1961) 2584.
- 31 P. Lehnen, *Relaxoreigenschaften von Strontium-Barium-Niobat*, Dissertation, Duisburg (2001).
- 32 L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, (1987) 241.
- 33 L. E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, (1994) 305.
- 34 B. Jaffe, R. S. Roth und S. Marzullo, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **55**, (1955) 5.
- 35 A. M. Glass, *Journal of Applied Physics* **40**, (1969) 4699.
- 36 G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya und S. N. Popov, *Soviet Physics Solid State*, **2**, (1960) 2906.
- 37 D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross und M. Wuttig, *Journal of Applied Physics* **68**, (1990) 2916.
- 38 N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarri, A. W. Hewat und A. Morrell, *Journal of Physics: Condensed Matter* **3**, (1991) 8159.
- 39 R. Pirc und R. Blinc, *Physical Review B* **60**, (1999) 13470.
- 40 R. Blinc, J. Dolimsek, A. Gregorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik und R. Pirc, *Physical Review Letters* **83**, (1999) 2.
- 41 C. Ang, Z. Yu und Z. Jing, *Physical Review B* **61**, (2000) 957.
- 42 W. Kleemann, V. Bobnar, J. Dec, P. Lehnen, R. Pankrath und S. A. Prosandeev, *Ferroelectrics* **261**, (2001) 43.
- 43 W. Kleemann, *International Journal of Modern Physics B* **7**, (1993) 2469.
- 44 Y. Imry und S. K. Ma., *Physical Review Letters* **35**, (1975) 21.
- 45 V. Westphal, W. Kleemann und M. D. Glinchuk, *Physical Review Letters* **68**, (1992) 6.
- 46 G. Burns und F. H. Dacol, *Solid State Communications* **48**, (1983) 853.
- 47 G. A. Samara, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, (2003) 367.
- 48 D. L. Stein, *AIP Conference Proceedings* **1389**, (2011) 965.
- 49 W. Kleemann und A. Klossner, *Ferroelectrics* **150**, (1993) 35.
- 50 R. Pirc und R. Blinc, *Physical Review B* **76**, (2007) 2.

- 51 V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, A. Orlova, D. Kiselev, A. A. Bogomolov und A. Sternberg, *Applied Physics Letters* **86**, (2005) 202907.
- 52 N. Novak, R. Pirc, M. Wencka und Z. Kutnjak, *Physical Review Letters* **109**, (2012) 3.
- 53 Z. Kutnjak, B. Vodopivec und R. Blinc, *Physical Review B* **77**, (2008) 5.
- 54 G. A. Samara, E. L. Venturini und V. H. Schmidt, *Physical Review B* **63**, (2001) 18.
- 55 G. A. Samara und E. L. Venturini, *Phase Transitions* **79**, (2006) 21.
- 56 T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, *Journal of the American Ceramic Society* **91**, (2008) 1769.
- 57 H. Khemakhem, A. Simon, R. von der Mühll und J. Ravez, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, (2000) 5951.
- 58 J. Bera und S. K. Rout, *Materials Letters* **59**, (2005) 135.
- 59 A. Simon, J. Ravez und M. Maglione, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, (2004) 963.
- 60 N. Yasuda, H. Ohwa und S. Asano, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, (1996) 5099.
- 61 T. Maiti, R. Guo und A. S. Bhalla, *Applied Physics Letters* **90**, (2007) 182901.
- 62 S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg und J. Rödel, *Applied Physics Letters* **91**, (2007) 112906.
- 63 H. Ogihara, C. A. Randall und S. Trolier-McKinstry, *Journal of the American Ceramic Society* **92**, (2009) 1719.
- 64 J. Gomah-Petry, *Journal of the European Ceramic Society* **24**, (2004) 1165.
- 65 Z. Kutnjak, B. Rožič, R. Pirc und J. G. Webster, *Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications*, Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, New-Jersey (2015).
- 66 S. B. Lang, *Ferroelectrics* **11**, (1976) 519.
- 67 B. Rožič, S. G. Lu, Z. Kutnjak, B. Neese und Q. M. Zhang, *Ferroelectrics* **422**, (2011) 81.
- 68 J. F. Scott, *Annual Review of Materials Research* **41**, (2011) 229.
- 69 S. Crossley, N. D. Mathur und X. Moya, *AIP Advances* **5**, (2015) 67153.
- 70 J. Gough, *The Manchester Literary and Philosophical Society* **1**, (1805) 288.
- 71 W. Thomson, *The Quarterly Journal of Mathematics* **1**, (1855).
- 72 W. Thomson, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **5**, (1878) 4.
- 73 P. Weiss und A. Piccard, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **7**, (1917) 103.
- 74 E. Warburg, *Annalen der Physik* **249**, (1881) 141.
- 75 A. Smith, *European Physical Journal H* **38**, (2013) 507.
- 76 P. Kobeko und J. Kurtschatov, *Zeitschrift für Physik* **66**, (1930) 192.

- ⁷⁷ K. A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer und P. Lacorre, *Applied Physics Letters* **73**, (1998) 1056.
- ⁷⁸ W. F. Giaque und D. P. MacDougall, *Physical Review* **43**, (1933) 768.
- ⁷⁹ G. V. Brown, *Journal of Applied Physics* **47**, (1976) 3673.
- ⁸⁰ S. A. Nikitin, G. Myalikhgulyev, A. M. Tishin, M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan und A. L. Tyurin, *Physics Letters A* **148**, (1990) 363.
- ⁸¹ V. K. Pecharsky und K. A. Gschneidner Jr., *Physical Review Letters* **78**, (1997) 23.
- ⁸² K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky und A. O. Tsokol, *Reports on Progress in Physics* **68**, (2005) 1479.
- ⁸³ J. F. Hautzenlaub, *Electric and dielectric behaviour of potassium dihydrogen phosphate*, Dissertation, Massachusetts (1943).
- ⁸⁴ H. Gränicher, *Helvetica Physica Acta* **29**, (1956) 210.
- ⁸⁵ E. Hegenbarth, *Cryogenics* **1**, (1961) 242.
- ⁸⁶ A. I. Karchevskii, *Physics of the Solid State* **3**, (1962) 2249.
- ⁸⁷ P. D. Thacher, *Journal of Applied Physics* **39**, (1968) 1996.
- ⁸⁸ R. Radebaugh, W. N. Lawless, J. D. Siegwarth und A. J. Morrow, *Cryogenics* **19**, (1979) 187.
- ⁸⁹ L. Shebanovs, K. Borman, W. N. Lawless und A. Kalvane, *Ferroelectrics* **273**, (2002) 137.
- ⁹⁰ B. Neese, B. Chu, S.-G. Lu, Y. Wang, E. Furman und Q. M. Zhang, *Science* **321**, (2008) 821.
- ⁹¹ J. Peräntie, J. Hagberg, A. Uusimäki und H. Jantunen, *Physical Review B* **82**, (2010) 134119.
- ⁹² Y. Bai, G.-P. Zheng und S.-Q. Shi, *Materials Research Bulletin* **46**, (2011) 1866.
- ⁹³ X. Moya, E. Stern-Taulats, S. Crossley, D. González-Alonso, S. Kar-Narayan, A. Planes, L. Mañosa und N. D. Mathur, *Advanced Materials* **25**, (2013) 1360.
- ⁹⁴ Q. Li, G. Zhang, X. Zhang, S. Jiang, Y. Zeng und Q. Wang, *Advanced Materials* **27**, (2015) 2236.
- ⁹⁵ A.-K. Axelsson, F. Le Goupil, L. J. Dunne, G. Manos, M. Valant und N. M. Alford, *Applied Physics Letters* **102**, (2013) 102902.
- ⁹⁶ D. Damjanovic, *Reports on Progress in Physics* **61**, (1998) 1267.
- ⁹⁷ M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek und A. Poredoš, *International Journal of Refrigeration* **40**, (2014) 174.
- ⁹⁸ A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt und A. Poredoš, *Magnetocaloric Energy Conversion: From Theory to Applications*, Springer, Cham, (2015).
- ⁹⁹ A. Tishin und Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric effect and its applications*, CRC Press, Bristol, (2003).
- ¹⁰⁰ J. He, J. Chen, Y. Zhou und J. T. Wang, *Energy Conversion and Management* **43**, (2002) 2319.

- 101 R. I. Epstein und K. J. Malloy, *Journal of Applied Physics* **106**, (2009) 64509.
- 102 M. E. Wood und W. H. Potter, *Cryogenics* **25**, (1985) 667.
- 103 T. M. Correia, S. Kar-Narayan, J. S. Young, J. F. Scott, N. D. Mathur, R. W. Whatmore und Q. Zhang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, (2011) 165407.
- 104 M. Sanlialp, V. V. Shvartsman, M. Acosta und D. C. Lupascu, *Journal of the American Ceramic Society* **99**, (2016) 4022.
- 105 M. G. Hilt, *A solid-state heat pump using electrocaloric ceramic elements*, Dissertation, Pennsylvania (2009).
- 106 G. C. Lin, X. M. Xiong, J. X. Zhang und Q. Wei, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **81**, (2005) 41.
- 107 B. Asbani, J.-L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak und M. El Marssi, *Applied Physics Letters* **106**, (2015) 42902.
- 108 X. Wang, F. Tian, C. Zhao, J. Wu, Y. Liu, B. Dkhil, M. Zhang, Z. Gao und X. Lou, *Applied Physics Letters* **107**, (2015) 252905.
- 109 J. Li, D. Zhang, S. Qin, T. Li, M. Wu, D. Wang, Y. Bai und X. Lou, *Acta Materialia* **115**, (2016) 58.
- 110 Z. Luo, D. Zhang, Y. Liu, D. Zhou, Y. Yao, C. Liu, B. Dkhil, X. Ren und X. Lou, *Applied Physics Letters* **105**, (2014) 102904.
- 111 G. Singh, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bhatt, A. K. Karnal, V. S. Tiwari und P. K. Gupta, *Applied Physics Letters* **102**, (2013) 82902.
- 112 M. Sanlialp, V. V. Shvartsman, M. Acosta, B. Dkhil und D. C. Lupascu, *Applied Physics Letters* **106**, (2015) 62901.
- 113 M. Sanlialp, C. Molin, V. V. Shvartsman, S. Gebhardt und D. C. Lupascu, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* **63**, (2016) 1690.
- 114 B. Rožič, J. Koruza, Z. Kutnjak, G. Cordoyiannis, B. Malič und M. Kosec, *Ferroelectrics* **446**, (2013) 39.
- 115 H. Baumgartner, *Elektrische Sättigungerscheinungen und elektrokalorischer Effekt von Kaliumphosphat KH_2PO_4* , Dissertation, Zürich (1950).
- 116 W. N. Lawless, *Physical Review B* **16**, (1977) 1.
- 117 F. Weyland, M. Acosta, J. Koruza, P. Breckner, J. Rödel und N. Novak, *Advanced Functional Materials* **26**, (2016) 7326.
- 118 X.-C. Zheng, G.-P. Zheng, Z. Lin und Z.-Y. Jiang, *Journal of Electroceramics* **28**, (2012) 20.
- 119 F. Le Goupil, J. Bennett, A.-K. Axelsson, M. Valant, A. Berenov, A. J. Bell, T. P. Comyn und N. M. Alford, *Applied Physics Letters* **107**, (2015) 172903.
- 120 F. Le Goupil, R. McKinnon, V. Koval, G. Viola, S. Dunn, A. Berenov, H. Yan und N. M. Alford, *Scientific reports* **6**, (2016) 28251.
- 121 Q. Li, J. Wang, L. Ma, H. Fan und Z. Li, *Materials Research Bulletin* **74**, (2016) 57.

- ¹²² F. Le Goupil und N. M. Alford, *APL Materials* **4**, (2016) 64104.
- ¹²³ X. Jiang, L. Luo, B. Wang, W. Li und H. Chen, *Ceramics International* **40**, (2014) 2627.
- ¹²⁴ B. A. Strukow, S. A. Taraskin und V. M. Varikash, *Fizika Tverdogo Tela* **10**, (1986) 1836.
- ¹²⁵ S. Crossley, W. Li, X. Moya und N. D. Mathur, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **374**, (2016) 2074.
- ¹²⁶ B. A. Tuttle und D. A. Payne, *Ferroelectrics* **37**, (1981) 603.
- ¹²⁷ R. B. Olsen, W. F. Butler, D. A. Payne, B. A. Tuttle und P. C. Held, *Physical Review Letters* **45**, (1980) 17.
- ¹²⁸ A. Fuith, H. Kabelka, E. Birks, L. Shebanovs und A. Sternberg, *Ferroelectrics* **237**, (2000) 153.
- ¹²⁹ J. Wang, T. Yang, K. Wei und X. Yao, *Applied Physics Letters* **102**, (2013) 152907.
- ¹³⁰ B. Rožič, B. Malič, H. Uršič, J. Holc, M. Kosec, B. Neese, Q. M. Zhang und Z. Kutnjak, *Ferroelectrics* **405**, (2010) 26.
- ¹³¹ R. Zhang, S. Peng, D. Xiao, Y. Wang, B. Yang, J. Zhu, P. Yu und W. Zhang, *Crystal Research and Technology* **33**, (1998) 5.
- ¹³² L. Luo, H. Chen, Y. Zhu, W. Li, H. Luo und Y. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, (2011) 8149.
- ¹³³ J. Hagberg, A. Uusimäki und H. Jantunen, *Applied Physics Letters* **92**, (2008) 132909.
- ¹³⁴ D. Guyomar, G. Sebald, B. Guiffard und L. Seveyrat, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, (2006) 4491.
- ¹³⁵ G. Sebald, L. Seveyrat, D. Guyomar, L. Lebrun, B. Guiffard und S. Pruvost, *Journal of Applied Physics* **100**, (2006) 124112.
- ¹³⁶ R. Chukka, J. W. Cheah, Z. Chen, P. Yang, S. Shannigrahi, J. Wang und L. Chen, *Applied Physics Letters* **98**, (2011) 242902.
- ¹³⁷ C. Molin, M. Sanlialp, V. Shvartsman, D. Lupascu, P. Neumeister, A. Schönecker und S. Gebhardt, *Journal of the European Ceramic Society* **35**, (2015) 2065.
- ¹³⁸ E. H. Birks, *Physica Status Solidi A* **94**, (1986) 523.
- ¹³⁹ L. A. Shebanov, E. H. Birks und K. J. Borman, *Ferroelectrics* **90**, (1989) 165.
- ¹⁴⁰ M. Valant, L. Dunne, A.-K. Axelsson, N. Alford, G. Manos, J. Peräntie, J. Hagberg, H. Jantunen und A. Dabkowski, *Physical Review B* **81**, (2010) 214110.
- ¹⁴¹ F. Le Goupil, A.-K. Axelsson, M. Valant, T. Lukasiewicz, J. Dec, A. Berenov und N. M. Alford, *Applied Physics Letters* **104**, (2014) 222911.
- ¹⁴² F. Le Goupil, A.-K. Axelsson, L. J. Dunne, M. Valant, G. Manos, T. Lukasiewicz, J. Dec, A. Berenov und N. M. Alford, *Advanced Energy Materials* **4**, (2014) 1301688.
- ¹⁴³ W. N. Lawless und A. J. Morrow, *Ferroelectrics* **15**, (1977) 159.

- ¹⁴⁴ Y. Zhao, X. Hao und Q. Zhang, *Journal of Materials Chemistry C* **3**, (2015) 1694.
- ¹⁴⁵ X. Q. Liu, T. T. Chen, Y. J. Wu, X. M. Chen und M. Valant, *Journal of the American Ceramic Society* **96**, (2013) 1021.
- ¹⁴⁶ H.-J. Ye, X.-S. Qian, D.-Y. Jeong, S. Zhang, Y. Zhou, W.-Z. Shao, L. Zhen und Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **105**, (2014) 152908.
- ¹⁴⁷ X.-S. Qian, H.-J. Ye, Y.-T. Zhang, H. Gu, X. Li, C. A. Randall und Q. M. Zhang, *Advanced Functional Materials* **24**, (2014) 1300.
- ¹⁴⁸ H. Gao, N. Sun, Y. Li, Q. Zhang, X. Hao, L. B. Kong und Q. Wang, *Ceramics International* **42**, (2016) 16439.
- ¹⁴⁹ S. Crossley, T. Usui, B. Nair, S. Kar-Narayan, X. Moya, S. Hirose, A. Ando und N. D. Mathur, *Applied Physics Letters* **108**, (2016) 32902.
- ¹⁵⁰ B. Rožič, M. Kosec, H. Uršič, J. Holc, B. Malič, Q. M. Zhang, R. Blinc, R. Pirc und Z. Kutnjak, *Journal of Applied Physics* **110**, (2011) 64118.
- ¹⁵¹ B. Peng, H. Fan und Q. Zhang, *Advanced Functional Materials* **23**, (2013) 2987.
- ¹⁵² J. H. Qiu und Q. Jiang, *Journal of Applied Physics* **103**, (2008) 34119.
- ¹⁵³ J. H. Qiu und Q. Jiang, *Solid State Communications* **149**, (2009) 1549.
- ¹⁵⁴ X. Zhang, J. B. Wang, B. Li, X. L. Zhong, X. J. Lou und Y. C. Zhou, *Journal of Applied Physics* **109**, (2011) 126102.
- ¹⁵⁵ J. H. Qiu und Q. Jiang, *European Physical Journal B* **71**, (2009) 15.
- ¹⁵⁶ B. Li, J. B. Wang, X. L. Zhong, F. Wang und Y. C. Zhou, *Journal of Applied Physics* **107**, (2010) 14109.
- ¹⁵⁷ G. Akcay, S. P. Alpay, J. V. Mantese und G. A. Rossetti, *Applied Physics Letters* **90**, (2007) 252909.
- ¹⁵⁸ J. Zhang, A. A. Heitmann, S. P. Alpay und G. A. Rossetti, *Journal of Materials Science* **44**, (2009) 5263.
- ¹⁵⁹ J. Zhang, S. P. Alpay und G. A. Rossetti, *Applied Physics Letters* **98**, (2011) 132907.
- ¹⁶⁰ R. Su, D. Zhang, Y. Liu, J. Lu, Z. Wang, L. Li, J. Bian, M. Wu, X. Lou und Y. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, (2016) 29033.
- ¹⁶¹ B. L. Liu, J. B. Wang, X. L. Zhong, K. Huang, B. Li, F. Wang, J. Xie und Y. C. Zhou, *RSC Advances* **4**, (2014) 24533.
- ¹⁶² M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim und C. S. Hwang, *Nano Energy* **12**, (2015) 131.
- ¹⁶³ M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, Y. H. Lee, S. D. Hyun und C. S. Hwang, *Advanced Materials* **28**, (2016) 7956.
- ¹⁶⁴ H. Maiwa und S.-H. Kim, *Ceramics International* **39**, (2013) 497.
- ¹⁶⁵ S. G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, R. Pirc, M. Lin, X. Li und L. Gorny, *Applied Physics Letters* **97**, (2010) 202901.
- ¹⁶⁶ H. Gao, X. Hao, Q. Zhang, S. An und L. B. Kong, *Journal of Alloys Compounds* **690**, (2017) 131.

- ¹⁶⁷ T. Zhang, W. Li, W. Cao, Y. Hou, Y. Yu und W. Fei, *Applied Physics Letters* **108**, (2016) 162902.
- ¹⁶⁸ J. Parui und S. B. Krupanidhi, *physica status solidi (RRL)* **2**, (2008) 230.
- ¹⁶⁹ M. Ye, T. Li, Q. Sun, Z. Liu, B. Peng, C. Huang, P. Lin, S. Ke, X. Zeng, X. Peng, L. Chen und H. Huang, *Journal of Materials Chemistry C* **4**, (2016) 3375.
- ¹⁷⁰ A. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott und N. D. Mathur, *Applied Physics Letters* **89**, (2006) 242912.
- ¹⁷¹ D. Saranya, J. Parui und S. B. Krupanidhi, *Ferroelectrics* **453**, (2013) 38.
- ¹⁷² D. Saranya, A. R. Chaudhuri, J. Parui und S. B. Krupandhi, *Bulletin of Materials Science* **32**, (2009) 259.
- ¹⁷³ T. M. Correia, J. S. Young, R. W. Whatmore, J. F. Scott, N. D. Mathur und Q. Zhang, *Applied Physics Letters* **95**, (2009) 182904.
- ¹⁷⁴ H. Chen, T.-L. Ren, X.-M. Wu, Y. Yang und L.-T. Liu, *Applied Physics Letters* **94**, (2009) 182902.
- ¹⁷⁵ X. Li, X.-S. Qian, H. Gu, X. Chen, S. G. Lu, M. Lin, F. Bateman und Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **101**, (2012) 132903.
- ¹⁷⁶ E. J. Garboczi, *Physical Review B* **38**, (1988) 13.
- ¹⁷⁷ M. S. Naidu und V. Kamaraju, *High voltage engineering*, Tata McGraw-Hill, New Delhi, (2004).
- ¹⁷⁸ G. Zhang, X. Zhang, T. Yang, Q. Li, L.-Q. Chen, S. Jiang und Q. Wang, *ACS nano* **9**, (2015) 7164.
- ¹⁷⁹ G. Zhang, Q. Li, H. Gu, S. Jiang, K. Han, M. R. Gadinski, M. A. Haque, Q. Zhang und Q. Wang, *Advanced Materials* **27**, (2015) 1450.
- ¹⁸⁰ S. G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak und B. Neese, *Applied Physics Letters* **98**, (2011) 122906.
- ¹⁸¹ P. F. Liu, J. L. Wang, X. J. Meng, J. Yang, B. Dkhil und J. H. Chu, *New Journal of Physics* **12**, (2010) 23035.
- ¹⁸² X. Li, X.-S. Qian, S. G. Lu, J. Cheng, Z. Fang und Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **99**, (2011) 52907.
- ¹⁸³ X.-Z. Chen, X. Li, X.-S. Qian, M. Lin, S. Wu, Q.-D. Shen und Q. M. Zhang, *Polymer* **54**, (2013) 5299.
- ¹⁸⁴ S. Kar-Narayan und N. D. Mathur, *Applied Physics Letters* **95**, (2009) 242903.
- ¹⁸⁵ S. Kar-Narayan und N. D. Mathur, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, (2010) 32002.
- ¹⁸⁶ Y. Bai, G. Zheng und S. Shi, *Applied Physics Letters* **96**, (2010) 192902.
- ¹⁸⁷ W. N. Lawless und C. F. Clark, *Physical Review B* **36**, (1987) 1.
- ¹⁸⁸ X.-S. Qian, S.-G. Lu, X. Li, H. Gu, L.-C. Chien und Q. Zhang, *Advanced Functional Materials* **23**, (2013) 2894.
- ¹⁸⁹ D. Matsunami und A. Fujita, *Applied Physics Letters* **106**, (2015) 42901.

- ¹⁹⁰ B. Lu, X. Wen, Z. Tang, B. Liang, T. Tao, Z. Xie, T. Zhang, X. Tang, Y. Xiang, J. Liao und S. Lu, *Science China Technological Sciences* **59**, (2016) 1054.
- ¹⁹¹ L. Fulanović, S. Drnovšek, H. Uršič, M. Vrabelj, D. Kuščer, K. Makarovič, V. Bobnar, Z. Kutnjak und B. Malič, *Journal of the European Ceramic Society* **37**, (2017) 599.
- ¹⁹² S. Hirose, T. Usui, S. Crossley, B. Nair, A. Ando, X. Moya und N. D. Mathur, *APL Materials* **4**, (2016) 64105.
- ¹⁹³ E. Birks, M. Duce und A. Sternberg, *Ferroelectrics* **400**, (2010) 336.
- ¹⁹⁴ H. Kabelka, A. Fuith, E. Birks und A. Sternberg, *Ferroelectrics* **258**, (2001) 61.
- ¹⁹⁵ R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc und Q. M. Zhang, *Journal of Applied Physics* **110**, (2011) 74113.
- ¹⁹⁶ G. Akcay, S. P. Alpay, G. A. Rossetti und J. F. Scott, *Journal of Applied Physics* **103**, (2008) 24104.
- ¹⁹⁷ M. C. Rose und R. E. Cohen, *Physical Review Letters* **109**, (2012) 187604.
- ¹⁹⁸ N. Novak, Z. Kutnjak und R. Pirc, *Europhysics Letters* **103**, (2013) 47001.
- ¹⁹⁹ N. Novak, R. Pirc und Z. Kutnjak, *Physical Review B* **87**, (2013) 104102.
- ²⁰⁰ Y. Liu, J. F. Scott und B. Dkhil, *APL Materials* **4**, (2016) 64109.
- ²⁰¹ F. Forlani und N. Minnaja, *Physica Status Solidi* **4**, (1964) 311.
- ²⁰² V. K. Agarwal und V. K. Srivastava, *Thin Solid Films* **8**, (1971) 377.
- ²⁰³ H. K. Kim und F. G. Shi, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **8**, (2001) 248.
- ²⁰⁴ R. E. Newnham, *Properties of materials*, Oxford University Press, New York, (2005).
- ²⁰⁵ R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc und Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **98**, (2011) 21909.
- ²⁰⁶ P. Blumenthal und A. Raatz, *Europhysics Letters* **115**, (2016) 17004.
- ²⁰⁷ Y. V. Sinyavsky und V. M. Brodyansky, *Ferroelectrics* **131**, (1992) 321.
- ²⁰⁸ U. Tomc, J. Tušek, A. Kitanovski und A. Poredoš, *International Journal of Refrigeration* **37**, (2014) 185.
- ²⁰⁹ D. Guo, J. Gao, Y.-J. Yu, S. Santhanam, A. Slippey, G. K. Fedder, A. J. McGaughey und S.-C. Yao, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **72**, (2014) 559.
- ²¹⁰ B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf und A. Kitanovski, *International Journal of Refrigeration* **33**, (2010) 1029.
- ²¹¹ H. Gu, X.-s. Qian, H.-J. Ye und Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **105**, (2014) 162905.
- ²¹² V. Casasanta, *Electrocaloric cooling*, Pub No.: US 2011/0146308 A1, US Patent Application Publication (2011).
- ²¹³ W. N. Lawless, *Journal of Applied Physics* **40**, (1969) 4448.

- 214 S. F. Karmanenko, O. V. Pakhomov, A. M. Prudan, A. S. Starkov und A. Eskov, *Journal of the European Ceramic Society* **27**, (2007) 3109.
- 215 O. V. Pakhomov, S. F. Karmanenko, A. A. Semenov, A. S. Starkov und A. V. Eskov, *Technical Physics* **55**, (2010) 1155.
- 216 J. F. Scott, *Science* **315**, (2007) 954.
- 217 M. Valant, *Progress in Materials Science* **57**, (2012) 980.
- 218 A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc und A. Poredoš, *International Journal of Refrigeration* **57**, (2015) 288.
- 219 J. Li, Y. Bai, S. Qin, J. Fu, R. Zuo und L. Qiao, *Applied Physics Letters* **109**, (2016) 162902.
- 220 A. S. Starkov und O. V. Pakhomov, *Technical Physics Letters* **36**, (2010) 1.
- 221 L. Jin, V. Porokhonskyy und D. Damjanovic, *Applied Physics Letters* **96**, (2010) 242902.
- 222 P. Bintachitt, S. Jesse, D. Damjanovic, Y. Han, I. M. Reaney, S. Trolier-McKinstry und S. V. Kalinin, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**, (2010) 7219.
- 223 F. Le Goupil, A. Berenov, A.-K. Axelsson, M. Valant und N. M. Alford, *Journal of Applied Physics* **111**, (2012) 124109.
- 224 R. Blinc, *Advanced ferroelectricity*, Oxford University Press, New York, (2011).
- 225 X. Li, S.-G. Lu, X.-Z. Chen, H. Gu, X.-S. Qian und Q. M. Zhang, *Journal of Materials Chemistry C* **1**, (2012) 23.
- 226 M. Marathe, A. Grünebohm, T. Nishimatsu, P. Entel und C. Ederer, *Physical Review B* **93**, (2016) 5.
- 227 M. E. Lines und A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford, (2009).
- 228 S. G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, X. Li, E. Furman, L. J. Gorny, M. Lin, B. Malič, M. Kosec, R. Blinc und R. Pirc, *Applied Physics Letters* **97**, (2010) 162904.
- 229 S. G. Lu, B. Rozic, Z. Kutnjiak und Q. M. Zhang, *Integrated Ferroelectrics* **125**, (2011) 176.
- 230 L. J. Dunne, M. Valant, A.-K. Axelsson, G. Manos und N. M. Alford, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, (2011) 375404.
- 231 B. Rožič, Z. Kutnjak, B. Neese, S.-G. Lu und Q. Zhang, *Phase Transitions* **83**, (2010) 819.
- 232 S. Kar-Narayan, S. Crossley, X. Moya, V. Kovacova, J. Abergel, A. Bontempi, N. Baier, E. Defay und N. D. Mathur, *Applied Physics Letters* **102**, (2013) 32903.
- 233 N. Novak, R. Pirc und Z. Kutnjak, *Europhysics Letters* **102**, (2013) 17003.
- 234 Z. Kutnjak, J. Petzelt und R. Blinc, *Nature* **441**, (2006) 956.
- 235 T. Tong, J. Karthik, R. V. K. Mangalam, L. W. Martin und D. G. Cahill, *Physical Review B* **90**, (2014) 9.

- 236 G. Sebold, L. Seveyrat, J.-F. Capsal, P.-J. Cottinet und D. Guyomar, *Applied Physics Letters* **101**, (2012) 22907.
- 237 D. Guo, J. Gao, Y.-J. Yu, S. Santhanam, G. K. Fedder, A. J. H. McGaughey und S. C. Yao, *Applied Physics Letters* **105**, (2014) 31906.
- 238 Y. Liu, J. F. Scott und B. Dkhil, *Applied Physics Reviews* **3**, (2016) 31102.
- 239 Y. Liu, B. Dkhil und E. Defay, *ACS Energy Letters* **1**, (2016) 521.
- 240 S. Crossley, J. R. McGinnigle, S. Kar-Narayan und N. D. Mathur, *Applied Physics Letters* **104**, (2014) 82909.
- 241 G. Höhne, W. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer, Berlin, New York, (1996).
- 242 Netzsch, *Dynamische Differenzkalorimetrie*, www.netzsch-thermal-analysis.com, 2014.
- 243 J. del Cerro, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **20**, (1987) 609.
- 244 M. Sanlialp, V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, C. Molin und S. Gebhardt, *IE-EE proceedings* (2015).
- 245 K. Lucas, *Thermodynamik*, Springer, Berlin, (1995).
- 246 W. Umrath, *Grundlagen der Vakuumtechnik*, Pfeiffer Vakuumtechnik, Köln (1997).
- 247 Y. Guo, H. Luo, Di Ling, H. Xu, T. He und Z. Yin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, (2003) 77.
- 248 T. R. ShROUT, Z. P. Chang, N. Kim und S. Markgraf, *Ferroelectrics Letters* **12**, (1990) 63.
- 249 H. Ouchi, *Journal of the American Ceramic Society* **51**, (1968) 169.
- 250 S.-E. Park und T. R. ShROUT, *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* **44**, (1997) 1140.
- 251 S.-E. Park und T. R. ShROUT, *Journal of Applied Physics* **82**, (1997) 1804.
- 252 J. Peräntie, H. N. Tailor, J. Hagberg, H. Jantunen und Z.-G. Ye, *Journal of Applied Physics* **114**, (2013) 174105.
- 253 L. Shaobo und L. Yanqiu, *Materials Science and Engineering B* **113**, (2004) 46.
- 254 L. Cao, X. Yao, Z. Xu und Y. Feng, *Ceramics International* **30**, (2004) 1373.
- 255 L. Cao, X. Yao und Z. Xu, *Ceramics International* **30**, (2004) 1369.
- 256 J. T. Wang und F. Tang, *Materials Chemistry and Physics* **75**, (2002) 86.
- 257 L. Luo, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, H. Luo und M. Es-Souni, *Journal of Applied Physics* **114**, (2013) 224112.
- 258 J. H. Park, J. Park, J. G. Park, B. K. Kim und Y. Kim, *Journal of the European Ceramic Society* **21**, (2001) 1383.
- 259 L. Luo, W. Li, Y. Zhu und J. Wang, *Solid State Communications* **149**, (2009) 978.
- 260 A. A. Cavalheiro, J. C. Bruno, M. A. Zaghete und J. A. Varela, *Journal of Materials Science* **42**, (2007) 828.

- 261 J. S. Ko, Y. H. Shin und S. W. Choi, *Ferroelectrics* **158**, (2011) 259.
- 262 S. L. Swartz und T. R. Shroud, *Materials Research Bulletin* **17**, (1982) 1245.
- 263 D. Q. Xiao, *Materials Chemistry and Physics* **57**, (1998) 182.
- 264 C. Molin und S. Gebhardt, *Ferroelectrics* **498**, (2016) 111.
- 265 Y. Sato, H. Kanai und Y. Yamshita, *Journal of the American Ceramic Society* **79**, (1996) 261.
- 266 G. G. Guzman-Verri und P. B. Littlewood, *APL Materials* **4**, (2016) 064106.
- 267 Y. Bai, G.-P. Zheng, K. Ding, L. Qiao, S.-Q. Shi und D. Guo, *Journal of Applied Physics* **110**, (2011) 94103.
- 268 Y. Bai, K. Ding, G.-P. Zheng, S.-Q. Shi, J.-L. Cao und L. Qiao, *AIP Advances* **2**, (2012) 022162.
- 269 Y. Bai, K. Ding, G.-P. Zheng, S.-Q. Shi und L. Qiao, *Physics Status Solidi A* **209**, (2012) 941.
- 270 S. Beckman, L. Wan, J. A. Barr und T. Nishimatsu, *Materials Letters* **89**, (2012) 254.
- 271 A. Grünebohm und T. Nishimatsu, *Physical Review B* **93**, (2016) 13.
- 272 M. Marathe und C. Ederer, *Applied Physics Letters* **104**, (2014) 212902.
- 273 T. Nishimatsu, J. A. Barr und S. P. Beckman, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, (2013) 114605.
- 274 I. Ponomareva und S. Lisenkov, *Physical Review Letters* **108**, (2012) 167604.
- 275 L. Luo, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni und H. Luo, *Applied Physics Letters* **101**, (2012) 062907.
- 276 R. Chukka, S. Vandrangi, Z. Chen, L. You, J. Wang, P. Yang und L. Chen, *AIP Advances* **3**, (2013) 072118.
- 277 Y.-B. Ma, A. Grünebohm, K.-C. Meyer, K. Albe und B.-X. Xu, *Physical Review B* **94**, (2016) 9.
- 278 M. Marathe, D. Renggli, M. Sanli alp, M. O. Karabasov, V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, A. Grünebohm und C. Ederer, *Physical Review B* (2017) *submitted*.
- 279 T. Nishimatsu, M. Iwamoto, Y. Kawazoe und U. V. Waghmare, *Physical Review B* **82**, (2010) 13.
- 280 A. J. Bell, *Journal of Applied Physics* **89**, (2001) 3907.
- 281 Y. L. Li, L. E. Cross und L. Q. Chen, *Journal of Applied Physics* **98**, (2005) 64101.
- 282 W. Liu und X. Ren, *Physical Review Letters* **103**, (2009) 257602.
- 283 Y. Yao, C. Zhou, D. Lv, D. Wang, H. Wu, Y. Yang und X. Ren, *Europhysics Letters* **98**, (2012) 27008.
- 284 V. V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. K. Xu und S. G. Lu, *Journal of Applied Physics* **99**, (2006) 124111.
- 285 V. Mueller, H. Beige und H.-P. Abicht, *Applied Physics Letters* **84**, (2004) 1341.

- 286 C. Lei, A. A. Bokov und Z.-G. Ye, *Journal of Applied Physics* **101**, (2007) 84105.
- 287 L. Xie, Y. L. Li, R. Yu, Z. Y. Cheng, X. Y. Wei, X. Yao, C. L. Jia, K. Urban, A. A. Bokov, Z.-G. Ye und J. Zhu, *Physical Review B* **85**, (2012) 1.
- 288 S. K. Upadhyay, V. R. Reddy, P. Bag, R. Rawat, S. M. Gupta und A. Gupta, *Applied Physics Letters* **105**, (2014) 112907.
- 289 Y. Hou, L. Yang, X. Qian, T. Zhang und Q. M. Zhang, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **374**, (2016) 2074.
- 290 X. Zhang, L. Wu, S. Gao, J. Q. Liu, B. Xu, Y. D. Xia, J. Yin und Z. G. Liu, *AIP Advances* **5**, (2015) 047134.
- 291 W. Kleemann, S. Miga, Z. K. Xu, S. G. Lu und J. Dec, *Applied Physics Letters* **104**, (2014) 182910.
- 292 Z. K. Liu, X. Li und Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **101**, (2012) 082904.
- 293 Y. Bai, X. Han und L. Qiao, *Applied Physics Letters* **102**, (2013) 252904.
- 294 M. McQuarrie und F. W. Behnke, *Journal of the American Ceramic Society* **37**, (1954) 539.
- 295 M. Acosta, N. Khakpash, T. Someya, N. Novak, W. Jo, H. Nagata, G. A. Rossetti und J. Rödel, *Physical Review B* **91**, (2015) 104108.
- 296 M. Acosta, N. Novak, W. Jo und J. Rödel, *Acta Materialia* **80**, (2014) 48.
- 297 D. R. J. Brandt, M. Acosta, J. Koruza und K. G. Webber, *Journal of Applied Physics* **115**, (2014) 204107.
- 298 X. Yan, K. H. Lam, X. Li, R. Chen, W. Ren, X. Ren, Q. Zhou und K. K. Shung, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* **60**, (2013) 1272.
- 299 S.-H. Shin und J.-H. Yoo, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* **15**, (2014) 226.
- 300 J. Wang, T. Yang, S. Chen, G. Li, Q. Zhang und X. Yao, *Journal of Alloys and Compounds* **550**, (2013) 561.
- 301 Y. Zhou, Q. Lin, W. Liu und D. Wang, *RSC Advances* **6**, (2016) 14084.
- 302 Y. Bai, D. Wei und L.-J. Qiao, *Applied Physics Letters* **107**, (2015) 192904.
- 303 S. Zhukov, Y. A. Genenko, M. Acosta, H. Humburg, W. Jo, J. Rödel und H. von Seggern, *Applied Physics Letters* **103**, (2013) 152904.
- 304 M. Acosta, N. Novak, G. A. Rossetti und J. Rödel, *Applied Physics Letters* **107**, (2015) 142906.
- 305 G. G. Wiseman, *IEEE Transactions on Electron Devices* **16**, (1969) 588.
- 306 L. Shebanov und K. Borman, *Ferroelectrics* **127**, (1992) 143.
- 307 S. G. Lu, Z. H. Cai, Y. X. Ouyang, Y. M. Deng, S. J. Zhang und Q. M. Zhang, *Ceramics International* **41**, (2015) 15.
- 308 Y. Shi und A. Soh, *Acta Materialia* **59**, (2011) 5574.
- 309 V. V. Shvartsman, J. Zhai und W. Kleemann, *Ferroelectrics* **379**, (2009) 77.

- ³¹⁰ Z. Yu, C. Ang, R. Guo and A. S. Bhalla, *Journal of Applied Physics* **92**, (2002) 1489.
- ³¹¹ A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar und A. S. Bhalla, *Journal of Materials Science* **41**, (2006) 87.
- ³¹² Z. Yu, R. Guo und A. S. Bhalla, *Applied Physics Letters* **77**, (2000) 1535.
- ³¹³ Z. Yu, R. Guo und A. S. Bhalla, *Journal of Applied Physics* **88**, (2000) 410.
- ³¹⁴ B. Jaffe, W. R. Cook und H. L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, R.A.N. Publishers, Ohio, (1971).
- ³¹⁵ Y. Liu, H. Strozyk, B. Dkhil und E. Defay, *Applied Physics Letters* **109**, (2016) 212902.
- ³¹⁶ Y. Bai, G.-P. Zheng and S.-Q. Shi, *Journal of Applied Physics* **108**, (2010) 104102.
- ³¹⁷ C. Molin, J. Peräntie, F. Le Goupil, F. Weyland, M. Sanlialp, N. Stingelin, N. Novak, D. C. Lupascu und S. Gebhardt, *Journal of the American Ceramic Society* **66**, (2017) 192.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Ausrichtung von Dipolen bei polaren Materialien	6
2.2 Spannungs- und Stromverlauf in Zeitabhängigkeit bei einem idealen und realen Kondensator.....	7
2.3 Grundtypen von Polarisationsmechanismen (nach Ref. 12)	8
2.4 Dispersions- und Verlustspektrum der komplexen Permittivitätsszahl ϵ^* als Funktion der Frequenz (nach Ref. 12).....	9
2.5 a) Kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen) nach Symmetriegruppen (Bezeichnungen nach Hermann-Mauguin-Symbolik); b) Dielektrika und die Untergruppen (nach Ref. 12).....	11
2.6 Schematische Darstellung eines ferroelektrischen Kristalls bestehend aus zwei Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung.....	12
2.7 Typischer Verlauf einer ferroelektrischen Hystereseschleife.....	14
2.8 Typische Dehnungskurve eines Ferroelektrikums	14
2.9 Qualitatives Temperaturverhalten der Ferroelektrika bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung: (a) Abhängigkeit der freien Energie von der Polarisierung für $T > T_c$ (1), $T = T_c$ (2), $T < T_c$ (3); (b) Abhängigkeit der spontanen Polarisierung P_s von der Temperatur; c) Abhängigkeit der reziproken Permittivität von der Temperatur.	17
2.10 Qualitatives Temperaturverhalten der Ferroelektrika bei einem Phasenübergang erster Ordnung: (a) Abhängigkeit der freien Energie von der Polarisierung für $T > T_C$ (1), $T = T_C$ (2), $T = T_0 < T_C$ (3); (b) Abhängigkeit der spontanen Polarisierung P_s von der Temperatur; (c) Abhängigkeit der reziproken Permittivität von der Temperatur.	19
2.11 Einheitszelle von Bariumtitanat in der kubischen Phase ($T > T_c$).....	20
2.12 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante (a) und spontane Polarisierung P_s (b) der Elementarzelle von Bariumtitanat (nach Ref. 28)	21
2.13 Antiparallele Anordnung der Dipolmomente in einem Antiferroelektrikum im einfach kubischen Gitter.....	22
2.14 Doppelhysteresekurve eines Antiferroelektrikums	23
2.15 Vergleich zwischen den Eigenschaften von normalen Ferroelektrika und Relaxoren; eigene Polarisations- und Permittivitätsmessungen (nach Ref. 47).....	25
2.16 Schematische Darstellung der PNRs bezüglich der verschiedenen Modelle. a) Dipolar Glas mit eingebetteten PNRs in einer pseudokubischen Matrix b) zerstreutes Ferroelektrikum mit Nanodomänen aufgrund von Zufallsfeldern. Pfeile stellen die Dipolmomente dar.	27
2.17 Dielektrische Permittivität als Funktion der Temperatur für zwei unterschiedliche Relaxor-Strukturen: (a) ein kanonischer Relaxor, der beim Abkühlen von der ergodischen in die nicht-ergodische Phase übergeht, (b) Relaxor mit einem scharfen Übergang zwischen der ergodischen und der ferroelektrischen Phase bei $T_c < T_M$. (nach Ref. 18).....	28

2.18 Schematische Darstellung der Temperatur- und Elektrisches Feld-abhängige Phasen der kanonischen Relaxoren (Bsp.: PMN-System). Rote Linie weist auf die Isotherm-Bedingung hin und die blaue Linie auf die Isosfeld-Bedingung (nach Ref. 53).....	30
3.1 Funktionsweise des elektrokalendarischen Effekts.....	31
3.2 Entropie in Abhängigkeit der Temperatur und des elektrischen Feldes. Der Pfad von $S(E_1, T_1)$ zum $S(E_2, T_1)$ repräsentiert den isothermen Prozess und der Pfad von $S(E_1, T_1)$ zum $S(E_2, T_2)$ den adiabatischen Prozess. (Ref. 65).....	32
3.3 Schematisches Diagramm für (a) einen Gas-Kompressor Kühlkreislauf und für (b) einen elektrokalendarischen Kühlkreislauf mit jeweils zwei konstanten Entropieübergängen ($1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$) und zwei Übergängen mit konstantem Druck bzw. konstantem elektrischem Feld E ($2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$). (nach Ref. 68)	34
3.4 Analogie der kalorischen Effekte und deren Funktionsweise. Bei MCE stellen die Pfeile die magnetischen Dipole dar, die mit magnetischem Feld orientiert werden. Die viereckigen Symbole bei eCE und BCE symbolisieren die Einheitszellen im Material, die mit uniaxialem bzw. hydrostatischem Druck belastet werden. (nach Ref. 69).....	35
3.5 Anzahl der Veröffentlichungen über die kalorischen Effekte seit 1930 (nach Ref. ⁵ , Stand: Januar 2017, Quelle: <i>Web of Science</i>)	40
3.6 Schematische Darstellung der elektrothermalen Kopplung zwischen dem elektrokalendarischen und pyroelektrischen Effekt.....	43
3.7 Schematische Darstellung der Carnot-, Brayton- und Ericsson Zyklen im Entropie-Temperatur (S-T) Diagramm	48
3.8 Schematischer Aufbau eines Vielschichtkondensators (MLC). Die Anschlusskontakte werden bei der ECE-Messung zur Aktivierung der obersten und untersten dielektrischen Schicht nach oben und nach unten verlängert.....	60
3.9 Elektrokalendarische Temperaturänderung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld für Materialien der Tabellen 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 und 3.6. EC-Temperaturänderung ΔT wird als Betrag gezeigt, sodass positive und negative ECE-Werte miteinbezogen werden können.....	62
3.10 Elektrokalendarischer Koeffizient in Abhängigkeit vom elektrischen Feld für Materialien der Tabellen 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 und 3.6. EC-Koeffizient $\Delta T/\Delta E$ wird als Betrag gezeigt, sodass positive und negative ECE-Werte miteinbezogen werden können.	63
3.11 Entropieverlauf als Funktion der Temperatur im Falle (1) eines Phasenübergangs erster Ordnung, (2) eines Phasenübergangs zweiter Ordnung und (3) ohne Phasenübergang.	64
3.12 Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen angelegten elektrischen Feldern für ein Material mit Phasenübergang erster Ordnung (nach Ref. 200).....	65

3.13 Dielektrische Durchschlagsfestigkeit als Funktion der Materialdicke. Die grau hinterlegten Flächen zeigen die in diesem Bereich dominierenden Hauptmechanismen für den entsprechenden Durchschlag. (nach Ref. 203).....	67
3.14 Klassifizierung der Typen von EC-Kühlgeräten (nach Ref. 206)	70
3.15 Schematischer Aufbau des „ <i>translational fluidic AER</i> “ (oben) und „ <i>translational solid AER</i> “ (unten) (Ref. 206).....	71
3.16 Schematischer Aufbau des „ <i>rotating solid AER</i> “ (Ref. 211)	73
3.17 Konzept des kaskadenförmigen EC-Kühlgeräts mit (a) beweglichen EC-Elementen, (b) thermischen Schaltern bzw. Dioden und (c) ohne Bewegung (statische Kaskade) (nach Ref. 206).....	74
4.1 Statistik über elektrokalorische Publikationen mit der Relation der indirekten Messmethode zu direkten Messmethoden. Quelle: <i>Web of Science</i> – Februar 2017.....	77
4.2 Sawyer-Tower Schaltung zur Messung der Hysteresenkurve P(E)	78
4.3 Typische Hysteresekurven P(E) in Abhängigkeit vom elektrischen Feld bei unterschiedlichen Temperaturen und $f = 100$ Hz für $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) Probe. (Ref. 113)	80
4.4 Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten E-Feldern für $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ (BZT-12) Probe.. (Ref. 113).....	80
4.5 Kalkulierte spezifische Wärmekapazität des BaTiO_3 Kristalls mit dem Hamiltonian Modell in Abhängigkeit der Temperatur und elektrischem Feld. Für den besseren Vergleich wurde der Dulong-Petit Wert ($= 3 k_B$) als schwarze Linie eingezeichnet. Die rote Linie zeigt den kleinsten Wert für c_p bei höherer Temperatur. Die Temperaturskala wurde vom eingesetzten Simulations-Modell übernommen, stimmt jedoch nicht mit dem Phasenübergang vom realen BaTiO_3 Kristall überein. (Ref. 226).....	83
4.6 Typischer zeitabhängiger Verlauf der EC-Temperaturänderung mit der direkten Messmethode und Funktion des E-Felds. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf unter ideal-adiabatischer Bedingung.	86
4.7 <i>Links</i> : Wärmebild der MLC Oberfläche, das aufgrund der Oberflächenrauheit Unterschiede im Emissionsgrad zeigt, die zu lokalen Temperaturvariationen führen. <i>Rechts</i> : EC-Temperaturänderungen auf vier unterschiedlichen Lokalisationen, die im linken Bild gekennzeichnet sind. (Ref. 232)	90
4.8 Schematische Darstellung der SThM Thermometer-Spitze (Ref. 65).....	91
4.9 Schematische Darstellung der DSC-Messzelle (Ref. 242).....	92
4.10 Zeitabhängige DSC-Messung mit einer Referenz (oben: gestrichelte Kurve) und Probe (oben: durchgezogene Kurve). Die Probe erfährt einen Schmelzübergang bei T_M . Daraus resultiert eine Temperaturdifferenz, die im unteren Diagramm gezeigt wird und proportional zur Enthalpieänderung ΔH ist.	93
4.11 Modifizierte DSC-Messzelle zur Bestimmung des ECE in isothermer Bedingung (Ref. 113)	94
4.12 Federkontaktstifte und DSC-Deckel mit Schrauben miteinander fixiert	96

4.13 Bild von der inneren DSC-Messzelle mit Alumina-Tiegel für ECE-Messungen. Links: Referenz und Rechts: Probenseite mit einem kurzen Draht mit der Mitte der Zelle elektrisch kontaktiert.....	96
4.14 Typischer DSC Verlauf für ECE Messungen. Untersuchte Probe: Ba(Zr _{0,2} Ti _{0,8})O ₃ (BZT-20) bei drei unterschiedlichen E-Feldern (E = 1, 1,5 und 2 kV/mm) (Ref. 244).....	97
4.15 Schematische Darstellungen der Widerstandsbauformen für die Messung des thermischen Korrekturfaktors; (a) vorherige Widerstandsbauform mit vier kleinen 0603-SMD-Widerständen auf einer Messing-Platte gelötet – Gesamtwiderstand: 1 kΩ; (b) verbesserte Widerstandsbauform mit bifilarer Wicklung des lackierten ISAOHM [®] Widerstanddrahts (0,03 mm dünn) um eine 1mm hohe Keramik – Gesamtwiderstand: 780 Ω. Die Keramik wurde oben und unten mit Silberleitlack gepinselt und mit Widerstandsdraht kontaktiert.	100
4.16 Thermischer Korrekturfaktor der ECE-Messung mit der DSC in Abhängigkeit der Temperatur. Die rote Kurve zeigt ein Polynom-Fit zweiter Ordnung zu den experimentellen Daten. Inset: Joulesche Wärme, die durch den individuell gefertigten Widerstand zeitabhängig generiert wird (hier beispielhaft bei 303 K). Die Steigung korrespondiert der Verlustleistung P _{gemessen}	101
4.17 Benutzeroberfläche des LabVIEW Programms für die Steuerung des Keithley 3390 Funktions-Signalgenerator	102
4.18 Zeitabhängiger Verlauf der eingestellten Parameter durch LabVIEW für den Funktions-Signalgenerator	104
4.19 Wärmetransport in Abhängigkeit des Drucks (Ref. 246).....	106
4.20 Abschnitt der inneren Kammer des quasi-adiabatischen Kalorimeters mit der kontaktierten Probe.....	107
4.21 Äußere Kammer des quasi-adiabatischen Kalorimeters mit Heiz- (H) und Kühlleitungen (G). Die innere Kammer (E) wird in die äußere Kammer versetzt. .	108
4.22 Ansicht des quasi-adiabatischen Kalorimeters mit geöffnetem Glockenkammer und Ventilsystem für Hochvakuum.....	109
4.23 Schematische Darstellung der Atmosphärenregelung im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit sechs pneumatischen Eckventilen.....	109
4.24 Übersicht der eingesetzten Hardware für die ECE-Messung mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter und Vollautomatisierung mit LabVIEW (siehe Anhang).....	110
4.25 Flussdiagramm des Messablaufs zur Bestimmung des ECE mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter	113
4.26 Typischer zeitabhängiger Verlauf für ECE-Messungen mit quasi-adiabatischem Kalorimeter bei T = 51,5 °C. Untersuchte Probe: Ba(Zr _{0,2} Ti _{0,8})O ₃ (BZT-20) bei drei unterschiedlichen E-Feldern (E = 1, 1,5 und 2 kV/mm).	114

4.27 Typischer zeitabhängiger Verlauf mit einer „dünnen“ Probe (kleine thermische Masse mit einer Dicke von $d = 0,08$ mm) für EC-Messungen mit quasi-adiabatischem Kalorimeter bei $T = 22,15$ °C. Untersuchte Probe: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ (BZT-12) bei drei unterschiedlichen E-Feldern ($E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm).	115
4.28 Relaxationszeiten des quasi-adiabatischen Kalorimeters in Abhängigkeit der Temperatur für BZT-12 Probe mit einem E-Feld von $E = 1,5$ kV/mm.....	117
4.29 EC-Messverlauf in Abhängigkeit der Zeit im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit oxidierten (nicht vergoldeten) Kammerwänden. Probe: BZT-20 mit $E = 2$ kV/mm bei $T = 22,4$ °C.....	119
4.30 EC-Messverlauf in Abhängigkeit der Zeit im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit vergoldeten Kammerwänden. Probe: BZT-20 mit $E = 2$ kV/mm bei $T = 22,4$ °C.....	119
4.31 EC-Messung im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit dickem Thermoelement mit der BZT-20 Probe	120
4.32 EC-Messung im quasi-adiabatischen Kalorimeter mit dünnem Thermoelement mit der BZT-20 Probe	120
5.1 Phasendiagramm des $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ Systems (nach Ref. 247).....	126
5.2 Röntgenbeugung-Spektren für undotierten und dotierte PMN-8PT Systeme (Ref. 137).....	128
5.3 Temperatur der maximalen Permittivität T_m in Abhängigkeit der Messfrequenz (logarithmische Skala) (Ref. 137)	129
5.4 Relative Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur gemessen bei $f = 1$ kHz. Vergleich des undotierten PMN-8PT Systems mit dotierten Systemen. (nach Ref. 137).....	130
5.5 Dielektrischer Verlustfaktor $\tan\delta$ in Abhängigkeit der Temperatur gemessen bei $f = 1$ kHz. Vergleich des undotierten PMN-8PT Systems mit dotierten Systemen. (nach Ref. 137).....	130
5.6 P-E Hysteresekurven der undotierten und dotierten PMN-8PT Materialsysteme. Gemessen bei $f = 50$ Hz und $T = 22$ °C. (nach Ref. 137)	131
5.7 Typischer zeitabhängiger Verlauf für EC-Messung mit der DSC für die PMN-8PT Probe bei $T = 50$ °C.	132
5.8 Maximum der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} in Abhängigkeit des E-Felds für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme (nach Ref. 137)	133
5.9 EC-Entropieänderung für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme mit $\Delta E = 2$ kV/mm (nach Ref. 137).....	134
5.10 EC-Temperaturänderung für undotierte und dotierte PMN-8PT Systeme mit $\Delta E = 2$ kV/mm (nach Ref. 137).....	134
5.11 Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_r' und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ für die PMN-8PT MLC_86 Probe (86 μm Lage). Inset: P-E Hysteresekurve bei Raumtemperatur und $f = 5$ Hz. (nach Ref. 317)	137

5.12	Zeitabhängiger Verlauf der EC-Temperaturänderung der PMN-8PT MLC ₈₆ Probe bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ mit $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$. Gemessen mit quasi-adiabatischem Kalorimeter (AC) und Thermoelement (TC). (nach Ref. 317)	139
5.13	Zeitabhängiger Verlauf der EC-Temperaturänderung der PMN-8PT MLC ₈₆ Probe bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ mit $\Delta E = 2 \text{ kV/mm}$. Gemessen mit modifiziertem DSC und Thermistor (DTR). (nach Ref. 317).....	139
5.14	Vergleich der EC-Temperaturänderungen ΔT_{EC} der PMN-8PT MLC ₈₆ Probe mit vier unterschiedlichen EC-Messgeräten (AC, DSC, TC, DTR) mit unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 4 \text{ kV/mm}$, 8 kV/mm , 12 kV/mm) und in Abhängigkeit der Temperatur. (nach Ref. 317)	140
5.15	Vergleich der EC-Temperaturänderungen ΔT_{EC} mit unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 4 \text{ kV/mm}$, 8 kV/mm , 12 kV/mm) in Abhängigkeit der MLC-Schichtdicken $39 \mu\text{m}$ und $86 \mu\text{m}$. (nach Ref. 317).....	142
5.16	Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ϵ_r' und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ für die BTO-Probe (Proben-ID: MS040). Inset: P-E Hysteresekurve bei Raumtemperatur und $f = 100 \text{ Hz}$	144
5.17	Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur der BTO Bulk-Keramik Probe (gemessen beim Aufheizen).....	145
5.18	Direkt gemessene EC-Entropieänderung ΔS_{EC} der BTO Bulk-Probe als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche E-Felder ($\Delta E = 1 \text{ kV/mm}$, $1,5 \text{ kV/mm}$, 2 kV/mm).	147
5.19	Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der BTO Bulk-Probe als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche E-Felder ($\Delta E = 1 \text{ kV/mm}$, $1,5 \text{ kV/mm}$, 2 kV/mm).	147
5.20	Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der BTO MLC-Probe mit quasi-adiabatischem Kalorimeter als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche E-Felder ($\Delta E = 10 \text{ kV/mm}$, 15 kV/mm , 20 kV/mm).	148
5.21	Elektrisches Feld versus Temperatur (E-T) Phasendiagramm des BTO-System für angelegte E-Felder entlang (a) [001], (b) [011] und (c) [111] Richtungen. E_{α} ist hier jeweils der Betrag der kartesischen Komponente des E-Felds, welches ungleich Null ist. Die roten Kurven entsprechen den Simulationsergebnissen, die während des Aufheizens erhalten wurden und die blauen Kurven den Werten des Abkühlvorgangs. Die grauen Zonen zwischen roten und blauen Kurven repräsentieren die Koexistenz-Bereiche zwischen zwei Phasen. Der Stern in (a) kennzeichnet den abgeschätzten kritischen Punkt (E_c , T_c) für den PE-FE Phasenübergang entlang der [001]-Feldrichtung. (Ref. 278).....	151
5.22	Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur entlang der drei unterschiedlichen E-Felder (a) [001], (b) [011] und (c) [111] Richtungen mit Nullfeld ($E=0$; (schwarze Linie) und mit $E_{\alpha} = 100 \text{ kV/cm}$ (rote gestrichelte Linie). Simulation wurde beim Abkühlvorgang durchgeführt. (Ref. 278).....	153
5.23	EC-Temperaturänderung beim Entfernen des E-Felds von $E = 200 \text{ kV/cm}$ als Funktion der Temperatur für Feldrichtungen entlang [001] (schwarze Linie), [011] (rote gestrichelte Linie) und [111] (blaue Linie). (Ref. 278).....	154

5.24 Ergebnisse der DSC-Messungen um die Phasenübergangstemperaturen zu bestimmen für (a) BTO [001] _c , (b) BTO [011] _c und (c) BTO [111] _c beim Aufheiz- (rote Linie) und Abkühlvorgang (blaue Linie). (Ref. 278)	156
5.25 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} für drei verschiedene BTO Einkristall-Orientierungen (a) BTO-[001] _c , (b) BTO-[011] _c und (c) BTO-[111] _c mit drei unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm, 2 kV/mm) in der Nähe des kubisch-tetragonalen (PE-FE) Phasenübergangs. Die Fehlerbalken entsprechen den gemessenen Standardabweichungen. (Ref. 278)	157
5.26 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} für drei verschiedene BTO Einkristall-Orientierungen (a) BTO-[001] _c , (b) BTO-[011] _c und (c) BTO-[111] _c mit drei unterschiedlichen E-Feldern ($\Delta E = 1$ kV/mm, 1,5 kV/mm, 2 kV/mm) in der Nähe des tetragonal-orthorhombischen (FE-FE) Phasenübergangs. Die Fehlerbalken entsprechen den gemessenen Standardabweichungen. (Ref. 278)	158
5.27 Dielektrische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur für das BSnT-System mit $x = 0,08, 0,105$ und $0,14$ (gemessen beim Abkühlvorgang und $f = 100$ Hz). Inset: Phasendiagramm des BSnT-Systems von $x = 0\%$ bis 15% . (Ref. 110)	162
5.28 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur des BSnT-Systems mit $x = 0,08, 0,11, 0,14$ und $0,15$ (gemessen beim Aufheizen).....	163
5.29 EC- Temperaturänderung ΔT_{EC} als Funktion der Temperatur der BSnT Bulk Keramik Proben (gemessen mit der DSC beim Aufheizvorgang): (a) $x = 0,08$, (b) $x = 0,11$, (c) $x = 0,14$ and (d) $x = 0,15$	164
5.30 Isotherme EC- Entropieänderung ΔS_{EC} als Funktion der Temperatur der BSnT Bulk Keramik Proben (gemessen mit der DSC beim Aufheizvorgang): (a) $x = 0,08$, (b) $x = 0,11$, (c) $x = 0,14$ and (d) $x = 0,15$	165
5.31 Vergleich der EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} und des EC-Koeffizienten $\Delta T_{EC}/\Delta E$ zwischen der direkten ((a) und (b)) und der indirekten EC-Messmethode ((c) und (d)) in BSnT Keramik-Proben, wo $\Delta E = E_2 - E_1$ und $E_1 = 0$ kV/mm ist.	168
5.32 Phasendiagramm des $(1-x)$ BZT- x BCT Systems (nach Ref. 296).....	170
5.33 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur im $(1-x)$ BZT- x BCT-System mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ (gemessen beim Aufheizen) (nach Ref. 104)	171
5.34 P(E)-Hysteresemessungen der $(1-x)$ -BZT- x BCT Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ bei verschiedenen Temperaturen (gemessen beim Aufheizen) (nach Ref. 104)	173
5.35 Temperaturabhängigkeit der Polarisierung der $(1-x)$ BZT- x BCT Bulk-Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ bei verschiedenen E-Feldern ($E = 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5$ und 20 kV/cm). Gestrichelte Linien zeigen die jeweiligen Positionen der Curie-Temperatur T_C . (nach Ref. 104)	174

- 5.36 Temperaturabhängigkeit des direkt gemessenen ECE: (a) Isotherme Entropieänderung und (b) korrespondierende Temperaturänderung der $(1-x)$ BZT- x BCT Bulk-Keramik Proben mit $x = 0,32, 0,35, 0,37, 0,40$ und $0,45$ mit angelegtem E-Feld. von $\Delta E = 2$ kV/mm. (c) zeigt die kompositionelle Abhängigkeit der maximalen EC-Entropie- und Temperaturänderung für ein E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm. (nach Ref. 104)..... 175
- 5.37 EC-Koeffizient als Funktion der Temperatur für verschiedene E-Felder der $(1-x)$ BZT- x BCT Bulk-Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ (nach Ref. 104)..... 177
- 5.38 Vergleich zwischen der direkt gemessenen (rote Symbole) und indirekt abgeschätzten (blaue Symbole) ECE bei angelegtem E-Feld von $\Delta E = 2$ kV/mm für die die $(1-x)$ BZT- x BCT Bulk-Keramik Proben mit (a) $x = 0,32$, (b) $0,35$, (c) $0,37$, (d) $0,40$ und (e) $0,45$ (nach Ref. 104) Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Phasenübergangstemperaturen in der jeweiligen Probe. 178
- 5.39 Phasendiagramm des $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) - Systems zwischen $0 \leq x \leq 0,25$ (nach Ref. 314)..... 183
- 5.40 Temperaturabhängigkeiten der relativen Permittivität ϵ_r' der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ (BZT-12), $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (BZT-20) und BTO Bulk-Keramik Proben bei $f = 1$ kHz. (nach Ref. 113) 185
- 5.41 P(E)-Hysteresekurven der (a) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ (BZT-12) und (b) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (BZT-20) Systeme in Abhängigkeit der Temperatur (gemessen beim Aufheizen und bei $f = 100$ Hz). Inset: P(T)-Kurve bei verschiedenen E-Feldern. (nach Ref. 113)..... 187
- 5.42 Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ (BZT-12) und $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (BZT-20) Systeme (gemessen beim Aufheizen) (nach Ref. 113)..... 188
- 5.43 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der (a) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$ (BZT-12) und (b) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (BZT-20) Proben in Abhängigkeit der Temperatur und den E-Feldern $\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm. (nach Ref. 113) 190
- 5.44 Temperaturabhängiger Vergleich zwischen direkten (DSC, Quasi-adiabatisches Kalorimeter (AC) und Infrarot Kamera (IR)) und indirekten EC-Messmethoden für (a) BZT-12 Probe mit $\Delta E = 1$ kV/mm und (b) BZT-20 Probe mit $\Delta E = 1,5$ kV/mm..... 193
- 5.45 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ (BZT-20) Probe in Abhängigkeit der Temperatur und elektrische Feldrate ($\Delta E = 2$ kV/mm) gemessen mit der DSC. 194
- 5.46 (a) DSC-Response der BZT-20 Probe bei $T = 38$ °C mit unterschiedlichen Feldraten beim Anlegen des E-Felds (100 kV/s, 20 kV/s, 0,2 kV/s, 0,02 kV/s, 0,01 kV/s, 0,005 kV/s und 0,002 kV/s). Das Entfernen des E-Felds erfolgte bei allen Experimenten mit 100 kV/s. (b) Die spezifischen Enthalpieänderungen (Flächen unter den Peaks von (a)) der BZT-20 Probe beim Anlegen und Entfernen des E-Felds mit den unterschiedlichen Feldraten. 196

7.1 Benutzeroberfläche des LabVIEW Programms zur vollautomatisierten ECE-Messung mit quasi-adiabatischem Kalorimeter	204
7.2 Direkte EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.12}Ti_{0.88})O_3$ (BZT-12) Bulk Probe in Abhängigkeit der Temperatur und den E-Feldern $\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm. Gemessen mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter.	207
7.3 Direkte EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Bulk Probe in Abhängigkeit der Temperatur und den E-Feldern $\Delta E = 1, 1,5$ und 2 kV/mm. Gemessen mit dem quasi-adiabatischen Kalorimeter.	207
7.4 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Probe mit $0,05$ kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, $1,5$ kV/mm und 2 kV/mm.	208
7.5 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Probe mit $0,1$ kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, $1,5$ kV/mm und 2 kV/mm.	208
7.6 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Probe mit $0,5$ kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, $1,5$ kV/mm und 2 kV/mm.	209
7.7 Direkt gemessene EC-Temperaturänderung ΔT_{EC} der $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT-20) Probe mit 100 kV/s in Abhängigkeit der Temperatur für die E-Felder $\Delta E = 1$ kV/mm, $1,5$ kV/mm und 2 kV/mm.	209
7.8 (a) DSC-Response der BZT-20 Probe bei $T = 70$ °C mit unterschiedlichen Feldraten beim Anlegen des E-Felds (100 kV/s, 20 kV/s, $0,2$ kV/s, $0,02$ kV/s, $0,01$ kV/s, $0,005$ kV/s und $0,002$ kV/s). Das Entfernen des E-Felds erfolgte bei allen Experimenten mit 100 kV/s. (b) Die spezifischen Enthalpieänderungen (Flächen unter den Peaks von (a)) der BZT-20 Probe beim Anlegen und Entfernen des E-Felds mit den unterschiedlichen Feldraten.	210

Tabellenverzeichnis

3.1 Ereignisse in der Geschichte des elektrokalischen Effekts	38
3.2 Publierte EC Charakteristika von Bulk Keramiken und Einkristallen	51
3.3 Publierte EC Charakteristika von Dickfilmen	55
3.4 Publierte EC Charakteristika von Dünnschichten	56
3.5 Publierte EC Charakteristika von Polymer-Systemen	59
3.6 Publierte EC Charakteristika von MLC-Strukturen	61
5.1 EC Eigenschaften der undotierten und dotierten PMN-8PT Systeme	135
5.2 Vergleich der einzelnen EC-Charakterisierungsmethoden (nach Ref. 317)	141

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, Mehmet Sanlialp, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Essen, den 07.06.2017

Mehmet Sanlialp