



**Institut
für
Mechanik**

Berichte des Instituts für Mechanik (Bericht 4/2021)

Marius Wingen

**Kalorik in ferroelektrischen Werkstoffen –
von der Variationsformulierung zur Modellierung
und Simulation**



Berichte des Instituts für Mechanik

Bericht 4/2021

Marius Wingen

**Kalorik in ferroelektrischen Werkstoffen –
von der Variationsformulierung
zur Modellierung und Simulation**

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Maschinenbau der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Ricoeur, Universität Kassel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Markus Kästner, Technische Universität Dresden

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2021



Diese Veröffentlichung – ausgenommen Zitate und anderweitig gekennzeichnete Teile – ist unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen International (CC BY-SA 4.0: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>) lizenziert.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2021
ISBN 978-3-7376-1006-3
<https://doi.org/doi:10.17170/kobra-202112145254>

© 2021, kassel university press, Kassel
<https://kup.uni-kassel.de>

Printed in Germany

Für meine Großeltern
Alfred und Margret Wingen

Abstract

Ferroelectric materials are nowadays used in many areas due to their special electro-mechanical properties. Since their material properties are partly strongly dependent on temperature and the temperature can have a decisive influence on the reliability and life time of ferroelectric components, caloric aspects have increasingly been investigated in recent years, not least because the electrocaloric effect is suitable for solid-state refrigeration. The thesis deals with the modeling and simulation of nonlinear thermo-ferroelectric material behavior. The focus is particularly on the modeling of temperature changes due to domain wall motion in the material and its numerical implementation. To establish a corresponding numerical discretization scheme, a weak form has to be derived, which contains the constitutive and balance equations of dissipative thermo-electro-magneto-mechanical multi-field problems. The method of weighted residuals is usually used for this purpose, since a classical functional of caloric and electrodynamic problems, as a prerequisite for a variational approach, is not known. Deficiencies lie in the different units, which, in contrast to mechanical stress, electric displacement and magnetic field, intrinsically involve time rates in the fluxes of heat and electrical current. By combining classical variational principles, i.e. HAMILTON's and JOURDAIN's principles, and introducing a heat and a charge flux potential, a modified variational principle is introduced and referred to as the principle of Hamilton-JOURDAIN. Based on the weak formulation, an algebraic system of equations is finally set up and implemented together with the thermo-electro-mechanical constitutive model into a commercial finite element software, which is finally used to numerically solve various boundary value problems.

Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand in den Jahren 2014 bis 2020 am Institut für Mechanik der Universität Kassel. Mit der wissenschaftlichen Betrachtung von Piezokeramiken, damals zunächst linear elektro-elastisch, begann ich mich bereits im Jahr 2012 im Rahmen einer Studienarbeit zu beschäftigen. Besondere Freude bei der Bearbeitung der vorliegenden Arbeit hatte ich bei der Betrachtung kalorischer Einflüsse auf ferroelektrisches Materialverhalten und bei der Entwicklung eines neuen Variationsansatzes für thermo-elektro-magneto-mechanische Werkstoffe.

Ein ganz besonderer Dank bei der Erstellung und Betreuung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Ricoeur, dessen Tür nicht nur zu jeder Zeit für fachliche Fragen und Diskussionen geöffnet war, der mir auch sonst viel für meinen weiteren persönlichen und beruflichen Lebensweg mitgegeben hat.

Einen herzlichen Dank auch an Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Markus Kästner für die Begutachtung meiner Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Stephan Lange, Herrn Philip Ucker mann M.Sc. und Herrn Andreas Warkentin M.Sc. für die zahlreichen fachlichen Diskussionen sowie bei allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Fachgebiet Technische Mechanik / Kontinuumsmechanik für die schöne Zeit bedanken. An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Zhibin Wang M.Sc. für die tolle gemeinsame Zeit in unserem gemeinsamen Büro und bei Frau Christa Ellrich bedanken, durch die ich mich schon als Student durch ihre charmant lustige und empathische Art am Institut gleich willkommen gefühlt habe.

Mein persönlicher Dank gilt vor allem meinen Großeltern, Alfred und Margret Wingen, die mich glücklich aufwachsen ließen und mir damit alle Wege eröffnet haben. Meiner Lebensgefährtin Nadine Sack möchte ich für die tolle Unterstützung bei all meinen Aufgaben und die wundervolle gemeinsame Zeit danken, die

wir zusammen haben.

Schlussendlich möchte ich an Andreas und meine ehemaligen Kollegen gewandt sagen, dass ich die Zeit am Institut mit euch sehr genossen habe und hoffe, dass wir in freundschaftlichem Kontakt bleiben.

Kassel, Dezember 2021

Marius Wingen

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Ziele	1
1.2 Stand der Forschung	3
1.3 Gliederung der Arbeit	8
2 Grundlagen der Ferroelektrika	9
2.1 Atomistische Betrachtung am Beispiel PZT und BT	9
2.1.1 Atomare Bindungen	9
2.1.2 Kristall- und Domänenstruktur in ferroelektrischen Kera- miken	12
2.2 Die Gruppe der Dielektrika	16
2.2.1 Polarisationsmechanismen in Dielektrika	17
2.2.2 Reversible Effekte in Ferroelektrika	20
2.2.3 Irreversible Effekte in Ferroelektrika	26
2.2.4 Temperatursprünge durch ferroelektrisches Umklappen . .	30
3 Grundgleichungen der Thermo-Ferroelektrizität	33
3.1 Kinematik des Kontinuums	33
3.2 Grundlagen der Elasto- und Elektrodynamik	39
3.2.1 Die Cauchy'sche Bewegungsgleichung	39
3.2.2 Ladungserhaltungsgesetz	42
3.2.3 Die Maxwell'schen Gleichungen im Vakuum	43
3.2.4 Die Maxwell'schen Gleichungen in Dielektrika mit sponta- ner Polarisation und Magnetisierung	46
3.2.5 Ladungserhaltungsgesetz für freie Ladungen	48

3.2.6	Elektro-magnetische Potentiale	49
3.3	Grundgleichungen der Kalorik - Die Energiegleichung	50
3.4	Konstitutive Gesetze und Phänomenologie ferroischer Materialien	55
3.4.1	Nichtlineare Stoffgesetze der Thermo-Elektro-Mechanik . .	56
3.4.2	Temperaturabhängigkeit von Stoffgrößen	63
4	Mikrophysikalische Modellierung der Ferroelektrika	67
4.1	Grundlegende Annahmen zur Modellierung	67
4.2	Mikrophysikalische Modellierung inelastischen Materialverhaltens	68
4.2.1	Spontane Verzerrung tetragonaler Einheitszellen	69
4.2.2	Spontane Polarisierung tetragonaler Einheitszellen	70
4.2.3	Spontane Temperaturerhöhung durch Umklappprozesse . .	71
4.3	Mikrophysikalische konstitutive Modellierung der Ferroelektrika .	73
4.3.1	Mikrophysikalisches Modell für einen polydomänen Ein- kristall	74
4.3.2	Thermodynamische Überlegungen zur dissipativen Umklap- parbeit	78
5	Schwache Formulierung und Finite-Elemente-Ansatz	81
5.1	Schwache Formulierung eines dissipativen thermo-elektro-magneto- mechanischen Feldproblems	81
5.1.1	Die Methode der gewichteten Residuen für ein Mehrfeldpro- blem	82
5.1.2	Thermomechanisch-elektrodynamisches Variationsprinzip .	84
5.1.2.1	Klassische Variationsprinzipie	84
5.1.2.2	Problematik mit gekoppelten thermomechanisch- elektrodynamischen Feldern	85
5.1.2.3	Modifiziertes Variationsprinzip - Prinzip von Hamilton-Jourdain	86
5.2	Finite-Elemente-Formulierung	92
6	Numerische Beispiele thermo-elektro-mechanischer Feldprobleme	97
6.1	Quasistatische Berechnungen mittels FEM	97
6.1.1	Polykristalliner Körper unter elektrischem Wechselfeld . .	99
6.1.2	Temperaturabhängigkeit ferroelektrischer Materialeigen- schaften	104

6.1.3	Temperaturentwicklung an Rissspitzen	105
6.1.4	Modifikation des Modells durch Begrenzung der Domänen- wandbewegungen	110
6.2	Berechnungen mit der kondensierten Methode	114
6.2.1	Polykristalline Probe unter elektrischem Wechselfeld . . .	117
6.2.2	Reversible Temperaturentwicklung in PZT-5	118
7	Zusammenfassung	121
	Anhang	123
	Literaturverzeichnis	127

Symbolverzeichnis

Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
\mathcal{B}	materielles Gebiet	
\mathcal{B}_0	materielles Gebiet (AK)	
\mathcal{B}_t	materielles Gebiet (MK)	
β_{ij}	thermischer Spannungskoeffizient	$\text{J}/\text{m}^3 \cdot \text{K}$
β	Umklappwinkel, Winkel des BRAVAIS-Gitters	$^\circ$
γ	thermischer Koeffizient	$\text{J}/\text{m}^3 \cdot \text{K}^2$
δ_{ij}	Einheitstensor	-
\mathbb{E}^3	dreidimensionaler Raum	
κ	dielektrische Leitfähigkeit / Permittivität	$\text{C}/\text{V} \cdot \text{m}$
κ^r	relative Permittivität	$\text{C}/\text{V} \cdot \text{m}$
κ_0	Permittivität im Vakuum	$\text{C}/\text{V} \cdot \text{m}$
κ_{il}	dielektrischer Tensor	$\text{C}/\text{V} \cdot \text{m}$
λ_{ij}	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
μ	magnetische Leitfähigkeit / Permeabilität	$\text{V} \cdot \text{s}/\text{A} \cdot \text{m}$
μ^r	relative Permeabilität	$\text{V} \cdot \text{s}/\text{A} \cdot \text{m}$
μ_0	Permeabilität im Vakuum	$\text{V} \cdot \text{s}/\text{A} \cdot \text{m}$
μ_{il}	magnetischer Permeabilitätstensor	$\text{V} \cdot \text{s}/\text{A} \cdot \text{m}$
$\nu^{(N)}$	innere Variable / Volumenanteil der Domäne N	
ν_0	Maß für die Domänenwandbewegung pro Berechnungsschritt	
ϵ^r	remanente Dehnung	-
ϵ_D	Funktion der Gitterparameter a und c	-
ϵ_{ij}	CAUCHYScher Verzerrungstensor	-
ϵ_{ij}^{sp}	spontane Verzerrung durch Umklappen	-
ϵ_{ijk}	LEVI-CEVITA-Tensor	-

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ζ	Orientierung einer Domäne gegenüber dem globalen Koordinatensystem	$^\circ$
Θ	Temperaturänderung	K
Π	Potentielle Energie	J
ρ	Massendichte	kg/m ³
ρ^{el}	Gesamtladungsdichte	C/m ³
ρ_{ij}	elektrische Leitfähigkeit / Konduktivität	S/m
σ_{ij}	Spannungstensor	N/m ²
Υ, Γ, Ξ	skalare Dimensionsfaktoren	
Φ^{el}	elektrischer Fluss im Vakuum	V·m
ϕ^{el}	elektrisches Skalarpotential	V
ϕ^{mag}	magnetisches Skalarpotential	A
χ	dissipative Umklappenergie	J
Ψ	spezifisches Dissipationspotential	W/m ³
ω_V	volumenspezifische Ladungsdichte	C/m ³
ω_A^{el}	oberflächenspezifische elektrische Ladung	A·s/m ²
ω_A^{mag}	oberflächenspezifische magnetische Ladung	V·s/m ²
Ω_{ij}	symmetrischer Drehtensor	-
Ω	thermodynamisches Potential	J

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Oberfläche	m ²
\tilde{A}_i	Fläche einer geschlossenen Kurve	m ²
A_k	elektrisches Vektorpotential	V·s/m
a, c	Gitterparameter tetragonale Einheitszelle	m
b_i	mechanische Massenkraftdichte	m/s ²
b_i^V	elektro-magneto-mechanische Massenkraftdichte	m/s ²
b_{jk}^{-1}	inverser Links - CAUCHY - GREEN - Tensor	-
B_i	magnetische Flussdichte	T
C	Ladungsflusspotential	W
C_{JK}	Rechts - CAUCHY - GREEN - Tensor	-
C_{ijkl}	Elastizitätstensor	J/m ³

Symbol	Bezeichnung	Einheit
c_M	Phasengeschwindigkeit	m/s
D_i	dielektrische Verschiebung	C/m ²
E_c	Koerzitivfeldstärke	V/m
E_{c0}	Koerzitivfeldstärke bei $f = 1\text{Hz}$ und $T_0 = 20^\circ\text{C}$	V/m
E_{cm}	Koerzitivfeldstärke auf Zellebene	V/m
E	Betrag der elektrischen Feldstärke	V/m
\vec{E}, E_i	elektrische Feldstärke	V/m
\vec{E}^i	innere elektrische Feldstärke im Material	V/m
E_{IJ}	LAGRANGE - GREENScher - Verzerrungstensor	-
e_{ij}	EULER - ALMANSIScher - Verzerrungstensor	-
e_{ijl}	piezoelektrischer Tensor	C/m ²
F_i^R	resultierender Kraftvektor	N
F_i^{EM}	resultierender elektro-magnetischer Kraftvektor	N
F_{iJ}	Deformationsgradient	-
\vec{F}, F_i	mechanische Kraft	N
g_{li}	magnetoelektrischer Tensor	N·s/V·C
H	Wärmeflusspotential	W
H_i	magnetische Feldstärke	A/m
\mathcal{H}	HEAVYSIDE-Funktion	
J_i	elektrische Gesamtstromdichte	A/m ²
J^v	MAXWELLScher Verschiebungsstrom	A
K	kinetische Energie	J
k_i	pyroelektrischer Tensor	J/V·m ² ·K
\mathcal{L}	generalisierte LAGRANGE-Funktion	J
L	LAGRANGE-Funktion	J
l_k	Kurve einer geschl. Fläche	m
m	Masse	kg
N	Domänenspezies	
n_i	Normalenvektor	-
P^{AK}	materieller Punkt (AK)	
P^{MK}	materieller Punkt (MK)	
P^r	remanente Polarisation	C/m ²
P^0	Betrag der Polarisation	C/m ²
\vec{P}, P_i	Polarisationsvektor	C/m ²

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ΔP_i^{sp}	Änderung der spontanen Polarisation	C/m ²
p_i^{mech}	Impulsvektor	kg·m/s
p_i	thermomagnetischer Tensor	J/m ² ·A·K
Q^{AK}	materieller Punkt (AK)	
Q^{MK}	materieller Punkt (MK)	
Q^{el}	elektrische Gesamtladung	C
Q	Wärmeenergie	J
\dot{q}_V	volumenspezifische Wärmequelle	W/m ³
\dot{q}_j^A	Wärmefluss über die Oberfläche	W/m ²
q_{ijl}	magnetostriktiver Tensor	J/m ² ·A
R_{ik}	eigentlich orthogonaler Drehtensor	-
S_i	POYNTING-Vektor	N/m·s
S	Entropie	J/K
S^a	Austrauschentropie	J/K
S^i	innere Entropie	J/K
T	absolute Temperatur	K
t_0	Zeit (AK)	s
t	Zeit (MK)	s
t_i	elektro-magneto-mechanischer Spannungsvektor	N/m ²
\bar{t}_i	CAUCHYScher Spannungsvektor	N/m ²
$t_i^{E/M}$	elektro-magnetischer Spannungsvektor	N/m ²
T_{ij}	MAXWELLScher Spannungstensor	N/m ²
U	innere Energie	J
U_{kj}	rechter Strecktensor	-
u_i, u_I	Verschiebungsvektor	m
V_{kj}	linker Strecktensor	-
V	Volumen	m ³
v_i	Geschwindigkeitsvektor	m/s
W^{rev}	elektro-magneto-mechanische Energie	J
X_I	Ortsvektor (AK) / materielle Koordinate	m
x_i	Ortsvektor (MK) / räumliche Koordinate	m
x_1, x_2	globale ebene Koordinatenachsen	m
\tilde{x}_1, \tilde{x}_2	lokale ebene Koordinatenachsen	m

Verwendete Indizes

Index	Bezeichnung
a	Austausch über die Oberfläche
crit	kritische Größe / Barriere
E	Umgebung
e	eingeprägte
el	elektrisch
f	frei / ungebunden
m	mechanisch
mag	magnetisch
i	innere
INK	Inkrement
irr	irreversibel
M	materielles Gebiet
rev	reversibel
0	generalisierte REUSS-Annahme

Abkürzungen

Kürzel	Bezeichnung
abs.	absolut
AK	Ausgangskonfiguration
Ba	Barium
Bez.	Bezeichnung
BT	Bariumtitanat
bzw.	beziehungsweise
bzgl.	bezüglich
Darst.	Darstellung
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
d.h.	das heißt
etc.	et cetera
et al.	und andere
EXP	Experiment
FEM	Finite-Elemente-Methode

Kürzel	Bezeichnung
F-RAM	ferroelectric Random-Access Memory
geschl.	geschlossen
KM	Kondensierte Methode
LS	Laststufe / Lastschritt
MK	Momentankonfiguration
O	Sauerstoff
Pb	Blei
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
s.	siehe
SIM	Simulation
Schreibw.	Schreibweise
Ti	Titan
u.a.	unter anderem
vekt.	vektoriell
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
Zr	Zirconium

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration $4d^25s^2$ von Zr mit der Ordnungszahl 40 nach dem BOHRschen Atommodell	10
2.2	Schematische Darstellung der Einheitszellstruktur einer tetragonalen, kubischen und rhomboedrigen Einheitszellstruktur mit Polarisationsvektor \vec{P}	12
2.3	Phasendiagramm für PZT mit kubischer, rhomboedrischer und tetragonaler Phase	13
2.4	Änderung der Polarisationsrichtung und Polarisationsachse einer ferroelektrischen tetragonalen Einheitszelle im dreidimensionalen Raum infolge eines elektrischen Feldes	14
2.5	Lichtmikroskopische Aufnahme der Domänenstruktur in einem BT-Korn	15
2.6	Einordnung ferroelektrischen Materialverhaltens in die Gruppe der Dielektrika	16
2.7	Ausrichtung elektrischer Dipole in einem Dielektrikum am äußeren elektrischen Feld	17
2.8	Elektronenpolarisation: Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Elektronenwolken gegenüber dem positiv geladenen Atomkern bei Aufbringung eines äußeren elektrischen Feldes	18
2.9	Ionenpolarisation: Verschiebung des positiv geladenen Kationenuntergitters bezüglich des negativ geladenen Anionenuntergitters in Richtung des äußeren elektrischen Feldes	19
2.10	Reversible Kopplungsmechanismen eines thermo-elektro-mechanischen Mehrfeldproblems	21
2.11	Schematische Darstellung des direkten und indirekten piezoelektrischen Effekts	22

2.12	Schematische Darstellung der thermischen Ausdehnung und des elastokalorischen Effekts	23
2.13	Schematische Darstellung des pyroelektrischen Effekts	25
2.14	Schematische Darstellung des Umklappvorgangs einer tetragonalen Einheitszelle	27
2.15	Energiediagramm eines Ti^{4+} -Ions mit zwei der sechs stabilen Lagen	28
2.16	Schematische Darstellung einer Domänenstruktur in einem Korn: ungepolt/gepolt	28
2.17	Schematische Darstellung der dielektrischen Hysterese und der Schmetterlingshysterese	29
2.18	Temperaturverläufe für verschiedene Lastamplituden eines elektrischen Wechselfeldes	31
3.1	Flächenkontinuum in der Referenzkonfiguration und der Momentankonfiguration	34
3.2	Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit und implementierte Funktionen der spontanen Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke für PZT-5A	63
3.3	Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten für PZT 20/80 und interpolierte Funktionen sowie der daraus folgende Materialparameter ϵ_D ; experimentell ermittelte dielektrische Hysterese bei 25°C und 250°C für PZT-5A	64
4.1	90°-Umklappprozess einer tetragonalen Elementarzelle; vier Varianten der Polarisationsrichtung tetragonaler Einheitszellen in der Ebene	68
4.2	Umklappprozess einer tetragonalen Einheitszelle und die daraus folgende spontane Temperaturentwicklung; Energiediagramm des zentralen Ions entlang der c-Achse einer tetragonalen Zellstruktur mit Energieabgabe bei Umklappen	72
4.3	Definition und schematische Darstellung der Skalenbegriffe: a) Makroebene = Bauteil; b) Mesoebene = Korn inklusive seiner Domänen; c) Mikroebene = Elementarzelle	73
4.4	Ebene Domänenstruktur eines tetragonal ferroelektrischen Kornes; Übertragung der Domänenstruktur auf einen materiellen Punkt und Einführung interner Variablen	75

4.5	Diskretisierung des Lastverlaufs durch Laststufen und Inkremente	76
6.1	Diskretisierung des Bauteils durch Vier-Knoten-Elemente mit jeweils vier Integrationspunkten	98
6.2	Temperaturverläufe aufgrund unterschiedlicher Lastamplituden eines elektrischen Wechselfeldes	100
6.3	Ebenes Randwertproblem für die numerische Berechnung; Aufgeprägtes äußeres elektrisches Feld bezogen auf die Koerzitivfeldstärke	101
6.4	Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit des Zeitskalenparameters; Vergleich experimentell und numerisch ermittelter Temperaturänderungsverläufe über elektrischen Lastzyklen	102
6.5	Experimentell ermittelte Zeitspanne der Temperaturänderung pro viertel Lastzyklus	103
6.6	Erwärmung aufgrund eines elektrischen Wechselfeldes für zwei Umgebungstemperaturen; Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Hysterese für zwei Umgebungstemperaturen	105
6.7	Experimentelles Ergebnis für den Temperaturanstieg an der Risspitze und die resultierende Rissinstabilität bei zyklischer elektrischer Belastung	106
6.8	Ebenes Randwertproblem für die numerische Simulation einer Probe mit zentriertem Riss; Aufgeprägte elektrische Feldstärke bezogen auf die Koerzitivfeldstärke	107
6.9	Temperaturprofil einer Probe mit zwei Rissspitzen nach vier Lastzyklen	108
6.10	Berechnete Temperaturentwicklung an einer Risspitze bei unterkritischer elektrischer Last; Vergleich der extrapolierten berechneten Temperaturentwicklung mit experimentellen Ergebnissen . . .	109
6.11	Einführung einer Volumenuntergrenze; Verläufe der Temperaturänderung im Kern für verschiedene Modellparameter λ_3 und einer Volumenuntergrenze von 1% ($\lambda_1, \lambda_2 = 1$)	111
6.12	Schmetterlingshysterese und dielektrische Hysterese für verschiedene λ_3 bei $\eta = 1\%$	112
6.13	Verlauf der Temperaturänderung für verschiedene minimale Volumenanteile η einer Domänenspezies mit $\lambda_3 = 0,69$	113

6.14	Vergleich von dielektrischen Hysteresen mit den Materialwerten für PZT-5 mit experimentellen Ergebnissen für PZT-40, PZTSKN490 und PZT 45/55	114
6.15	Das RVE eines Polykristalls wird in einem materiellen Punkt kondensiert, welcher die thermo-elektro-magneto-mechanischen Materialgesetze und die kalorische Bilanzgleichung beinhaltet	115
6.16	Ebenes Randwertproblem für die numerische Berechnung; Vergleich der durch die KM und FEM berechneten Temperaturänderungen mit experimentellen Ergebnissen	117
6.17	Verlauf der reversiblen Temperaturänderung bei vier Lastzyklen; Vergleich experimentell gemessener Temperaturänderungen mit berechneten Ergebnissen	119

1 Einleitung

1.1 Motivation und Ziele

Ferroelektrische Keramiken decken heutzutage aufgrund ihrer speziellen elektromechanischen Eigenschaften ein großes Spektrum an Einsatzgebieten in Alltag und Industrie ab. In alltäglichen Produkten wie Feuerzeugen, Lautsprechern und Signalgebern werden neben piezoelektrischen Werkstoffen schon lange auch pyroelektrische und ferroelektrische Werkstoffe verbaut. Aber auch in Hightech-Industrien, insbesondere der Luft- und Raumfahrttechnik, der Medizintechnik, der Kraftfahrzeugtechnik oder bei der Entwicklung neuer Datenspeicher- und Signaltechnologien, finden die Piezoaktorik und inzwischen auch der pyroelektrische Effekt aufgrund ihrer Vielfältigkeit große Anwendungsbereiche.

So nutzt beispielsweise die Firma Cypress Semiconductor in ihren F-RAM-Speichern (Ferroelectric Random-Access Memory) ferroelektrische Materialien für ihre nichtflüchtige Speichertechnologie. Die entscheidenden Vorteile gegenüber anderen nichtflüchtigen Speichertechnologien sind hierbei eine schnelle Schreibgeschwindigkeit ohne Verzögerungen, eine extrem hohe Lebensdauer beim Schreiben und Lesen von 100 Billionen Zyklen sowie ein sehr geringer Stromverbrauch von 3 mA während der Speicher aktiv ist. Durch die Verwendung ferroelektrischer Materialien sind außerdem keine Batterien oder Kondensatoren erforderlich. Cypress Semiconductor gibt als mögliche Anwendungsbereiche die Automobilelektronik, die industrielle Steuerungs- und Automatisierungsausrüstung, Multifunktionsdrucker und tragbare medizinische Geräte an [19]. In der Automobilindustrie ermöglichen Piezo-Injektoren in Diesel-Einspritzsystemen höhere Drücke, schnellere Schaltzeiten und eine flexiblere Anpassung der Einspritzung an den Betriebszustand, wodurch Diesel-Motoren sparsamer und leistungsstärker gemacht werden können [103].

Bei Anwendungen ist es häufig wichtig zu beachten, dass multifunktionale Werkstoffe wie Bariumtitanat (BT) oder Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) neben piezoelek-

trischem und ferroelektrischem auch pyroelektrisches Materialverhalten aufweisen. Elektro-mechanische Änderungen gehen hierbei mit Temperaturänderungen im Material einher. Insbesondere die durch hohe, die Koerzitivfeldstärke übersteigende elektrische Felder auftretenden Umklappprozesse können bei hohen Frequenzen, bei der die Regulierung der Wärmeabfuhr nicht mehr gewährleistet ist, zu einer großen Erwärmung des Bauteils führen, wodurch nicht zu vernachlässigende Materialparameteränderungen bis hin zu Phasenänderungen auftreten können. Die Bauteilfunktion kann in dem Fall nicht mehr gewährleistet werden. Ein bekanntes Problem, das durch diesen Effekt entsteht, ist das sogenannte *self-heating* bei Aktoren.

Während die mit den linearen piezoelektrischen und den nichtlinearen ferroelektrischen Prozessen einher gehenden reversiblen und irreversiblen Temperatur- und Materialparameteränderungen bisher bei der Untersuchung und Bauteilentwicklung eher störend waren, ist man in den letzten Jahren zu der Auffassung gelangt, dass sich durch Ausnutzen dieser weiteren Eigenschaft multifunktionaler Werkstoffe auch enorm viele neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen lassen. Besonderes Interesse wurde dabei an den materialeigenen elasto- und elektrokalendarischen Effekten gezeigt. Mechanische Dehnungen oder elektrische Spannungen im reversiblen Bereich können unter bestimmten Belastungssituationen negative Temperaturänderungen im Material hervorrufen. Eine negative Temperaturänderung, die gleichbedeutend mit einer Abkühlung ist, ermöglicht eine Festkörperkühlung, deren Wirkungsgrad weitaus höher zu sein verspricht, als man ihn bisher durch herkömmliche Flüssigkeits- oder Gaskühlung erreicht. Zudem ermöglichen feste Stoffe als Kühlelemente nicht nur vielseitigere und platzsparende Einbaumöglichkeiten, sie können auch nicht auslaufen und sind nicht entzündlich. Dadurch könnten aufwändige Sicherheitsmaßnahmen, wie sie bei herkömmlichen Kühlvorrichtungen notwendig sind, reduziert werden. Insbesondere für die immer schneller und leistungsstärker werdenden Prozessoren und für andere elektronische Bauteile ist die Entwicklung solcher neuen und effizienteren Kühlmethoden enorm wichtig, da bei diesen die Erwärmung einen begrenzenden Faktor darstellt. Ein ebenfalls bekanntes und höchst aktuelles Problem ist die globale Erderwärmung. Wärme ist oft ein ungenutztes Nebenprodukt von Maschinen und Prozessen. Durch die wechselseitige Kopplung von elektro-mechanischen mit pyroelektrischen Effekten lassen sich mit Hilfe multifunktionaler Werkstoffe umgekehrt auch Temperaturänderungen in elektrische oder mechanische Energie umwandeln. Ferroelektrische

Werkstoffe versprechen also durch genauere Betrachtung materialeigener kalorischer Effekte ein großes Potential an weiteren interessanten Anwendungsmöglichkeiten.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung eines mikromechanisch und physikalisch motivierten nichtlinearen konstitutiven Modells und dessen Finite-Elemente Formulierung zur Beschreibung wechselseitig gekoppelter thermo-elektro-mechanischer Prozesse in Ferroelektrika. U.a. sollen Betrachtungen auf atomarer Ebene eine mathematisch-physikalische Beschreibung wechselseitiger thermo-elektro-mechanischer Kopplungen auf Meso- bzw. Korn-Ebene ermöglichen. Die für die Finite-Elemente-Formulierung notwendige schwache Form und ihre Herleitung führen zudem zu Fragestellungen wie beispielsweise, ob und auf welche Weise die schwache Form eines um die Kalorik erweiterten elektromechanischen und, allgemeiner, eines elektrodynamischen Feldproblems über eine Variationsformulierung hergeleitet werden kann.

1.2 Stand der Forschung

VALASEK konnte 1922 an Rochelle-Salzen (Kalium-Natrium-Tartrat) erstmals nachweisen, dass Stoffe existieren, deren elektrische Eigenschaften sich analog zu Eigenschaften bereits bekannter ferromagnetischer Stoffe verhalten (z.B. Eisen)¹. In SACHSE [108] werden die Analogien beschrieben. So sind sowohl die Permeabilität ferromagnetischer Stoffe als auch die Dielektrizitätskonstante der entdeckten Stoffe feldabhängig. In beiden Materialien treten Bezirke gleicher Magnetisierungsrichtung bzw. gleicher Polarisationsrichtung auf, in welchen sogenannte BARKHAUSEN-Sprünge bzw. spontane Polarisierungen auftreten. Dadurch zeigen beide Werkstoffgruppen makroskopisch ein Hystereseverhalten, in dem remanente und koerzitive Größen auftreten. Auf diese Gemeinsamkeiten mit Ferromagnetika geht letztlich auch die spätere Einführung des Begriffs "Ferroelektrizität" für die in Kapitel 2 genauer beschriebenen Werkstoffe zurück, welcher heutzutage aufgrund des darin vorkommenden Wortes "Ferro", was auch für "Eisen" steht und daher zu Missverständnissen führen kann, stark umstritten ist.

Aufgrund zunehmenden industriellen Interesses an Materialien mit ferroelektrischem Materialverhalten wächst seit den fünfziger Jahren stetig die Zahl der

¹Bereits FARADAY vermutete, dass ein Stoff mit ferroelektrischen Materialverhalten existieren müsse [108].

Publikationen auf diesem Gebiet [75]. Experimentelle Studien beispielsweise von ROBERTS [104], ZHOU und KAMLAH [141], DITTMER et al. [21, 23] und LYNCH [80] beschäftigen sich mit Untersuchungen an Materialparametern, dem Hystereseverhalten und dem Verhalten unter bestimmten Belastungssituationen. Dabei stehen sowohl grundlegende als auch anwendungsbezogene Eigenschaften piezoelektrischer Keramiken im Fokus.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde daher verstärkt auch an Möglichkeiten gearbeitet, ferroelektrisches Materialverhalten zu modellieren. Ein häufig verwendeter Ansatz zur Modellierung ferroelektrischen Hystereseverhaltens und ein Vergleich mit experimentell ermittelten Ergebnissen wurde 1995 von HWANG et al. [54] veröffentlicht. Darin wird das aufgrund aufgebrachter äußerer Lasten hervorgerufene Kornverhalten der Struktur durch ein mikromechanisch motiviertes PREISACH-Hysteresemodell² vorhergesagt und über die Anzahl der Körner gemittelt. Auf Basis dessen kann schließlich das makroskopische Materialverhalten berechnet werden. HUBER et al. [53] simulieren die Polarisation der Elementarzelle durch das Umklappen diskreter Winkel, wobei der Umklappprozess durch ein energetisch motiviertes Kriterium gesteuert wird. Im Rahmen der Finiten-Elemente-Methode (FEM) wurde dieses Modell durch weitere Arbeiten, wie beispielsweise von HWANG und McMEEKING [55], HWANG und WASER [56], MICHELITSCH und KREHER [87], KAMLAH et al. [66], PATHAK und McMEEKING [98], LI et al. [76], ENDERLEIN [24], GELLMANN [37] oder GELLMANN und RICOEUR [39], umgesetzt. Die FEM erfordert das rechenzeitaufwändige Lösen eines mehrdimensionalen Randwertproblems. Eine diesen Umstand umgehende Methode ist durch die Einführung der sogenannten kondensierten Methode (KM) gelungen. Hierbei wird das mehrskalige Mehrfeldproblem kondensiert, indem die im Modell eingeführten materiellen Punkte in einem Punkt zusammengelegt werden, der dann ein polykristallines repräsentatives Volumenelement beschreibt. Für ferroelektrisches Materialverhalten wurde die Methode beispielsweise von LANGE [73] oder LANGE und RICOEUR [74] umgesetzt.

Während der Einfluss der Temperatur auf das Materialverhalten und insbesondere interne Temperaturänderungsprozesse sowohl in den Modellen als auch in den Experimenten zunächst weitestgehend vernachlässigt wurden, beschäftigen sich neuere Studien zunehmend auch mit diesem Aspekt ferroelektrischer Werkstoff-

²Das PREISACH-Modell wurde 1935 durch den ungarischen Physiker Ferenc PREISACH zur mathematischen Beschreibung von Hysteresekurven veröffentlicht [99].

fe. Experimentelle Ergebnisse, wie beispielsweise von MAUCK und LYNCH [84], WEN et al. [130] oder IKEZAKI et. al [58], zeigen, dass der Temperaturverlauf wichtige Materialcharakteristika, z.B. das Domänenumklappen und den Hystereseverlauf, stark beeinflussen. Wie einleitend beschrieben spielen dabei nicht nur äußere Temperatureinflüsse eine Rolle. Experimentelle Arbeiten, beispielsweise von CHEN et al. [17] und MOLIN et al. [91], benennen zwei Ursachen für eine materielle Temperaturänderung ferroelektrischer Materialien. Nach diesen wird das Temperaturverhalten der betrachteten Materialien einerseits durch eine reversible Temperaturänderung, welche das Material je nach Belastungsrichtung erwärmt oder abkühlt, und andererseits durch eine weit stärkere irreversible Erwärmung aufgrund von Umklappprozessen bestimmt.

Eine große Anwendung für die reversiblen Temperaturänderungen allgemein in ferroischen Materialien wird in der Möglichkeit der Festkörperkühlung gesehen. 2012 entstand daher ein sechsjährig, durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördertes Projekt unter dem Namen "DFG Priority Programme 1599", in dessen Rahmen Experimente und Simulationen durchgeführt wurden, um mit Hilfe kalorischer Effekte neue Konzepte für die Festkörperkühlung zu entwickeln [27]. Die darin entstandenen Arbeiten sind in [26] zusammengefasst. SUCHANECK et al. [119] schlugen 2017 zur Nutzung elektrokalorischer Effekte zur Festkörperkühlung einen Vier-Schritt Zyklus vor. Weitere Studien auf diesem Gebiet wurden u.a. durch SUNGTAEK [120], ZHANG et al. [137] und MISCHENKO et al. [90] durchgeführt.

Neben den reversiblen Effekten beschreiben ZHANG et al. [139] und ZHENG et al. [140] in ihren Studien, dass es in Aktuatoren, welche mit hohen Frequenzen oder überkritischen Amplituden belastet werden, aufgrund eines ferroelektrischen Hystereseverlustes zu einer Selbsterwärmung kommt. Nach CHEN et al. [17] geht die Selbsterwärmung auf das zuvor als eine der beiden Ursachen für eine Temperaturänderung genannte irreversible ferroelektrische Umklappverhalten zurück. Der Prozess wird in der Studie allgemein beschrieben. Eine von CHEN et al. [18] veröffentlichte Studie behandelt die häufig nicht berücksichtigte Wärmeentwicklung in beschädigten Materialien. Darin wird u.a. gezeigt, dass selbst bei unterkritischen elektrischen Feldstärken an Rissspitzen, aufgrund des dort vorherrschenden Umklappverhaltens, Temperaturänderungen auftreten. Beide Studien belegen, dass die durch Umklappprozesse erzeugte Temperaturänderung ferroelektrischer Materialien eine nicht zu vernachlässigende Größenordnung erreicht.

FE- und verwandte Ansätze zur Simulation thermo-piezoelektrischen und damit linearen Stoffverhaltens wurden u.a. von GÖRNANDT und GABBERT [41], SHANG et al. [113, 114], SENOUSY et al. [112] und SLADEK et al. [116] veröffentlicht. Von KIM [69] und KATHIB et al. [68] wurde auf Basis von dem in [53] und [54] vorgestellten Modell eine konstitutive Modellierung thermo-ferroelektrischen Materialverhaltens vorgenommen. Die meisten wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit thermo-elektro-mechanischen Feldproblemen beschäftigen, entkoppeln während des Berechnungsprozesses die Temperatur von den elektro-mechanischen Feldern. Ausnahmen stellen z.B. WINGEN und RICOEUR [134] und WARKENTIN und RICOEUR [128] dar. In WINGEN und RICOEUR [134] wird für die numerische Simulation einer multilateralen wechselseitigen Kopplung die thermo-elektro-mechanische Steifigkeitsmatrix aufgestellt, welche Bestandteil des thermo-elektro-mechanischen Gleichungssystems ist. Das Gleichungssystem wird numerisch iteriert, bis ein Gleichgewichtszustand gefunden ist. Die irreversiblen Anteile des Gleichungssystems sind dabei abhängig von eingeführten inneren Variablen, welche ebenfalls eine, gewissermaßen innere, Iteration in Form von wiederholtem Lösen eines Umklappgesetzes erfahren. In WARKENTIN und RICOEUR [128] wird ein theoretisches Konzept zur Untersuchung von nichtlinearen multilateralen thermo-elektro-mechanischen Kopplungen in ferroelektrischen Materialien unter elektro-mechanischer Belastung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen eingeführt. Das Konzept beruht auf dem Prinzip der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik, einem mikrophysikalischen Modell zur Beschreibung des Domänenumklappens und der Skalenüberbrückung mittels eines semi-analytischen Ansatzes. Die makroskopische Temperaturänderung aufgrund der irreversiblen Vorgänge im Material folgt explizit aus den elektro-mechanischen Arbeiten.

Zur Umsetzung verschiedener numerischer Diskretisierungsansätze von Feldproblemen, so auch von gekoppelten Mehrfeldproblemen, wird eine schwache Formulierung des Randwertproblems als Ausgangsgleichung benötigt, die alle konstitutiven Stoffgesetze und Bilanzgleichungen enthält. Die schwache Form kann aus Variationsprinzipien erhalten werden, wenn diese auf das betrachtete Problem anwendbar sind. Beispielsweise wird in der Mechanik häufig das Prinzip der virtuellen Verschiebung bzw. das Prinzip von HAMILTON genutzt [14], welches direkt auf Probleme der Elektro- oder Magnetostatik erweitert werden kann [1, 52]. JOU et al. [65] und SIENIUTYCZ [115] beschreiben in ihren Arbeiten eine Möglichkeit, Probleme der Wärmeleitung über einen variationellen Ansatz herzuleiten. Dabei

wird die parabolische Differentialgleichung durch eine hyperbolische Differentialgleichung ersetzt. Dies gelingt beispielsweise durch die Einführung erweiterter unabhängiger Variablen. In PARKUS [97] wird die parabolische Differentialgleichung durch Hinzufügen eines zusätzlichen Terms, welcher den Temperaturgradienten enthält, erhalten. Da herkömmliche Variationsprinzipie allerdings nicht auf die Wärmeleitung angewendet werden können, wird beispielsweise von GÖRNDT und GABBERT [41] oder OGUNTALA und SOBAMOWO [95] üblicherweise die schwache Form mit Hilfe der Methode der gewichteten Residuen abgeleitet [30]. Hierbei wird durch die Einführung einer virtuellen Temperaturänderung als Testfunktion zur Generalisierung virtueller Verschiebungen ein GALERKIN-Ansatz erhalten.

Auch die MAXWELL-Gleichungen, welche die grundlegenden Axiome der Elektrodynamik sind, werden, anders als in der Mechanik, nicht intrinsisch durch ein äquivalentes Variationsprinzip dargestellt [102]. Auf diesem Gebiet vorgeschlagene Variationsansätze wurden vorwiegend von der Physik und der Elektrotechnik ausgearbeitet [4, 13, 72, 96, 122]. Hierbei wird eine den MAXWELLSchen Differentialgleichungen entsprechende LAGRANGE-Funktion konstruiert, welche den spezifischen Anwendungen angepasst ist. Teile der Differentialgleichungen sind häufig schon in der LAGRANGE-Dichte enthalten, wodurch sie eher einem auf energetischen Überlegungen basierenden gewichteten als einem klassischen Variationsansatz ähneln [102]. Durch Einführung von virtuellen Änderungen, z.B. eines skalaren Potentials und eines Vektorpotentials als Testfunktionen, erhalten CHEN und NEY [16] oder RUBINACCI et al. [106] deshalb die schwache Form eines elektrodynamischen Feldproblems ebenfalls über die Methode der gewichteten Residuen.

Ein Problem bei der Anwendung der Methode der gewichteten Residuen auf gekoppelte thermomechanisch-elektrodynamische Mehrfeldprobleme ist die Inkompatibilität physikalischer Einheiten. MIEHE [88] führt als Lösung unphysikalische Dimensionsfaktoren ein, die zwar in einer FEM-Implementierung verschwinden, den Ansatz aber dennoch etwas zweifelhaft machen. In [134] wurde daher kürzlich eine variationelle Formulierung eines thermo-mechanischen Feldproblems, einschließlich der Elektrostatik, veröffentlicht. Diese beruht auf einer Kombination der Prinzipie von HAMILTON und JOURDAIN. Eine weitere Veröffentlichung zu diesem Thema, welche einen Variationsansatz für thermomechanisch-elektrodynamische Mehrfeldprobleme liefert, ist in der Begutachtungsphase [102].

1.3 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der konstitutiven Modellierung und Simulation thermo-ferroelektrischer Materialprozesse. Zur numerischen Umsetzung des Modells wird eine Variationsformulierung eingeführt, welche zunächst ganz allgemein eine schwache Formulierung eines thermomechanisch-elektrodynamischen Mehrfeldproblems liefert.

Zum Verständnis und zur Einführung wichtiger Begrifflichkeiten werden in Kapitel 2 daher grundlegende physikalische Prozesse, wie sie in den hier betrachteten Werkstoffen PZT und BT vorkommen, betrachtet. Insbesondere wird dabei auf atomares Verhalten unter äußerer Feldbelastung eingegangen.

Anschließend werden in Kapitel 3 wichtige Grundgleichungen der betrachteten Felder vorgestellt. Neben den u.a. in wissenschaftlichen Arbeiten über ferroelektrisches Material häufig verwendeten elektro-mechanischen Bilanzgleichungen, dem Impulssatz und den MAXWELLSchen Gleichungen, ist hier die Einführung einer kalorischen Bilanzierung zur Beschreibung der Temperaturänderung notwendig. Außerdem müssen die Stoffverhalten beschreibenden Konstitutivgesetze eines ferroelektrischen Feldproblems um einen kalorischen Anteil erweitert und ein die Entropieänderung beschreibendes zusätzliches Materialgesetz eingeführt werden. Durch das Herleiten einer Energiebilanzgleichung für thermo-ferroelektrisches Materialverhalten wird schließlich eine kalorische Gleichung erhalten, welche das thermische Materialgesetz und die kalorische Bilanzgleichung beinhaltet und die wenig anschauliche Entropieänderung, welche mit einem Wärmetransport einhergeht, eliminiert.

In Kapitel 4 wird ein auf den Arbeiten von HWANG et al. [54] und HUBER et al. [53] basierendes mikromechanisches Modell zur Beschreibung thermo-ferroelektrischen Materialverhaltens erweitert. Bevor in Kapitel 6 das in Kapitel 4 vorgestellte Modell für die in dieser Arbeit behandelten Berechnungsverfahren umgesetzt wird und einige numerische Berechnungsbeispiele mit dem Fokus auf spontane Temperaturänderungen innerhalb der betrachteten Materialien vorgestellt werden, wird in Kapitel 5 u.a. eine variationelle Herleitung einer schwachen Form für thermomechanisch-elektrodynamische Feldprobleme präsentiert, welche man für die numerische Umsetzung durch die FEM benötigt.

In Kapitel 7 werden schließlich eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben.

2 Grundlagen der Ferroelektrika

2.1 Atomistische Betrachtung am Beispiel PZT und BT

Viele Materialeigenschaften wie beispielsweise der Elastizitätsmodul, der thermische Ausdehnungskoeffizient, der Schmelzpunkt, die maximale Bruchdehnung und -spannung, Gleichgewichtsbindungsabstände bzw. Gitterkonstanten oder die u.a. bei Ferroelektrika vorkommende CURIE-Temperatur werden durch Atom- und Kristallbindungen bestimmt [32]. Daher werden im vorliegenden Abschnitt zunächst die atomaren Bindungen und Eigenschaften von Kristallstrukturen erläutert, wobei das Hauptaugenmerk auf den für diese Arbeit relevanten Keramiken PZT und BT liegt, bevor anschließend die Gruppe der Dielektrika, zu der diese Werkstoffe untergeordnet gehören, im Allgemeinen vorgestellt wird.

2.1.1 Atomare Bindungen

Die kleinste in dieser Arbeit betrachtete Einheit ist der Atomkern³ ($\approx 1 \times 10^{-15} \text{m}$) und seine Atomhülle ($\approx 1 \times 10^{-10} \text{m}$), die zusammen das Atom bilden. Das 1913 von Niels BOHR formulierte BOHRsche Atommodell beschreibt anschaulich die große Rolle, die die Atom- bzw. Elektronenhülle bei der Bestimmung der Festkörpereigenschaften einnimmt. Nach BOHR dürfen sich die negativ geladenen Elektronen lediglich auf einigen diskreten stabilen Bahnen um den positiv geladenen Atomkern bewegen. Diese sogenannten BOHR-Bahnen beschreiben verschiedene Energieniveaus der jeweiligen Elektronen und können durch das Spektrum und das

³Atomkerne bestehen aus Up-Quarks und Down-Quarks und sind momentan neben dem kürzlich entdeckten HIGGS-Boson und den u.a. den Atomkern bildenden Neutronen die kleinste bekannte Einheit. Die String-Theorie geht allerdings von noch kleineren Teilchen aus, den sogenannten Strings, sodass man heutzutage den Begriff "Elementarteilchen" ungern verwendet [93].

Niveauschema des Atoms berechnet werden⁴[46]. Abbildung 2.1 zeigt schematisch

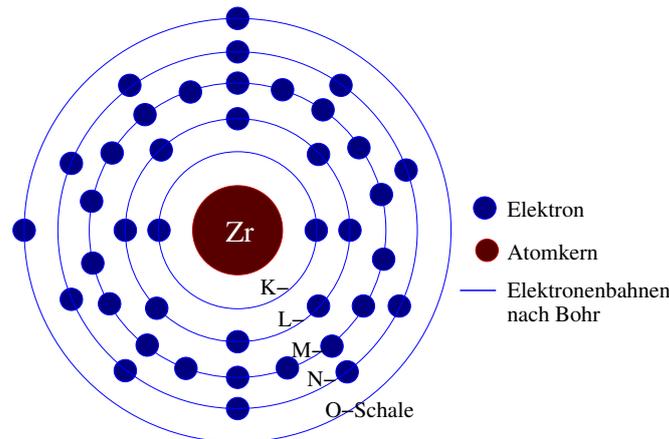


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration $4d^25s^2$ von Zirkonium (Zr) mit der Ordnungszahl 40 nach dem BOHRschen Atommodell [15]

die mit Elektronen besetzten BOHRschen Bahnen von Zirkonium (Zr). Die K-, L- und M-Schalen, welche im Periodensystem auch durch die aus dem Orbitalmodell hervorgehenden Hauptquantenzahlen 1, 2 und 3 beschrieben werden, sind mit 2, 8 und 18 Elektronen voll besetzt. Die für die Festkörpereigenschaften wichtigen Schalen sind die nicht voll besetzten Schalen, denn diese bestimmen die Wechselwirkung mit anderen Atomen. Am Beispiel von Zr sind in der N-Schale bzw. der 4. Periode zwei d-Elektronenorbitale und in der O-Schale bzw. der 5. Periode zwei s-Elektronenorbitale ungebunden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass nach dem BOHRschen Atommodell die N-Schale zunächst vollständig besetzt werden müsste, bevor sich Elektronen auf der O-Schale positionieren. Da BOHR's Erkenntnisse allerdings anhand von Wasserstoff und allgemein an Atomen mit niedrigen Ordnungszahlen gewonnen wurden, ist das BOHRsche Atommodell für Atome mit höheren Ordnungszahlen als 17 und damit auch für Zr mit der Ordnungszahl 40 nur eingeschränkt gültig [107]⁵. Zr wurde dennoch als Beispiel gewählt, da das quantenmechanische Verständnis dieses Atoms und das von Titan (Ti), welches ebenfalls an der 4. Position im Periodensystem steht und damit gleiche chemische Bindungseigenschaften wie Zr besitzt, wichtig für das Verständnis der im weiteren

⁴Eine Änderung der Bahn der Elektronen ist nur durch Quantensprünge möglich, die durch Emission oder Absorption von Energie auftreten können [46].

⁵Siehe hierzu HUNDSche Regel.

Verlauf dieser Arbeit angestellten Überlegungen ist.

Ein wesentlich genaueres, allerdings auch komplexeres Modell zur Beschreibung des Atomaufbaus ist das bereits erwähnte Orbitalmodell, das anhand quantenmechanischer Modelle die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der einzelnen Elektronen angibt. Für die vorliegende Arbeit reicht die Veranschaulichung durch das BOHRsche Atommodell allerdings aus. Wichtig ist, dass Zr insgesamt vier ungebundene Elektronen auf den äußeren Schalen besitzt, durch die eine Wechselwirkung mit anderen Atomen ermöglicht wird. Dabei gilt das Prinzip, dass es für ein Atom energetisch günstiger ist, seine äußeren Schalen zu füllen. Dies geschieht auf unterschiedliche Weise durch den Kontakt mit anderen Atomen. Beispielsweise bezeichnet man bei Zr und Ti mögliche Bindungen mit anderen Atomen als kovalente Bindung. Anders als bei der Ionenpaar-Bindung, bei der der geringerwertige Partner seine ungebundenen Elektronen an das höherwertige Element abgibt, um damit für beide Elemente eine Edelgaskonfiguration zu erreichen, gelingt hier der Austausch nicht, da die Summe der auch als Valenzelektronen bezeichneten ungebundenen Elektronen eine solche für beide beteiligten Atome nicht erreichen würde. Vielmehr wird eine stabile Anordnung erreicht, indem Elektronenpaare gebildet werden. Im Fall von Zr und Ti mit jeweils vier ungebundenen Elektronen muss sich durch Bildung von Elektronenpaaren mit ungebundenen Elektronen anderer Atome beispielsweise ein Raumgitter einstellen [40].

Weitere Bindungsarten sind die metallische Bindung und die VAN-DER-WAALS-Bindung. Von einer metallischen Bindung spricht man bei Atomen mit weniger als vier Valenzelektronen, da hier auch im Raumgitter eine Elektronenpaar-Bindung nicht mehr möglich ist. Die Ionenrümpfe erreichen die Edelgaskonfiguration, indem die Valenzelektronen an ein gemeinsames Elektronengas abgegeben werden, welche fortan als frei bewegliche Elektronen die Leitfähigkeit des Materials bestimmen [40]. Anders als bei den bisher vorgestellten Bindungsarten findet bei der VAN-DER-WAALS-Bindung kein Austausch von Elektronen statt. Die Ladungsschwerpunkte von Elektronenhülle und Atomkern fallen hier nicht übereinander, wodurch ein atomares Dipolmoment erzeugt wird [40].

2.1.2 Kristall- und Domänenstruktur in ferroelektrischen Keramiken

Die sich aus den atomaren Bindungen ergebende Kristallmorphologie, welche die Kristallform beschreibt, unterliegt drei kristallographischen Grundgesetzen und vier kristallographischen Symmetriegesetzen, die in [11, 34, 45, 57, 70, 132, 142] näher erläutert werden. Relevant ist, dass für sämtliche Tangentialpolyeder nach heutigem Stand drei wesentliche Arten von Achsenrichtungen existieren, die wiederum in sieben unterschiedliche Kristallsysteme eingeteilt werden können: triklin, monoklin, orthorhombisch, tetragonal, trigonal, hexagonal und kubisch. Abbil-

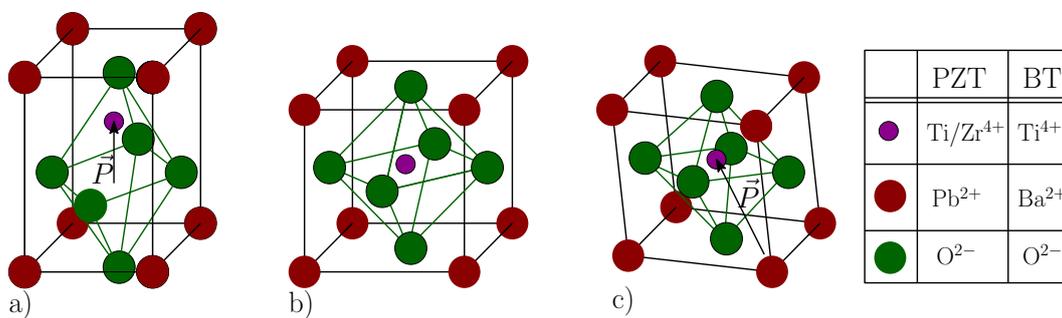


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der Einheitszellstruktur einer a) polaren tetragonalen, b) kubischen und c) polaren rhomboedrischen Einheitszellstruktur [10] mit Polarisationsvektor \vec{P}

dung 2.2 a) zeigt eine tetragonale, Abbildung 2.2 b) eine kubische und Abbildung 2.2 c) eine rhomboedrische Einheitszellstruktur, welche alle je nach Temperatur und Atomkonzentration in PZT und BT kristallisieren⁶. Die Kristallisation findet dabei in einer sogenannten Perowskit-Struktur $A^{2+}B^{4+}O_3$ statt [5], wobei A und B für beliebige Atome mit den angegebenen Bindungsfreiheitsgraden stehen und O für das chemische Element Sauerstoff steht. Im Fall von PZT sind die in Abbildung 2.2 äußeren, rot dargestellten Atome Blei (Pb^{2+}), die sich auf den Flächen befindenden, grün dargestellten Atome Sauerstoff (O^{2-}) und das mittlere, magentafarbene Atom je nach Zr/Ti-Verhältnis entweder Zirkonium (Zr^{4+}) oder Titan (Ti^{4+}).⁷ Abbildung 2.3 zeigt die unterschiedlichen Modifikationen in Abhängig-

⁶Die rhomboedrische Struktur bildet eine Sonderform des trigonalen Achsensystems.

⁷Bei BT wird die in Abbildung 2.2 rot dargestellte Atomposition durch Barium (Ba^{2+}) und die mittlere magentafarbene Atomposition immer durch ein Titan-Ion (Ti^{4+}) besetzt.

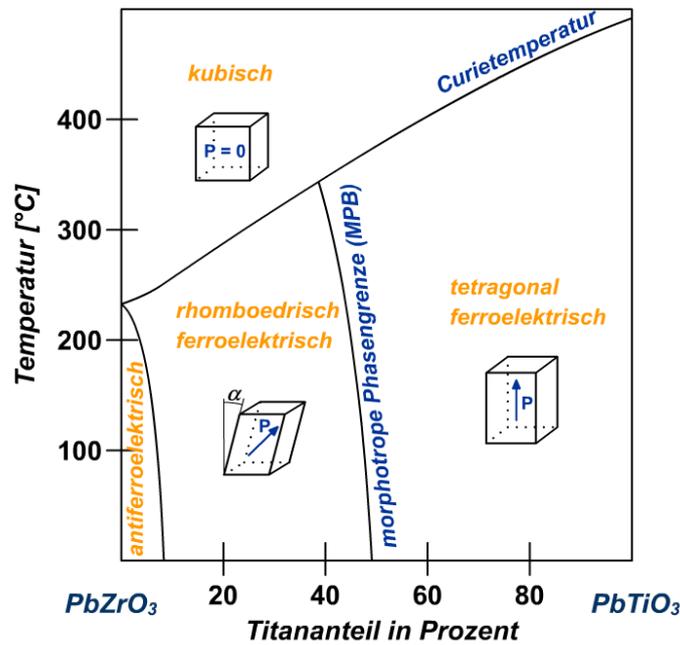


Abb. 2.3 Phasendiagramm für PZT mit kubischer, rhomboedrischer und tetragonaler Phase [60, 73, 86] (entnommen aus FÖLL [33])

keit von Temperatur und Titananteil in einem Phasendiagramm. Aufgrund der hohen thermischen Energie liegen die Ti^{4+} - und Zr^{4+} -Ionen oberhalb der material-spezifischen CURIE-Temperatur raumzentriert in der durch die flächenzentrierten O^{2-} -Ionen gebildeten kubischen Zelle. Wird die CURIE-Temperatur unterschritten, reicht die Energie der Ti^{4+} - und Zr^{4+} -Ionen nicht mehr aus, um den relativ großen kubischen Bereich zwischen den O^{2-} -Ionen vollständig zu besetzen. Um den Raum zu verkleinern findet eine Phasenumwandlung mit einer einhergehenden gegenseitigen Verschiebung der Ti^{4+} -/ Zr^{4+} und O^{2-} -Ionen statt, wodurch die Ladungsschwerpunkte der Zelle nicht mehr übereinander liegen und eine spontane Polarisation mit dem Polarisationsvektor \vec{P} entsteht (vgl. Abbildung 2.2). Am Beispiel PZT geht PbZrO_3 in eine rhomboedrische und PbTiO_3 in eine tetragonale Zellstruktur über.⁸ Dadurch tritt bei einem solchen Phasenübergang neben einer spontanen Polarisation auch eine spontane Verzerrung auf. In den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 wird auf die sich aus den unterschiedlichen Zellmodifikationen ergebenden Eigenschaften genauer eingegangen.

Eine Besonderheit bildet die durch JAFFE et al. benannte und ebenfalls in Abbildung 2.3 eingezeichnete "morphotrope" Phasengrenze, die den rhomboedrischen

⁸BT kristallisiert unterhalb der CURIE-Temperatur vollständig in eine tetragonale Struktur. Unterhalb von ca. 260K wird die Zellstruktur monoklin und unterhalb von ca. 180K rhomboedrisch.

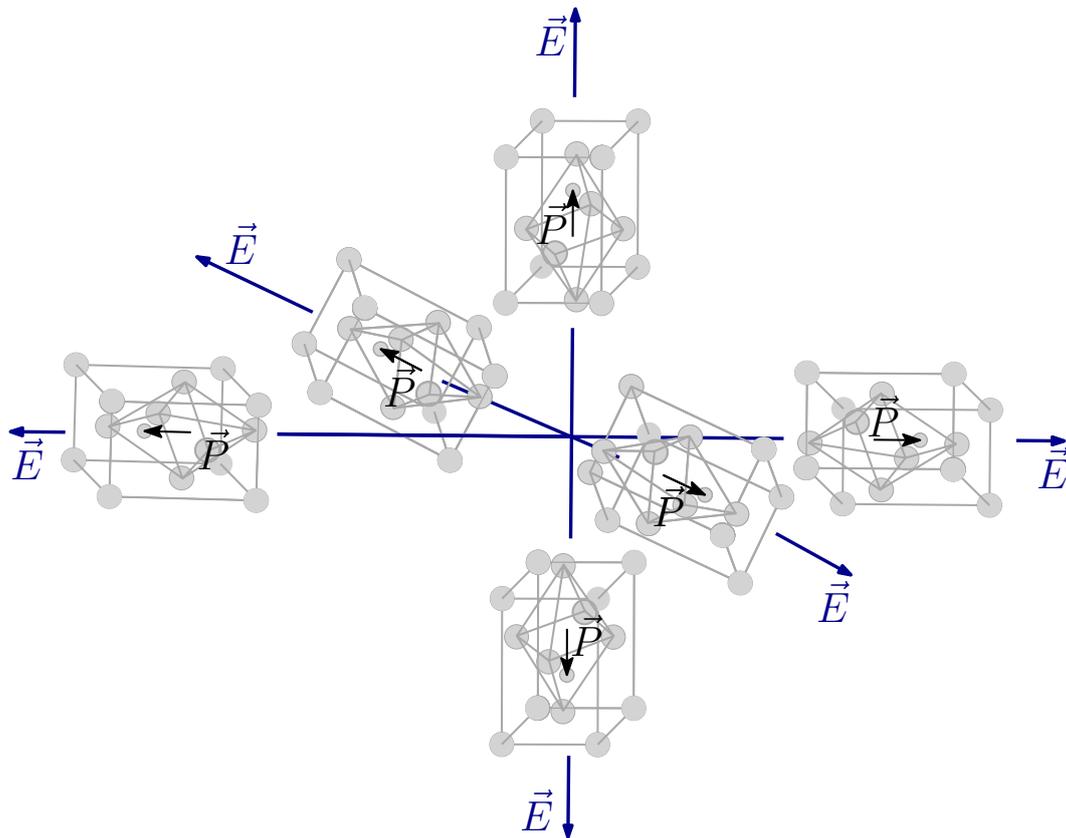


Abb. 2.4 Änderung der Polarisationsrichtung und Polarisationsachse einer ferroelektrischen tetragonalen Einheitszelle im dreidimensionalen Raum infolge eines elektrischen Feldes \vec{E}

vom tetragonalen Bereich trennt. Es handelt sich bei diesem Grenzgebiet um ein Phasenkoexistenzgebiet, bestehend aus einem Gemisch von rhomboedrischen und tetragonalen Zellen [121]. Untersuchungen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie haben außerdem ergeben, dass dort zudem monokline Zellstrukturen bestehen [61, 94].

Der für diese Arbeit relevante Bereich ist der tetragonale ferroelektrische Bereich, der bei PZT rechts der morphotropen Phasengrenze und, ebenso wie bei BT, unterhalb der CURIE-Temperatur auftritt. Die Herstellung einer möglichst homogenen ferroelektrischen Probe bzw. eines Bauteils bedingt einen aufwändigen Prozess, in welchem die Bestandteile in Pulverform gemischt und anschließend weit oberhalb der CURIE-Temperatur gesintert werden [121]. Wird durch die anschließende Abkühlung bei Unterschreiten der CURIE-Temperatur von einem Übergang in die tetragonale Zellstruktur ausgegangen, ergeben sich für diesen Fall im dreidimensionalen Raum drei mögliche polare Achsen, wobei jede Achse wiederum zwei Möglichkeiten für die Position des zentralen Ions bietet (vgl. Abbildung 2.4).



Abb. 2.5 Lichtmikroskopische Aufnahme der Domänenstruktur (rot umrandet) in einem BT-Korn (blau umrandet) (entnommen aus ARLT [6])

Diese Ausrichtung des zentralen Ions unterliegt ohne äußeren Einfluss dem Zufall und bestimmt mit der einhergehenden entgegengesetzten Verschiebung des Ladungsschwerpunktes des Stauerstoffoktaeders die Ausrichtung der spontanen Polarisation. Abbildung 2.5 zeigt am Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von BT, dass es in Teilbereichen eines Kornes (in Abbildung 2.5 blau umrandet) dennoch zu Gebieten gleicher Orientierung kommt, die nachfolgend als Domänen (in Abbildung 2.5 rot umrandet) bezeichnet werden. Trotz der vorhandenen spontanen Polarisationen auf Atomebene, ist das Bauteil bzw. die Probe in diesem Stadium makroskopisch ungepolt, da sich die Dipolmomente insgesamt kompensieren. Eine Änderung der makroskopischen Polarisation wird durch eine äußere, in Experimenten meist elektrische Belastung hervorgerufen, die eine Änderung der Volumenanteile der unterschiedlichen Dipolmomente innerhalb der Körner zur Folge hat und damit zu einer Erhöhung der Polarisation innerhalb der Domänen führt [105]. Auf atomarer Ebene ist sie immer auch mit einer Verschiebung der Domänengrenzen, auch Domänenwände genannt, verbunden⁹. Auf die dabei ablaufenden atomaren Prozesse und deren Auswirkungen auf das Domänen- und Bauteil- bzw. Probenverhalten wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

⁹Vgl. dazu Abbildung 2.16.

2.2 Die Gruppe der Dielektrika

Der übergeordnete Begriff Dielektrikum beinhaltet die griechischen Wörter "dia" und "elektrika" und bedeutet durchlässig für elektrische Felder [133]. Diese Materialgruppe wird auch als Isolator bezeichnet, da durch Aufbringen äußerer elektrischer Felder kein Ladungstransport, sondern lediglich dielektrische Verschiebungen in der Struktur auftreten [123]. Abbildung 2.6 zeigt die Einordnung der

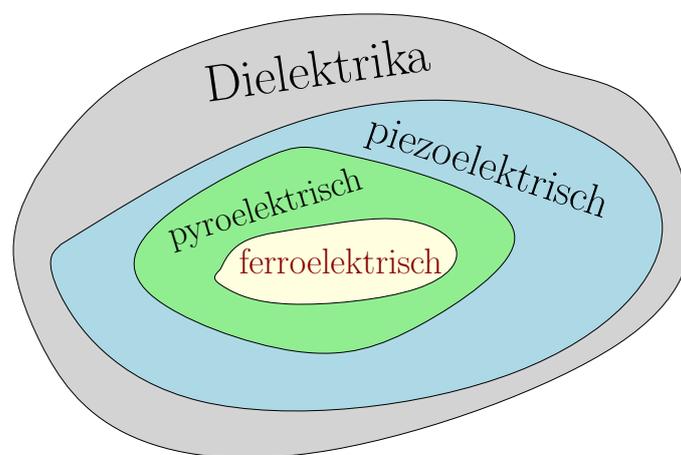


Abb. 2.6 Einordnung ferroelektrischen Materialverhaltens in die Gruppe der Dielektrika [105]

in dieser Arbeit betrachteten Gruppe der Ferroelektrika als Untergruppe der Dielektrika. Ferroelektrika weisen demnach neben einem in Abschnitt 2.2.3 genauer beschriebenen irreversiblen ferroelektrischen Materialverhalten zudem ein in Abschnitt 2.2.2 beschriebenes reversibles piezo- und pyroelektrisches Materialverhalten auf. Zum allgemeinen Verständnis des makroskopischen Stoffverhaltens piezo-, pyro- und letztlich ferroelektrischer Keramiken unter elektrischer, mechanischer oder thermischer Belastung werden in Abschnitt 2.2.1 die grundlegenden Prozesse der dielektrischen Verschiebung zunächst auf Atom- und Kornebene erläutert, bevor in den nachfolgenden Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 auf das makroskopisch-physikalische Verhalten ferroelektrischer Keramiken genauer eingegangen wird.

2.2.1 Polarisationsmechanismen in Dielektrika

Zunächst werden einige relevante Wechselwirkungen zwischen einem von außen aufgeprägten elektrischen Feld und den lokalisierten Ladungen in einem Dielektrikum erläutert. Abbildung 2.7 zeigt schematisch, wie sich die elektrischen Dipole

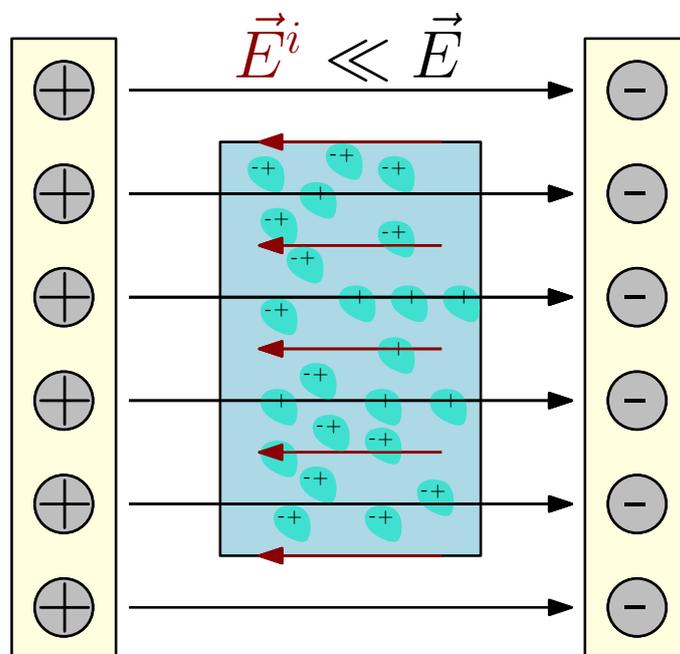


Abb. 2.7 Ausrichtung elektrischer Dipole am äußeren elektrischen Feld \vec{E} . Hierdurch wird ein inneres elektrisches Feld \vec{E}^i induziert, welches dem äußeren Feld entgegengerichtet ist [123]

in einem Dielektrikum durch das äußere elektrische Feld \vec{E} ausrichten. Dadurch wird ein dem äußeren Feld \vec{E} entgegengesetztes elektrisches Feld \vec{E}^i erzeugt, welches das äußere Feld abschwächt. Die Ausrichtung der Atome geschieht je nach Ionengitteraufbau des Dielektrikums durch unterschiedliche Polarisationsmechanismen. Die für diese Arbeit relevanten und im Folgenden genauer beschriebenen Mechanismen sind die Verschiebungspolarisation, zu der die Elektronenpolarisation und die Ionenpolarisation gehören, und die Orientierungspolarisation.

Elektronenpolarisation

Die Elektronenpolarisation beschreibt die durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufene temperaturunabhängige reversible Verschiebung des positiv ge-

ladenen Atomkerns gegenüber der negativ geladenen Elektronenhülle [50, 92]. Abbildung 2.8 zeigt, wie sich durch das Aufbringen eines äußeren elektrischen

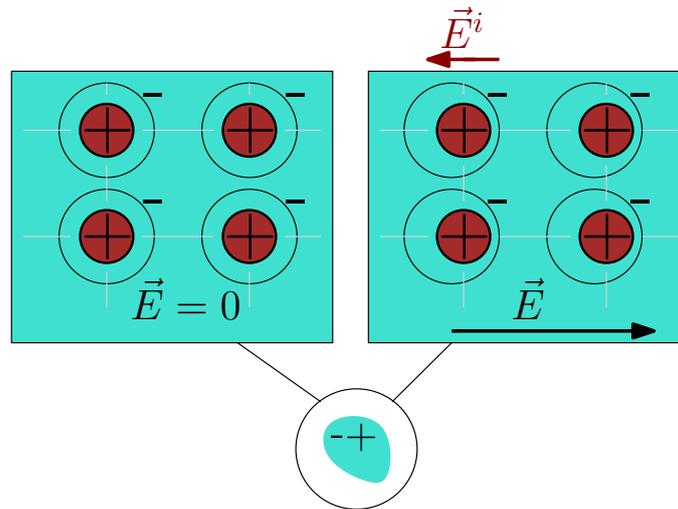


Abb. 2.8 Elektronenpolarisation: Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Elektronenwolken gegenüber dem positiv geladenen Atomkern bei Aufbringung eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} [50, 92]

Feldes¹⁰ die negativ geladene Elektronenhülle eines Gitters gegenüber dem positiven Atomkern verschiebt. Dadurch wird ein Dipolmoment und seinerseits ein dem äußeren elektrischen Feld entgegengerichtetes inneres elektrisches Feld \vec{E}^i erzeugt. Es handelt sich bei diesem Polarisationsmechanismus um einen Effekt auf molekularer oder atomarer Ebene, der in allen Stoffen auftritt. Aufgrund der geringen Masse der Elektronenhülle und der damit verbundenen gleichermaßen geringen Trägheit, kann die Elektronenpolarisation bei Anlegung eines äußeren Wechselfeldes Frequenzen von bis zu 10^{14} Hz ohne Phasenverschiebung folgen [50].

Ionenpolarisation

Die Ionenpolarisation tritt bei aus Ionengitter aufgebauten Dielektrika auf, wie es beispielsweise die in dieser Arbeit betrachteten Keramiken BT und PZT sind. Abbildung 2.9 zeigt die Verschiebung des positiv geladenen Kationenuntergitters bezüglich des negativ geladenen Anionenuntergitters in Richtung des von außen

¹⁰Das elektrische Feld ist laut Definition eine Fernwirkung elektrischer Ladungen und zeigt die Richtung an, in die sich ein positiver Ladungsträger bewegen würde [123].

angelegten elektrischen Feldes, sodass auch bei diesem Polarisationsmechanismus ein dem äußeren elektrischen Feld entgegenwirkendes, abschwächendes inneres elektrisches Feld \vec{E}^i induziert wird [50, 133]. Bei der Ionenpolarisation handelt es

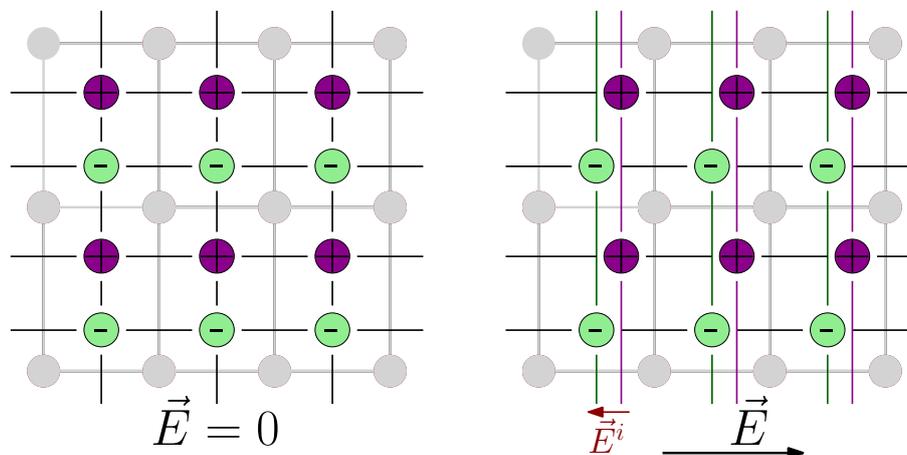


Abb. 2.9 Ionenpolarisation: Verschiebung des positiv geladenen Kationenuntergitters bezüglich des negativ geladenen Anionenuntergitters in Richtung des äußeren elektrischen Feldes \vec{E} [50, 92, 123]

sich, wie auch bei der Elektronenpolarisation, um einen reversiblen Mechanismus. Er ist maßgeblich für die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen reversiblen Effekte verantwortlich [50, 123].

Orientierungspolarisation

Voraussetzung für die Orientierungspolarisation ist das Vorhandensein sogenannter permanenter Dipole im Dielektrikum. In Abbildung 2.2 ist dargestellt, wie sich bei PZT und BT unterhalb der CURIE-Temperatur das negativ geladene Sauerstoffgitter und das positiv geladene zentrale Ion nach einer Transformation in eine tetragonale oder rhomboedrische Einheitszellstruktur gegeneinander verschieben. Durch die dadurch lokal getrennten Ladungsschwerpunkte tritt bei diesen Zellstrukturen ein dauerhaftes Dipolmoment mit dem entsprechenden Polarisationsvektor \vec{P} auf.

Abbildung 2.4 zeigt am Beispiel einer tetragonalen Einheitszelle, wie sich die Polungsrichtung beim Überschreiten eines kritischen Wertes des äußeren elektrischen Feldes spontan ändert. Dabei sind sowohl der zu einem Orientierungswechsel füh-

rende kritische Wert, als auch der Betrag der Polarisierung stark temperaturabhängig.

Da die Orientierungspolarisation zu den in dieser Arbeit betrachteten Umklappprozessen führt, wird sie in Abschnitt 2.2.3 erneut aufgegriffen und anhand der hier betrachteten ferroelektrischen Materialien vertiefend beschrieben.

Weitere Polarisationsmechanismen sind die Raumladungspolarisation und die Diffusionspolarisation. Bei der Raumladungspolarisation konzentrieren sich aufgrund der Undurchlässigkeit benachbarter Körner freie Ladungsträger an den Korngrenzen leitfähiger Körner. Dieser Mechanismus sollte daher bei Kompositen zwischen elektrisch leitenden und elektrisch nicht-leitenden Werkstoffen berücksichtigt werden [59]. Bei der Diffusionspolarisation wandern aufgrund von Fehlstellen im Ionenraster einzelne Ionen im elektrischen Feld [123].

2.2.2 Reversible Effekte in Ferroelektrika

Die in Abschnitt 2.2.1 unter Elektronenpolarisation und Ionenpolarisation beschriebenen Mechanismen führen u.a. bei den in dieser Arbeit betrachteten ferroelektrischen Keramiken PZT und BT zu besonderen reversiblen makroskopischen Eigenschaften. Abbildung 2.10 zeigt die reversiblen Kopplungseinflüsse der mechanischen, elektrischen und kalorischen Felder aufeinander. Dabei repräsentieren ϵ_{ij} , E_i und T (Verzerrung, elektrische Feldstärke und Temperatur) das mechanische, elektrische und kalorische Feld. Nachfolgend werden die Kopplungsmechanismen zwischen den Feldern einzeln vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 3 Koeffizienten zur Beschreibung des reversiblen Stoffverhaltens eingeführt, welche Bestandteil thermodynamisch motivierter Stoffgesetze zur Beschreibung des temperaturabhängigen Materialverhaltens sind.

Direkter und inverser piezoelektrischer Effekt

Der piezoelektrische Effekt tritt bei dielektrischen Festkörpern ohne Inversionssymmetrie, also mit mindestens einer polaren Achse, auf, in welchen sich die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte bei Deformation reversibel gegeneinander verschieben können. Dies trifft auf 21 der 32 kristallographischen Punktgruppen zu, wobei eine davon aufgrund immer noch zu hoher Symmetrieeigenschaften ebenfalls keine piezoelektrischen Eigenschaften aufweist [20]. Wie Abbildung 2.10

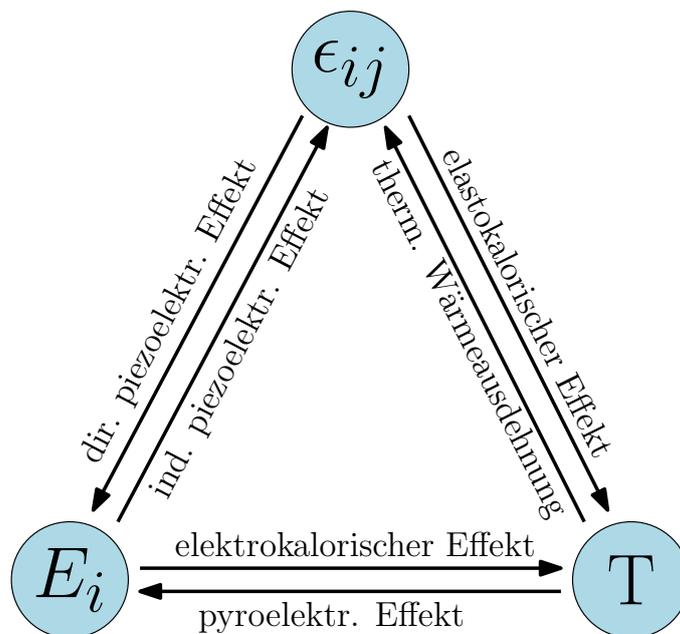


Abb. 2.10 Reversible Kopplungsmechanismen eines thermo-elektromechanischen Mehrfeldproblems

zeigt, beschreibt der piezoelektrische Effekt die Kopplung zwischen mechanischen und elektrischen Feldern. Je nach Ursache und Wirkung wird zwischen dem direkten und dem indirekten piezoelektrischen Effekt unterschieden. Der 1880 durch die Brüder P. und J. CURIE erstmals an Einkristallen aus Turmalin und Quarz beobachtete direkte piezoelektrische Effekt beschreibt die Eigenschaft polarer dielektrischer Festkörper, durch Ausüben einer mechanischen Kraft und der daraus resultierenden dielektrischen Verschiebungen, Oberflächenladungen entstehen zu lassen. Abbildung 2.11 b) zeigt am Beispiel einer tetragonalen Elementarzelle, wie sich aufgrund von Deformation die Ladungsschwerpunkte verschieben (vgl. Abbildung 2.11 a)). Die Änderung der Polarisierung erzeugt eine elektrische Spannung, die durch aufgebraute Elektroden abgegriffen werden kann [20].

Der von LIPPMANN 1881 theoretisch begründete und 1882 von den Gebrütern CURIE experimentell nachgewiesene inverse oder reziproke piezoelektrische Effekt beschreibt die umgekehrte Erscheinung. Abbildung 2.11 c) zeigt am Beispiel einer tetragonalen Elementarzelle, wie durch äußeres Aufbringen elektrischer Ladungen das dadurch erzeugte elektrische Feld eine Dehnung der Zelle zur Folge hat. Ein in Richtung des Dipolmomentes aufgebrautes elektrisches Feld streckt und ein entgegen der Richtung des Dipolmomentes aufgebrautes elektrisches Feld kontrahiert den piezoelektrischen Körper [25].

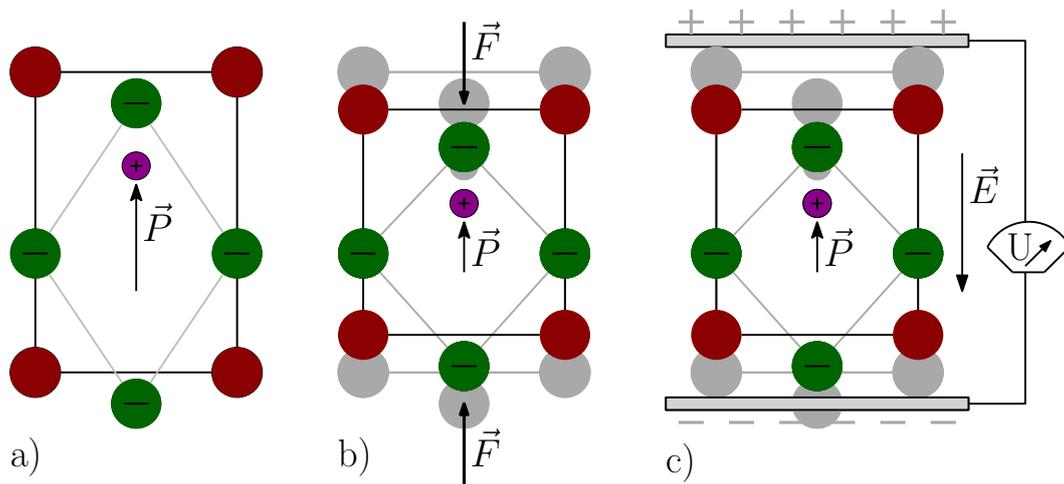


Abb. 2.11 a) Schematische Darstellung einer tetragonalen Einheitszelle im Ausgangszustand; b) direkter piezoelektrischer Effekt: eine mechanische Kraft \vec{F} verlagert den positiven und negativen Ladungsschwerpunkt; c) indirekter piezoelektrischer Effekt: ein elektrisches Feld \vec{E} verlagert den positiven und negativen Ladungsschwerpunkt [20]

Neben dem piezoelektrischen Effekt treten noch weitere, das Volumen verändernde Effekte in dielektrischen Materialien auf, die sogenannte quadratische Elektrostriktion und die Flexoelektrizität. Die Elektrostriktion beruht auf der Wechselwirkung der elektrischen Dipole, welche aufgrund einer durch ein äußeres elektrisches Feld induzierten Verschiebung des Ionengitters entstehen und untereinander eine Gegenkraft erzeugen. Dieser Effekt führt daher immer zu einer Kontraktion des Materials und tritt auch bei nicht polaren Medien auf. Gegenüber dem piezoelektrischen Effekt ist er allerdings meist vernachlässigbar klein [25].

Ein noch weitgehend unbekanntes Phänomen ist die Flexoelektrizität. Kommt es in einem dielektrischen Material durch eine mechanische Kraft zu einer inhomogenen Verformung, wird durch eine Verschiebung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte eine elektrische Polarisationsantwort erzeugt. Im Gegensatz zu den anderen in diesem Abschnitt beschriebenen Effekten konnte die Flexoelektrizität auch oberhalb der CURIE-Temperatur nachgewiesen werden. Da dieser Effekt bisher allerdings nur im Mikro- und Nanobereich nachgewiesen werden konnte, wird die Flexoelektrizität, ebenso wie die quadratische Elektrostriktion, im Folgenden vernachlässigt [64].

Thermische Ausdehnung und elastokalorischer Effekt

Die thermische Ausdehnung eines Feststoffes ist das Resultat, thermische Energie in Form von kinetischer Energie aufzunehmen und die Moleküle regellos um ihre Ruhelagen schwingen zu lassen. Es folgt daher mit zunehmender Temperatur eine Vergrößerung der Ionenaufenthaltsräume. In Abbildung 2.12 a) ist die Wärmeausdehnung einer tetragonalen Einheitszelle in einem Ionengitter schematisch dargestellt. Ausgehend von einer Ausgangstemperatur T_0 vergrößern sich die Aufenthaltsräume der Gitterionen bei $T > T_0$, weshalb sich angrenzende Zellen, welche sich bei einer Temperaturänderung ebenfalls ausdehnen, verschieben. Diese auf kleinen Skalen ablaufenden Prozesse resultieren in einer makroskopisch mess- und sichtbaren Wärmeausdehnung [47]. Der umgekehrte Effekt, der auf-

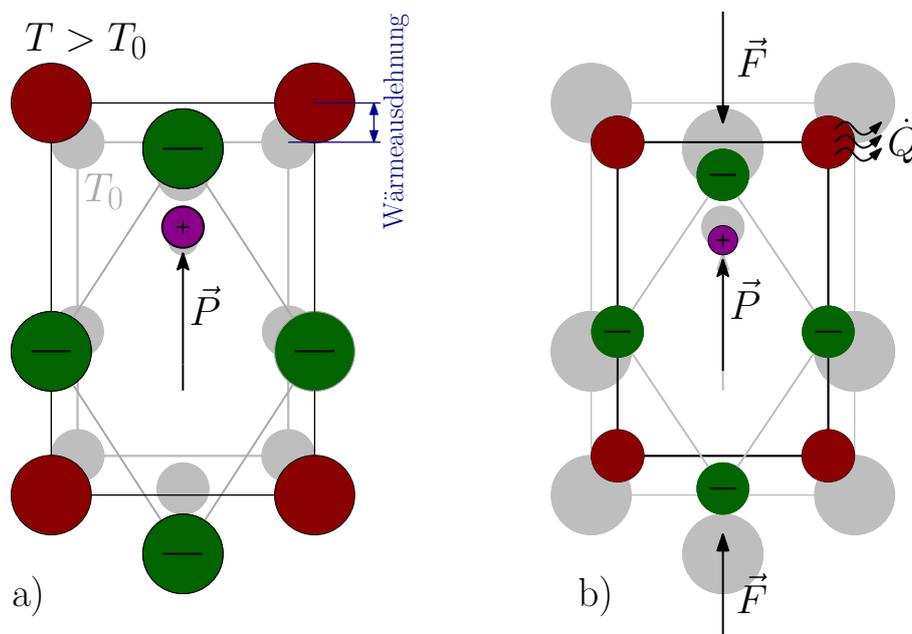


Abb. 2.12 a) Wärmeausdehnung: Ionenaufenthaltsräume vergrößern sich infolge einer Temperaturerhöhung; b) elastokalorischer Effekt: eine mechanische Kraft \vec{F} komprimiert die Elementarzelle und damit die Ionenaufenthaltsräume, infolgedessen es aufgrund der Umwandlung von kinetischer Energie der Ionen in thermische Energie zu einer Erwärmung des Materials kommt

grund von mechanischen Feldern eine adiabate Temperaturänderung oder einen isothermen Entropiefluss zur Folge hat, wurde im frühen 19. Jhd. an natürlichem

Gummi beobachtet [47]. Dieser sogenannte elastokalorische Effekt konnte auch an den in dieser Arbeit betrachteten Keramiken PZT und BT festgestellt werden. Dabei wird durch die Änderung mechanischer Felder die Temperatur reversibel verändert. In Abbildung 2.12 b) wird eine tetragonale Einheitszelle durch eine mechanische Druckkraft komprimiert. Dies geht mit einer Verkleinerung der Ionenaufenthaltsräume einher. In Umkehrung zu der thermischen Ausdehnung wird die überschüssige kinetische Energie der Ionen bei diesem Vorgang in Wärme umgewandelt, was in Abbildung 2.12 b) durch einen Wärmefluss \dot{Q} gekennzeichnet ist. Ein vereinfachter Ansatz zur Beschreibung dieser atomaren Vorgänge ist, dass durch eine äußere Druckkraft Energie in ein System gebracht wird, welche in Form von Wärme messbar ist. Demgegenüber findet bei einer Streckung der Elementarzelle infolge einer äußeren Zugkraft eine negative Wärmeänderung statt. In Anlehnung an den zuvor beschriebenen Effekt der thermischen Ausdehnung hat ein Auseinanderziehen der Elementarzellen eine Vergrößerung der Ionenaufenthaltsräume zur Folge. Dementsprechend wird thermische Energie in kinetische Energie der Ionen umgewandelt, weshalb das Material abkühlt.

Pyroelektrischer und elektrokalorischer Effekt

Allgemein wird zwischen dem primären oder auch wahren pyroelektrischen Effekt, der die reversible Abhängigkeit der dielektrischen Verschiebung von der Temperatur beschreibt, und dem sekundären pyroelektrischen Effekt, bei dem eine Änderung der Polarisierung eine thermische Ausdehnung des Kristalls verursacht, unterschieden. Der sekundäre pyroelektrische Effekt tritt lediglich bei weniger als 5% der gesamten als Ferroelektrika bezeichneten Materialien auf [36]. Es konnte keine Publikation gefunden werden, die den Effekt bei den für diese Arbeit relevanten Keramiken PZT und BT nachweist. Daher wird er im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Der primäre pyroelektrische Effekt hingegen tritt bei 10 der zuvor genannten 20 piezoelektrischen Kristallklassen auf, den sogenannten polaren Kristallklassen. Analog zum piezoelektrischen Effekt, bei dem eine Dehnung eine auf das Volumen bezogene Änderung des elektrischen Dipolmomentes erzeugt, findet beim pyroelektrischen Effekt eine volumenbezogene Änderung des elektrischen Dipolmomentes aufgrund einer Temperaturänderung statt, was, ebenso wie beim piezoelektrischen Effekt, eine entsprechende Änderung der Oberflächenladungsdichte

zur Folge hat. Voraussetzung ist das Vorliegen einer einzelnen polaren Achse¹¹ [48]. In Abbildung 2.13 a) wird eine polare tetragonale Einheitszelle von T_0 auf

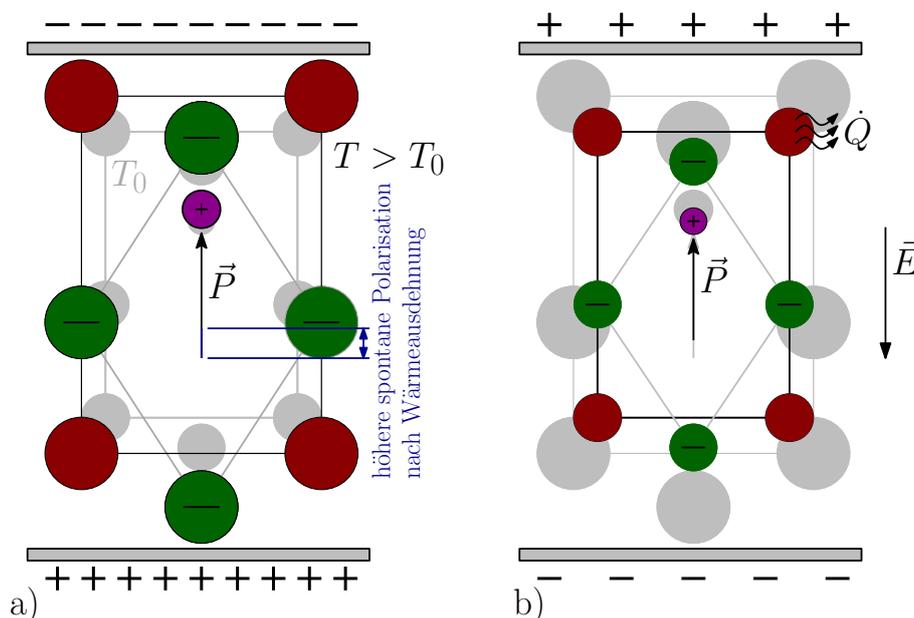


Abb. 2.13 a) Tetragonale Einheitszelle im Ausgangszustand; pyroelektrischer Effekt: ein thermischer Energiefluss führt zu einer Veränderung der Ionenaufenthaltsräume und damit zu einer b) Dilatation der Einheitszelle bei Wärmezufuhr oder c) Kontraktion der Einheitszelle bei Wärmeabfuhr

$T > T_0$ erwärmt. Entsprechend vergrößern sich die Ionenaufenthaltsräume, was zu einer Dilatation des Ionengitters (vgl. thermische Ausdehnung) und damit zu einer Erhöhung des elektrischen Dipolmomentes führt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Oberflächenladungsdichte¹². Umgekehrt hat eine negative Temperaturänderung eine Kontraktion des Ionengitters und damit eine Verringerung der Oberflächenladungsdichte zur Folge.

Der inverse Effekt wird elektrokalendarischer Effekt genannt. Er beschreibt eine aufgrund einer Änderung des elektrischen Feldes verursachte adiabate Temperaturänderung bzw. isotherme Entropieänderung [110]. Ein äußeres elektrisches Feld führt

¹¹Eine einzelne polare Achse ist ebenso Voraussetzung für die in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen ferroelektrischen Eigenschaften, weshalb der im Folgenden lediglich als pyroelektrischer Effekt bezeichnete primäre pyroelektrische Effekt bei allen ferroelektrischen Materialien vorkommen muss.

¹²Der pyroelektrische Effekt kann nur bei Isolatoren auftreten, da freie Elektronen die Oberflächenladungen neutralisieren und damit den pyroelektrischen Charakter verbergen würden.

je nach Richtung zu einer Kontraktion oder Dilatation des Ionengitters¹³. Analog zum elastokalorischen Effekt geht dies mit einer Verkleinerung oder Vergrößerung der Ionenaufenthaltsräume einher. In Abbildung 2.13 b) werden die Ionenaufenthaltsräume infolge einer Kontraktion der Einheitszelle, verursacht durch ein äußeres elektrische Feld, verkleinert. Hierdurch wird kinetische Energie der Ionen in Wärme umgewandelt, wodurch eine positive Temperaturänderung messbar ist. Andersrum wird bei einer durch ein elektrisches Feld in Polungsrichtung verursachten Dilatation der Zellstruktur thermische Energie in kinetische Energie der Ionen umgewandelt, weshalb sich das Material abkühlt.

2.2.3 Irreversible Effekte in Ferroelektrika

Ferroelektrika sind spezielle Dielektrika, die durch äußere elektrische oder mechanische Felder die Richtung ihrer polaren Achse ändern können [7, 123]. Wie bei dem zuvor beschriebenen pyroelektrischen Effekt ist die Voraussetzung dafür eine einzeln vorliegende polare Achse. Ferroelektrika zeigen im gepolten Zustand makroskopisch daher immer auch pyroelektrisches und piezoelektrisches Materialverhalten. In den Abbildungen 2.14 a) - c) ist ein 90°-Polungsrichtungswechsel¹⁴ einer tetragonalen Einheitszelle unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} dargestellt. Infolge des äußeren elektrischen Feldes nimmt das zentrale Ion ein höheres Energieniveau an, um entgegen der Feldlinien seinen Aufenthaltsraum weiterhin auszufüllen. Beim Erreichen einer kritischen elektrischen Feldstärke, der Koerzitivfeldstärke auf Zellebene E_{cm} , kann das zentrale Ion seine ursprüngliche räumliche Lücke nicht mehr ausfüllen und springt in eine andere stabile Lage niedrigeren Energieniveaus. Es findet eine Umorientierung der c-Achse und mit dieser eine spontane Dehnung der Zelle statt (s. Abbildung 2.14 c)). In Abbildung 2.15 ist ein typisches Energiediagramm für das zentrale Ti^{4+} -Ion einer BT-Einheitszelle schematisch abgebildet. Zu Beginn führt die Zufuhr von Arbeit zu einer Zunahme der potentiellen Energie, was bei Entlastung zur Rückstellung in die angestammte Position führt. Ist die temperaturabhängige Energiebarriere erreicht, fällt das Ion in eine andere stabile Lage. Auf die nun frei werdende Energie, die in Form

¹³Wird das elektrische Feld in Polungsrichtung aufgeprägt, findet eine Dilatation des Ionengitters statt. Wird das elektrische Feld entgegen der Polungsrichtung aufgeprägt, findet eine Kontraktion des Ionengitters statt.

¹⁴Eine Änderung der Polungsrichtung wird auch Umklappen genannt. Der Begriff führt allerdings häufig zu Missverständnissen, da sich die Elementarzelle nicht dreht, sondern spontan verformt.

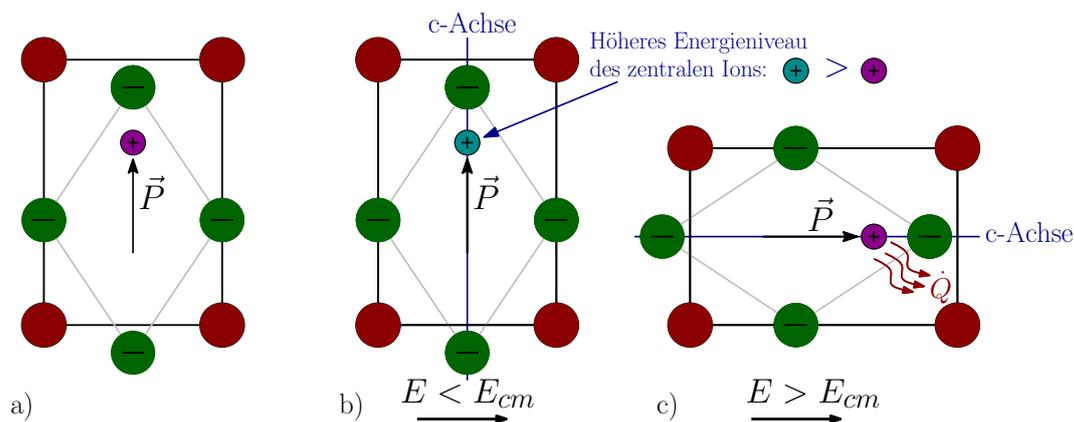


Abb. 2.14 a) Tetragonale Einheitszelle im Ausgangszustand; b) ein äußeres elektrisches Feld E unterhalb der Koerzitivfeldstärke auf Zellebene E_{cm} führt zu einem erhöhten Energieniveau des zentralen Ions; c) bei $E > E_{cm}$ ändert das zentrale Ion, und mit ihm alle anderen Gitterionen, seine Position spontan in eine Lage mit niedrigerem Energieniveau, was mit einer spontanen Umorientierung der c-Achse einhergeht. Die frei werdende Energie geht in Form von Wärme in das Material über

von Wärme in das Material übergeht, wird im folgenden Abschnitt 2.2.4 genauer eingegangen. Wichtig ist, dass im Fall der tetragonalen Einheitszelle im dreidimensionalen Raum insgesamt sechs verschiedene stabile Lagen des zentralen Ions existieren. Jede stabile Lage repräsentiert dabei eine der sechs möglichen Polungsrichtungen, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Die Umklappvorgänge gehen mit der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Orientierungspolarisation einher.

Während Wärmeschwingungen der Dipole die gleichsinnige Orientierung mehrerer Einheitszellen grundsätzlich verhindern, kommt es bei Ferroelektrika aufgrund ihrer in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Perowskit-Struktur zur Ausbildung gleichorientierter Einheitszellen. Diese gleichgepolten Gebiete heißen Domänen (vgl. Abbildung 2.5) und sind durch Domänenwände voneinander getrennt. In Abbildung 2.16 a) sind die durch Domänenwände voneinander getrennten, gleich orientierten Bereiche in einem Korn skizziert. In tetragonal ferroelektrischen Materialien wird zwischen 180° - und 90° -Domänenwänden unterschieden. In anderen mehrachsigen Ferroelektrika sind weitere Domänenwandvarianten möglich. Bei einer 180° -Domänenwand verläuft die spontane Polarisation parallel. Auf diese Weise ist sie frei von gebundenen Ladungen, welche die Wand-Energie erhöhen würde. In SONIN und STRUKOW [118] wird die Dicke einer 180° -Domänenwand im Nanometer-Bereich geschätzt, was wenige Einheitszellen entspricht. Unabhängig von der Do-

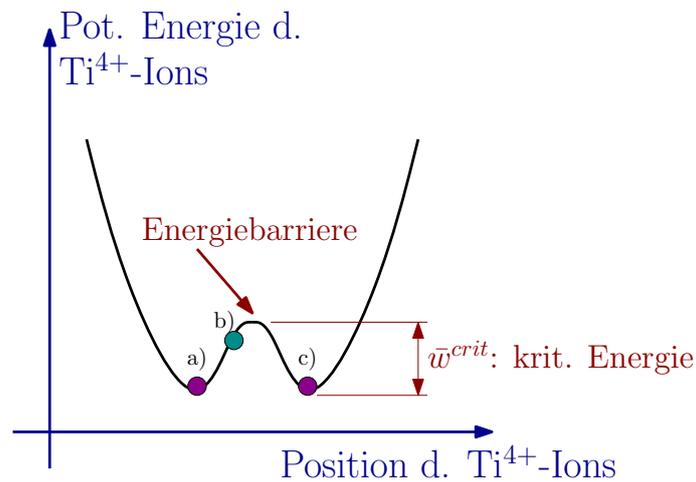


Abb. 2.15 Energiediagramm eines Ti^{4+} -Ions mit zwei der sechs stabilen Lagen. Die Punkte a), b) und c) beziehen sich auf die in Abbildung 2.14 a), b) und c) dargestellten Zustände des zentralen Ions

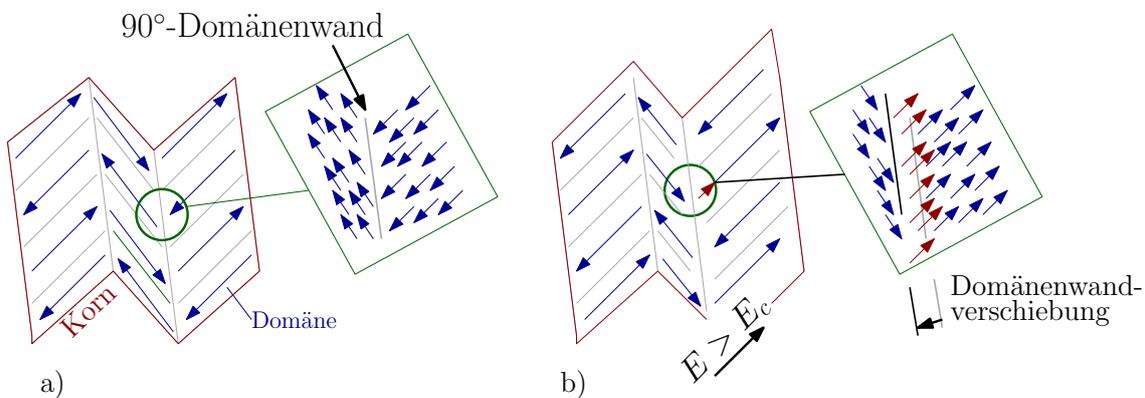


Abb. 2.16 Schematische Darstellung einer Domänenstruktur in einem Korn: a) makroskopisch ungepoltter Ausgangszustand; b) Domänenwandverschiebung durch Aufbringen eines überkritischen elektrischen Feldes

mänenstruktur können hier neben tetragonalen Zellen auch weitere Gitterstrukturen vorkommen. 90° -Domänenwände werden durch einen 45° -Winkel der angrenzenden Domänenorientierungen gebildet. Dies gewährleistet die Stetigkeit der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung. Hier wird die Domänenwanddicke um eine Größenordnung höher geschätzt, als es bei der 180° -Domänenwand der Fall ist [83].

Domänen gleich orientierter Einheitszellen, wie sie nach dem Sintern vorliegen, sind zunächst zufällig orientiert. Ihre Polarisierungen heben sich auf makroskopischer Ebene gegeneinander auf, womit das Material zunächst ungepolt ist. Erst durch das Aufbringen verhältnismäßig hoher elektrischer Feldstärken oder starker mechanischer Belastungen, kann es zu den zuvor beschriebenen spontanen

Umklappprozessen auf Zellebene kommen. Da das Zellumklappen immer zuerst an der Domänenwand stattfindet, geht eine makroskopische Polung immer mit Domänenwandverschiebungen einher. Hierbei wächst eine günstig zur Polungsrichtung orientierte Domäne und damit ihr Einfluss auf die Gesamtpolarisation solange auf Kosten ungünstig orientierter Domänen, wie es der Kristall zulässt. In Abbildung 2.16 b) ist die Umorientierung verschiedener, an Domänenwände angrenzender Elementarzellen schematisch dargestellt. Die in Abbildung 2.16 a) skizzierten Zellorientierungen richten sich aufgrund hinreichend hoher elektrischer oder mechanischer Felder und den daraus resultierenden Umklappprozessen in die in Abbildung 2.16 b) rot dargestellte Orientierungsrichtung aus, wodurch das Material makroskopisch gepolt wird.

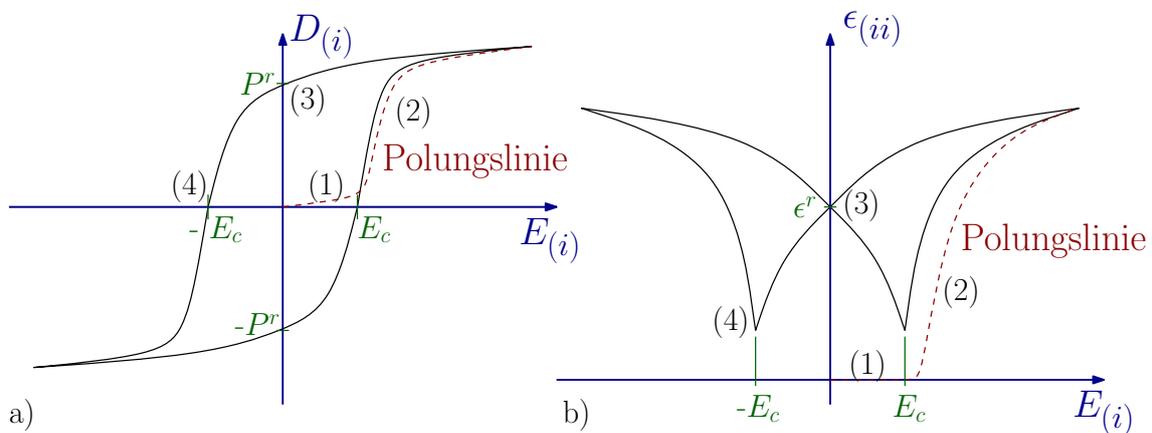


Abb. 2.17 Schematische Darstellung der a) dielektrischen Hysterese und b) Schmetterlingshysterese [24, 28, 73, 100]

Die beim erstmaligen Aufbringen der äußeren Lasten entstehende Polungskennlinie oder Neukurve für das makroskopische elektrische und mechanische Materialverhalten in Form der dielektrischen Hysterese und der sogenannten Schmetterlingshysterese ist in den Abbildungen 2.17 a) und 2.17 b) rot gestrichelt dargestellt. Zustand (1): Zu Beginn zeigt die Polungslinie das in Abschnitt 2.2.2 beschriebene lineare dielektrische Materialverhalten (Abbildung 2.17 a)). Aufgrund der makroskopisch isotropen Eigenschaften existiert zu diesem Zeitpunkt der Polung noch keine auf Bauteilebene messbare elektro-mechanische Kopplung (Abbildung 2.17 b)).

Zustand (2): Der steile Anstieg der dielektrischen Verschiebung und der Dehnung

bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke E_c findet aufgrund der zuvor beschriebenen Umorientierung energetisch ungünstig gelegener Elementarzellen an einer Domänenwand in eine energetisch günstigere Position statt¹⁵. Die energetisch günstig orientierten Domänen wachsen gewissermaßen auf Kosten energetisch ungünstig gelegener Domänen, wodurch das Material makroskopisch gepolt wird.

Zustand (3): Da es sich bei der Orientierungspolarisation um einen irreversiblen Vorgang handelt, besteht diese Polung auch nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes.

Zustand (4): Erst beim erneuten Erreichen einer Koerzitivfeldstärke $-E_c$ wird die Polarisation wieder irreversibel verändert. Es erfolgt dann eine 180°-Umpolung des Materials mit schlussendlich einer negativen remanenten Polarsiation nach Entlastung.

Abbildung 2.17 b) zeigt das ferroelektrische Verhalten der Dehnung aufgetragen über einem uniaxial wechselnden elektrischen Feld. Wie bei der dielektrischen Hysterese stellt sich auch hier nach einmaliger Polung eine remanente Größe ein, die nachfolgend als remanente Dehnung ϵ^r bezeichnet wird.

2.2.4 Temperatursprünge durch ferroelektrisches Umklappen

Neben den in Abschnitt 2.2.2 unter "Pyroelektrischer und elektrokalendarischer Effekt" beschriebenen reversiblen Temperaturänderungen, kommt es bei Ferroelektrika unter hinreichend hoher elektrischer oder mechanischer Belastung aufgrund der zuvor beschriebenen Domänenwandveränderungen zusätzlich zu positiven Temperatursprüngen im Material. Grund dafür ist die im vorherigen Abschnitt beschriebene freiwerdende Energie beim spontanen Umklappvorgang. Springt das zentrale Ion aufgrund der äußeren Belastung in eine neue, energetisch günstigere stabile Lage, geht die nun frei werdende Energie, welche ursprünglich zum Überwinden der Energiebarriere bzw. der kritischen Umklappenergie aufgebracht werden musste, in Form von Wärme in das Material über (vgl. Abbildung 2.14). Da sich bei der ferroelektrischen Polung nicht nur einzelne Zellen, sondern sich ganze Volumenanteile in den Domänen ändern, dominiert dieser Effekt die reversiblen Temperaturänderungen, ähnlich wie die spontane Polarisation die reversiblen Anteile der dielektrischen Verschiebung dominiert. Die messbare thermische Energie stellt aufgrund dieser Überlegungen zudem ein Maß für die Anzahl der bei einem

¹⁵Die zuvor als Koerzitivfeldstärke auf Zellebene E_{cm} eingeführte Koerzitivfeldstärke unterscheidet sich von der Koerzitivfeldstärke E_c auf Korn- und Bauteilebene.

Schaltvorgang umgeklappten Zellen dar. Abbildung 2.18 zeigt experimentell er-

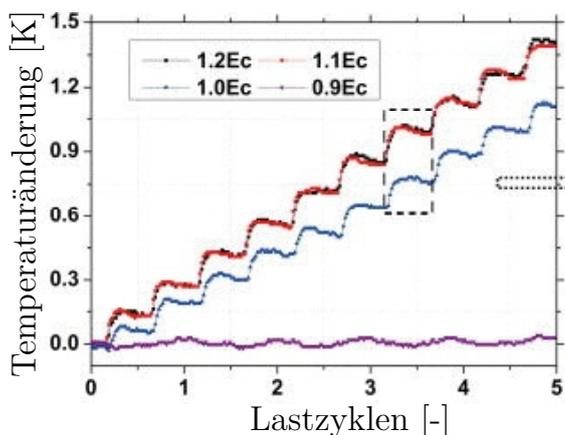


Abb. 2.18 Temperaturverläufe für verschiedene Lastamplituden eines elektrischen Wechselfeldes (entnommen aus CHEN et al. [17])

mittelte Temperatursprünge am Beispiel PZT-5, die aufgrund der Orientierungspolarisationen innerhalb der Domänen hervorgerufen werden. Im dargestellten Experiment wurde das ferroelektrische Material mit unterschiedlichen elektrischen Feldamplituden zyklisch belastet¹⁶. Ist das aufgebrachte elektrische Feld kleiner als die Umklappprozesse hervorrufende Koerzitivfeldstärke, sind in der betrachteten Größenordnung keine nennenswerten Temperaturänderungen beobachtbar (Abbildung 2.18, $0,9 E_c$, lila). Wird die Feldamplitude über besagte Koerzitivfeldstärke hinaus erhöht, kommt es zu Umklappprozessen, infolge derer eine deutliche, auf die Polung zurückzuführende Temperaturerhöhung stattfindet. Diese liegt im Bereich $0,16 \text{ K}$ pro Halbzyklus. Dabei scheint es nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein, um wie viel die elektrische Amplitude über der Koerzitivfeldstärke liegt, da die Materialpolung im Wesentlichen direkt nach Überschreiten des kritischen Wertes stattfindet (vgl. Abbildung 2.18, $1,1 E_c$ und $1,2 E_c$, schwarz und rot). Die in Abbildung 2.18 blau eingezeichnete Kurve repräsentiert die bei einer Amplitude von $1,0 E_c$ gemessenen Temperatursprünge. An diesem Punkt kann es aufgrund von anderen überlagernden Effekten, wie beispielsweise auftretende Eigenspannungen, zur unvollständigen Polung des Materials kommen, weshalb unter dieser Lastamplitude die Temperaturänderungen geringer ausfallen.

¹⁶U.a. dient das vorgestellte Experiment als Vergleich mit den in Kapitel 6 numerisch berechneten Ergebnissen. Das Experiment wird daher dort genauer beschrieben.

3 Grundgleichungen der Thermo-Ferroelektrizität

Im vorliegenden Kapitel werden Grundgleichungen zur Modellierung der in Kapitel 2 beschriebenen physikalischen Prozesse erläutert und hergeleitet. Im Hinblick auf spätere Arbeiten wird zunächst von einem allgemein gehaltenen thermomechanisch-elektrodynamischen Problem ausgegangen, bevor die Gleichungen auf die für diese Arbeit relevanten thermomechanisch-elektrostatistischen Beziehungen reduziert werden.

Soweit nicht anders angegeben wird zur mathematischen Beschreibung die Indexnotation verwendet, wobei $i, j, k, \dots = 1, 2, 3$ für die Momentankonfiguration und $I, J, K, \dots = 1, 2, 3$ für die Ausgangskonfiguration gilt. Die Anzahl der ungebundenen Indizes gibt dabei die Stufe des Tensors an. Weiterhin gilt die EINSTEINSche Summationskonvention, nach der über doppelt auftretende (gebundene) Indizes innerhalb eines Terms summiert wird. Durch ein Komma im Index $(\dots)_{,i} = \partial/\partial x_i$ wird eine partielle Ableitung nach einer Ortskoordinate, durch einen Punkt $(\dots)^\cdot = \partial/\partial t$ eine partielle zeitliche Ableitung und mit $\frac{D}{Dt}$ eine materielle Zeitableitung beschrieben.

3.1 Kinematik des Kontinuums

Zur mathematischen Beschreibung der Bewegung und Deformation eines Körpers wird zunächst eine Übersicht über die Kinematik von Kontinua gegeben.

In der Kontinuumsmechanik werden Körper als materielles Gebiet \mathcal{B} definiert, welches durch eine zusammenhängende und in \mathbb{E}^3 abgegrenzte Menge von Raumpunkten gebildet wird. Dabei sind jedem Raumpunkt Materialeigenschaften, beispielsweise die Dichte, zugeordnet. Zusammen bilden sie zu jedem Zeitpunkt t ein Volumen $V(t)$, dessen Oberfläche durch $A(V(t))$ gebildet wird [2]. Die Bewegung materieller Körper wird mathematisch durch die stetige Folge der Bewegungen sei-

ner materiellen Punkte beschrieben. Dazu müssen die materiellen Punkte in Raum

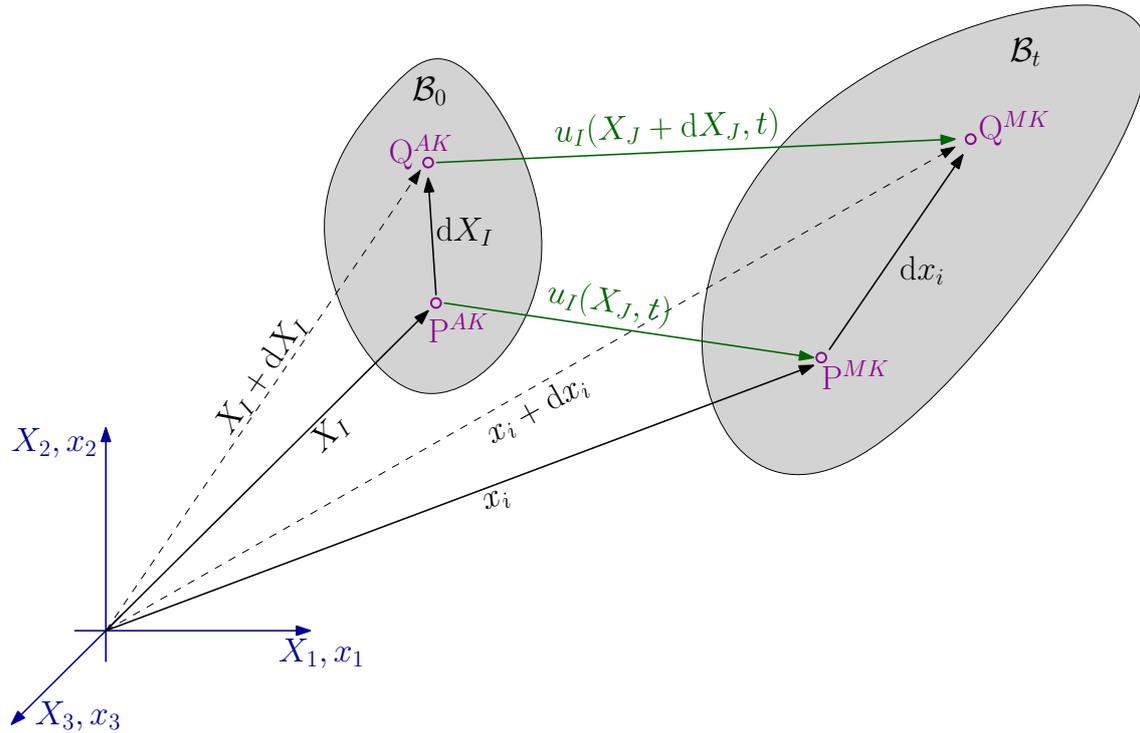


Abb. 3.1 Flächenkontinuum in der Referenzkonfiguration \mathcal{B}_0 und der Momentankonfiguration \mathcal{B}_t mit räumlichen und materiellen Koordinaten x_i und X_I und Verschiebungsfeld u_i bzw. u_I [73, 2, 35]

und Zeit identifizierbar sein. In Abbildung 3.1 wird bei der Zustandsbeschreibung des betrachteten Körpers daher zwischen der zum Zeitpunkt t_0 zeitlich festgelegten Referenz- bzw. Ausgangskonfiguration (AK) mit dem zugehörigen Ortsvektor $X_I(t_0)$ (materielle Koordinate) und der zum Zeitpunkt $t > t_0$ herrschenden aktuellen Momentankonfiguration (MK) mit dem Ortsvektor $x_i(t)$ (räumliche Koordinate) unterschieden. Je nach Wahl der zugrunde gelegten Konfiguration ergeben sich zwei Möglichkeiten der Kontinuumsbetrachtung. Die LAGRANGESche Darstellung bezieht sich am Beispiel der Verschiebung

$$u_I(X_J, t) = x_i(X_J, t) - X_I, \quad (3.1)$$

welche zwischen der Momentan- und der Ausgangskonfiguration stattfindet, auf die Ausgangskonfiguration. Diese Form der Betrachtung geht davon aus, dass der Beobachter die Veränderungen der Eigenschaften misst, während er auf dem

betrachteten Teilchen sitzt. In der EULERSchen Darstellung wird z.B. die Verschiebung dagegen auf die Momentankonfiguration bezogen:

$$u_i(x_j, t) = x_i - X_I(x_j, t). \quad (3.2)$$

Sinnbildlich geht man bei dieser Betrachtungsart von einem Beobachter aus, der sich zu einem bestimmten Zeitpunkt t an einem festen Ort x_j befindet und von dort das Passieren des Teilchens sieht [2]. Das sich aus einer Starrkörperbewegung¹⁷ und einer Verformung¹⁸ zusammensetzende Verschiebungsfeld des gesamten Körpers setzt sich schließlich aus den Verschiebungsvektoren aller Raumpunkte zusammen [82]. Abbildung 3.1 verfolgt am Beispiel zweier infinitesimal voneinander entfernt liegender materieller Punkte P^{AK} und Q^{AK} exemplarisch die Transformation eines durch die beiden Punkte gebildeten Linienelements dX_I aus der Ausgangskonfiguration in die Momentankonfiguration, wobei dx_i durch dieselben, allerdings verschobenen materiellen Punkte P^{MK} und Q^{MK} gebildet wird. Durch Umstellen von Gleichung (3.1) ergibt sich die aktuelle räumliche Koordinate des Punktes P^{MK} zur Zeit t in der LAGRANGESchen Darstellung:

$$x_i(X_J, t) = u_I(X_J, t) + X_I. \quad (3.3)$$

Die Funktion $x_i(X_J, t)$ beschreibt demnach die Deformation eines materiellen Körpers als eine zeitliche Abfolge von Konfigurationen. Nach Abbildung 3.1 lässt sich für Q^{MK} folgende Gleichung aufstellen:

$$x_i(X_J, t) + dx_i(X_J, t) = u_I(X_J + dX_J, t) + X_I + dX_I. \quad (3.4)$$

Durch Subtraktion der Gleichungen (3.3) und (3.4) erhält man die Gleichung für das transformierte Linienelement in der Momentankonfiguration:

$$dx_i(X_J, t) = u_I(X_J + dX_J, t) - u_I(X_J, t) + dX_I. \quad (3.5)$$

¹⁷Eine Starrkörperbewegung setzt sich aus einer Translation und einer Rotation zusammen. Das Volumen ändert sich bei einer Starrkörperbewegung nicht [73].

¹⁸Die Verformung beinhaltet Verzerrung und Gestaltänderung. Hier kann eine Volumenänderung auftreten [73].

Durch Bilden des totalen Differentials des in Gleichung (3.5) berechneten Linienelements dx_i :

$$dx_i(X_J, t) = \underbrace{\frac{\partial x_i(X_J, t)}{\partial X_J}}_{\text{Rotation + Verzerrung } F_{iJ}} \bigg|_t dX_J + \underbrace{\frac{\partial x_i(X_J, t)}{\partial t}}_{\text{Translation } v_i} \bigg|_{X_J} dt \quad (3.6)$$

lässt sich die Bewegung des materiellen Linienelementes in einen die Rotation und Verzerrung beschreibenden Anteil und einen Translationsanteil aufspalten. Die in dieser Arbeit betrachteten thermo-ferroelektrischen Effekte basieren auf reversiblen und irreversiblen Verzerrungen, weshalb der Translationsanteil vernachlässigt werden darf ($v_i = 0$) [73]. In Gleichung (3.6) wird der sogenannte Deformationsgradiententensor

$$F_{iJ}(X_J, t) = \frac{\partial x_i(X_J, t)}{\partial X_J} = x_{i,J} \quad (3.7)$$

eingeführt¹⁹. Aufgrund der Transformationsrichtung wird er auch als LAGRANGEScher Deformationsgradient bezeichnet. Die Rücktransformation von der Momentan- in die Ausgangskonfiguration

$$dX_I = F_{Ij}^{-1} dx_j \quad (3.8)$$

folgt aus einer Inversion der Gleichung (3.7) und führt den inversen bzw. EULERSchen Deformationsgradienten

$$F_{Ij}^{-1} = \frac{\partial X_I(x_j, t)}{\partial x_j} = X_{I,j} \quad (3.9)$$

ein. Der Deformationsgradient F_{iJ} beinhaltet neben den bei einer Bewegung von der Ausgangskonfiguration in die Momentankonfiguration typischerweise auftretenden Verzerrungen auch eine lokale Starrkörperrotation, weshalb er als reines Verzerrungsmaß nicht geeignet ist. Da es sich bei F_{iJ} um einen regulären Tensor 2. Stufe ($\det F_{iJ} \neq 0$) handelt, für den zudem $\det F_{iJ} > 0$ gilt, kann er mit Hilfe des polaren Zerlegungssatzes in einen eigentlich orthogonalen Drehtensor R_{ik} ($\det R_{ik} = +1$) und je nach rechter oder linker polarer Zerlegung in einen rechten

¹⁹Nach LURIE sollte der Deformationsgradiententensor korrekterweise als Tensor des Gradienten des Ortes bezeichnet werden [2, 79]. Insbesondere an dieser Stelle ist die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Indizes, welche für die LAGRANGESche und EULERSche Betrachtungsweise stehen, wichtig, da $x_{i,j} = \frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$ ist (vgl. Gleichung (3.7)).

oder linken Strecktensor U_{KJ} oder V_{kj} wie folgt zerlegt werden:

$$F_{iJ} = R_{IK} U_{KJ} = V_{ik} R_{kj}. \quad (3.10)$$

R_{ik} beschreibt die starren Drehungen z.B. eines materiellen Linienelementes²⁰ in einem bestimmten Punkt, nicht die globale Drehung des Körpers. U_{KJ} und V_{ik} beschreiben die Dehnung (Streckung oder Stauchung) von Linienelementen sowie die Winkeländerungen zwischen zwei Linienelementen. Für sie gilt wegen $F_{iJ} = F_{Ji}^{-1}$:

$$U_{IJ} = (F_{kI} F_{kJ})^{1/2}, \quad (3.11)$$

$$V_{ij} = (F_{iK} F_{jK})^{1/2}. \quad (3.12)$$

Die Reihenfolge, in welcher die Operationen Rotation und Verzerrung durchgeführt werden, ist dabei nicht von Bedeutung [2]. Die Gleichungen (3.11) und (3.12) beinhalten irrationale mathematische Operationen in Form von Wurzeloperationen, weshalb bei der Ableitung eines Verzerrungsmaßes im Allgemeinen von einer Transformation der Quadrate von Linienelementen ausgegangen wird [2]:

$$dx_i dx_i = F_{iJ} F_{iK} dX_J dX_K = C_{JK} dX_J dX_K \quad (\text{LAGRANGESche Darst.}), \quad (3.13)$$

$$dX_I dX_I = F_{Ij}^{-1} F_{Ik}^{-1} dx_j dx_k = b_{jk}^{-1} dx_j dx_k \quad (\text{EULERSche Darst.}). \quad (3.14)$$

In den Gleichungen (3.13) und (3.14) werden in der LAGRANGESchen Darstellung der Rechts-CAUCHY-GREEN-Tensor

$$C_{JK} = U_{LJ} U_{LK} = F_{iJ} F_{iK} \quad (3.15)$$

und in der EULERSchen Darstellung der inverse Links-CAUCHY-GREEN-Tensor

$$b_{jk}^{-1} = V_{lj}^{-1} V_{lk}^{-1} = F_{Ij}^{-1} F_{Ik}^{-1} \quad (3.16)$$

eingeführt. Als Maß für die Verzerrungen und für weitere Anwendungen, wie insbesondere die in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten Konstitutivgesetze zur Beschreibung des Stoffverhaltens, sind die beiden Tensoren allerdings nur eingeschränkt geeignet, da sie für die Ausgangskonfiguration und bei reiner Starrkörperrotation

²⁰Dies gilt ebenso für Flächen- und Volumenelemente.

die Gestalt des Einheitstensors δ_{ij} annehmen. Um ein echtes Verzerrungsmaß zu erhalten, welches bei reiner Starrkörperbewegung verschwindet, wird durch die Differenz der quadratischen Linienelemente

$$ds^2 - dS^2 = (C_{IJ} - \delta_{IJ})dX_I dX_J = 2E_{IJ}dX_I dX_J \quad (3.17)$$

zwischen Momentan- und Referenzkonfiguration für die LAGRANGESche Darstellung [2, 73] der LAGRANGE-GREENSche-Verzerrungstensor

$$E_{IJ} = \frac{1}{2}(C_{IJ} - \delta_{IJ}) \quad (3.18)$$

und durch die Differenz der quadratischen Linienelemente

$$ds^2 - dS^2 = (\delta_{ij} - b_{ij}^{-1})dx_i dx_j = 2e_{ij}dx_i dx_j \quad (3.19)$$

für die EULERSche Darstellung der EULER-ALMANSische-Verzerrungstensor

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(\delta_{ij} - b_{ij}^{-1}) \quad (3.20)$$

eingeführt.

Aus Gleichung (3.5) geht unmittelbar

$$F_{iJ} = u_{I,J} + \delta_{IJ} \quad (3.21)$$

hervor. Mit den Gleichungen (3.15) und (3.16) können somit der LAGRANGE-GREENSche-Verzerrungstensor E_{IJ} und der EULER-ALMANSische-Verzerrungstensor e_{ij} mit dem Verschiebungsgradienten zusammengeführt werden. Für den Grenzfall der infinitesimalen Verzerrungen, wo kein Unterschied zwischen Ausgangs- und Momentankonfiguration existiert, gehen die in den Gleichungen (3.18) und (3.20) aufgestellten Verzerrungstensoren in den CAUCHYSchen Verzerrungstensor

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (3.22)$$

über. Der in den Gleichungen (3.17) und (3.19) scheinbar willkürlich eingeführte Faktor 2 gewährleistet die Konsistenz mit Gleichung (3.22) für den Sonderfall infinitesimaler Verzerrungen $u_{i,j} \ll 1$ [2, 73].

3.2 Grundlagen der Elasto- und Elektrodynamik

Im vorliegenden Abschnitt werden im Anschluss an die mechanische Impulsbilanz die MAXWELLSchen Gleichungen hinsichtlich ihrer historischen Entwicklung erläutert. Zunächst werden die MAXWELLSchen Differentialgleichungen für Vakuum aufgestellt. Unter Verwendung konstitutiver Stoffgesetze elektrisch und magnetisch polarisierter Materialien wird anschließend eine Separation von freien und gebundenen Ladungen und Strömen vorgenommen. Anschließend wird eine Übersicht über elektro-magnetische Potentiale und das Ladungserhaltungsgesetz gegeben. Aufgrund der Modellierung geometrisch linearer Probleme ist eine Unterscheidung zwischen LAGRANGEScher und EULERScher Betrachtung im Folgenden nicht notwendig.

3.2.1 Die Cauchy'sche Bewegungsgleichung

Mit dem Impulsvektor [2]

$$p_i^{mech} = \int_m v_i dm = \int_V \rho v_i dV \quad (3.23)$$

und ausgehend von dem 2. NEWTONSchen Grundgesetz [123]

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho v_i dV = \frac{D}{Dt} \int_V \rho v_i dV = F_i^R, \quad (3.24)$$

nach dem die durch die Summe aller auf einen Körper wirkenden Volumen- und Oberflächenkräfte gebildete Gesamtkraft [3]

$$F_i^R = \underbrace{\int_V \rho b_i dV}_{\text{Volumenkräfte}} + \underbrace{\int_A \bar{t}_i dA}_{\text{Oberflächenkräfte}} \quad (3.25)$$

bei einer Deformation direkt proportional zu der zeitlichen Änderungsgeschwindigkeit des Gesamtimpulses ist [123, 2], folgt die globale Impulsbilanzgleichung [3, 73]:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho v_i dV = \int_V \rho b_i dV + \int_A \bar{t}_i dA. \quad (3.26)$$

Dabei sind ρ die Massendichte, v_i der Geschwindigkeitsvektor, b_i die Massenkraftdichte und \bar{t}_i der auf eine Schnittnormale n_i bezogene CAUCHYSche Spannungsvektor. Letzterer wird über das CAUCHYSche Fundamentaltheorem

$$\bar{t}_i = \sigma_{ij}n_j = \sigma_{ji}n_i \quad (3.27)$$

mit dem symmetrischen, den Spannungszustand in einem Punkt vollständig beschreibenden Spannungstensor $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ in Zusammenhang gebracht [2]. Durch Einsetzen von Gleichung (3.27) in Gleichung (3.26) und unter Anwendung des GAUSSSchen Integralsatzes folgt die Impulsbilanzgleichung in differentieller Form:

$$\frac{D}{Dt}(\rho v_i) = \rho b_i + \sigma_{ij,j}. \quad (3.28)$$

Wird von kleinen Deformationen ausgegangen, entfällt bei der materiellen Zeitableitung der konvektive Teil, weshalb Gleichung (3.28) für inkompressible Körper in die sogenannte CAUCHYSche Bewegungsgleichung übergeht:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) = \rho \ddot{u}_i = \rho b_i + \sigma_{ij,j}, \quad (3.29)$$

wobei u_i der Verschiebungsvektor ist.

Für ein Mehrfeldproblem muss für die in das 2. NEWTONSche Grundgesetz eingehende Gesamtkraft zusätzlich zu den mechanischen Volumen- und Oberflächenkräften aus Gleichung (3.25) eine elektro-magnetische Kraft [49, 43]

$$F_i^{EM} = - \int_V \frac{\dot{S}_i}{c_M^2} dV + \int_V T_{ij,j}^M dV + \int_A (T_{ij}^E - T_{ij}^M) n_j dA \quad (3.30)$$

berücksichtigt werden. Diese beinhaltet den MAXWELLSchen Spannungstensor

$$T_{ij} = E_i D_j + H_i B_j - \frac{1}{2} (D_l E_l + B_l H_l) \delta_{ij} \quad (3.31)$$

und den POYNTING-Vektor

$$S_i = \epsilon_{ijk} E_j H_k, \quad (3.32)$$

wobei B_l die magnetische Flussdichte und H_l die magnetische Feldstärke ist. ϵ_{ijk} bezeichnet den LEVI-CEVITA-Tensor, welcher wie folgt definiert ist:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{für } i, j, k \text{ gerade Permutation: } 1,2,3; 2,3,1; 3,1,2. \\ -1, & \text{für } i, j, k \text{ ungerade Permutation: } 3,2,1; 2,1,3; 1,3,2. \\ 0, & \text{für } i, j, k \text{ keine Permutation: } 1,1,2; 2,1,2; \dots \end{cases} \quad (3.33)$$

Gleichung (3.30) beschreibt somit die in einem Volumen V und an dessen Oberfläche mit der Flächennormalen n_j wirkenden elektro-magnetischen Kräfte. $c_M = 1/\sqrt{\kappa\mu}$ ist die Phasengeschwindigkeit, mit der sich eine monochromatische, elektro-magnetische Welle in einem isotropen Medium bewegt. In linearer Näherung ist sie abhängig von der dielektrischen Leitfähigkeit bzw. Permittivität κ und der magnetischen Leitfähigkeit bzw. Permeabilität μ . Die hochgestellten Indizes M und E beziehen sich auf die Felder im Material bzw. auf die der Umgebung. Die Spannungen $t_i^{E/M} = (T_{ij}^E - T_{ij}^M)n_j$ an der Oberfläche gehen mit einem Sprung des MAXWELLSchen Spannungstensors einher. Auf Basis des 2. NEWTONSchen Grundgesetzes ergibt sich somit anstelle von Gleichung (3.26) die globale Impulsbilanzgleichung für ein elektro-magneto-mechanisches Mehrfeldproblem:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \int_V \rho v_i dV &= \int_V \rho b_i dV + \int_A \bar{t}_i dA \\ &\quad - \int_V \frac{\dot{S}_i}{c_M^2} dV + \int_V T_{ij,j}^M dV + \int_A (T_{ij}^E - T_{ij}^M) n_j dA. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Mit dem Satz von GAUSS wird Gleichung (3.34) für einfach zusammenhängende Gebiete wie folgt vereinfacht:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho v_i dV = \int_V \rho b_i dV + \int_A \bar{t}_i dA - \int_V \frac{\dot{S}_i}{c_M^2} dV + \int_V T_{ij}^E n_j dA. \quad (3.35)$$

Die Kraftwirkung des MAXWELL-Tensors wird folglich ausschließlich über die Eigenschaft des umgebenen Mediums beschrieben. Genau dies führt bei der lokalen Formulierung der Impulsbilanz dazu, dass $T_{ij}^E n_j dA$ nicht mit den übrigen Termen in Gleichung (3.35) vereint werden kann, sondern der Sprung des MAXWELL-Tensors am Gebietsrand als Randbedingung verbleibt. Die lokale Bewegungsgleichung für inkompressible ($\dot{\rho} = 0$) Körper eines elektro-magneto-mechanischen

Mehrfeldproblems lautet dann

$$\rho \ddot{u}_i = b_i^V + \sigma_{ij,j} \quad (3.36)$$

mit der spezifischen Volumenkraft

$$b_i^V = \rho b_i + T_{ij,j}^M - \frac{\dot{S}_i}{c_M^2} \quad (3.37)$$

und der natürlichen Randbedingung

$$t_i = \bar{t}_i + (T_{ij}^E - T_{ij}^M)n_j. \quad (3.38)$$

3.2.2 Ladungserhaltungsgesetz

Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Materialien werden als ladungsfrei angenommen. D.h., es existieren keine freien Ladungen innerhalb des bilanzierten Gebiets. Im Hinblick auf folgende Arbeiten wird in Kapitel 5 dennoch die schwache Form für ein allgemeines Vier-Feld-Problem hergeleitet, weshalb der Vollständigkeit halber zunächst auch das Ladungserhaltungsgesetz berücksichtigt wird.

Das Ladungserhaltungsgesetz trifft Aussagen über die Änderung der Ladung innerhalb eines Systems, wenn eine Ladungsmenge über die Oberfläche in ein Volumen hinein oder aus ihm hinaus fließt [44]. Dieser als Stromdichte J_i bezeichnete Ladungstransport über eine Grenzfläche A mit der Flächennormalen n_i stellt somit eine zeitliche Änderung der sich im Materialinneren befindenden Ladungen Q^{el} dar:

$$\frac{dQ^{el}}{dt} = - \int_A J_i n_i dA. \quad (3.39)$$

Das negative Vorzeichen wird eingeführt, da die Flächennormale definitionsgemäß von dem bilanzierten Volumen weg zeigt. Da $Q^{el} = \int_V \rho^{el} dV$ gilt, wonach die Gesamtladung Q^{el} aus dem Integral aller sich im Bilanzraum befindenden elektrischen Ladungsmengen ρ^{el} gebildet wird, lässt sich Gleichung (3.39) unter Verwendung des GAUSSSchen Integralsatzes folgendermaßen umschreiben:

$$\int_V \frac{d\rho^{el}}{dt} dV = - \int_V J_{i,i} dV. \quad (3.40)$$

Gleichung (3.40) sagt aus, dass die sich im Volumen V befindende Ladung durch einen nach außen gerichteten Ladungsfluss verringert wird. Da dies für jedes Volumen gilt, folgt aus Gleichung (3.40) die lokale Formulierung für das Ladungserhaltungsgesetz bzw. die Kontinuitätsgleichung zur mathematischen Beschreibung der Ladungserhaltung:

$$\dot{\rho}^{el} + J_{i,i} = 0. \quad (3.41)$$

3.2.3 Die Maxwell'schen Gleichungen im Vakuum

Sämtliche Probleme in der klassischen Elektrizität und dem Magnetismus lassen sich auf die MAXWELLSchen Gleichungen zurückführen. Damit nehmen sie eine ähnliche Rolle für elektro-magnetische Feldprobleme ein, wie es die NEWTONSchen Axiome für die Mechanik übernehmen [123].

Gegen Mitte des 19. Jahrhunderts beschrieb André-Marie AMPÈRE mit dem AMPERESchen Gesetz eine Beziehung zwischen dem Kurvenintegral eines Magnetfeldes entlang einer geschlossenen Kurve und einem elektrischen Strom, welcher durch die von der Kurve umschlossenen Fläche fließt [29, 44]:

$$\oint_l B_k dl_k = \int_A \epsilon_{ijk} B_{k,j} d\tilde{A}_i = \mu_0 \int_A J_i d\tilde{A}_i. \quad (3.42)$$

Gleichung (3.42) beschreibt das ursprüngliche AMPERESche Gesetz in integraler Form und beinhaltet den Integralsatz von STOKES. B_k ist die magnetische Flussdichte, dl_i ein infinitesimales und orientiertes Teilstück einer geschlossenen Kurve C , $d\tilde{A}_i = n_i dA$ ein infinitesimales Teilstück der durch die Kurve C umschlossenen Fläche²¹, wobei n_i dessen Flächennormalenvektor, μ_0 die magnetische Permeabilität im Vakuum und J_i die durch die Fläche dA fließende Stromdichte ist.

MAXWELL erkannte, dass bei dem ursprünglichen AMPERESchen Gesetz bei nicht kontinuierlichem Strom Probleme auftreten und Gleichung (3.42) damit nicht allgemeine Gültigkeit hat. Das Problem zeigt sich durch Anwendung des GAUSSSchen Integralsatzes bei Gleichung (3.42):

$$\int_V \epsilon_{ijk} B_{k,ij} dV = \mu_0 \int_V J_{i,i} dV \quad (3.43)$$

²¹Nicht zu verwechseln mit dem im folgenden Abschnitt eingeführten elektrischen Vektorpotential A_k .

Da die Divergenz der Rotation immer Null ist, muss die linke Seite der Gleichung (3.43) zwingendermaßen Null sein. Wie die Kontinuitätsgleichung (Gleichung 3.41) zeigt, ist die rechte Seite bei instationärem Stromfluss allerdings von Null verschieden [44]. Um diese Problematik zu korrigieren, erweiterte MAXWELL das Gesetz um den MAXWELLSchen Verschiebungsstrom²² [123]

$$J^v = \int_A J_i^v d\tilde{A}_i = \kappa_0 \frac{d\Phi^{el}}{dt} = \kappa_0 \int_A \frac{\partial E_i}{\partial t} d\tilde{A}_i, \quad (3.44)$$

wobei κ_0 die dielektrische Konstante im Vakuum ist²³. In Gleichung (3.44) wird der elektrische Fluss

$$\Phi^{el} = \int_A E_i d\tilde{A}_i, \quad (3.45)$$

welcher ein "Maß für die Anzahl der Feldlinien, die durch die Fläche A verlaufen" [44] darstellt, eingeführt. Diese Überlegung führt zum GAUSSschen Gesetz

$$\int_A E_i d\tilde{A}_i = \frac{1}{\kappa_0} \int_V \rho^{el} dV, \quad (3.46)$$

nach dem "der elektrische Fluss durch eine geschlossene Oberfläche ein Maß für die gesamte Ladungsmenge $\int_V \rho^{el} dV$ innerhalb des bilanzierten Volumens ist" [44]. Aufgrund der Feldlinien, die auf der einen Seite eintreten und auf der anderen Seite austreten, werden sich außerhalb des Volumens befindende Ladungen dabei nicht berücksichtigt. Durch Anwenden des Integralsatzes nach GAUSS folgt aus Gleichung (3.46) das GAUSSsche Gesetz in differentieller Form:

$$E_{i,i} = \frac{1}{\kappa_0} \rho^{el}.$$

Wird Gleichung (3.44) nun zu dem ursprünglichen AMPERESchen Gesetz aus Gleichung (3.42) hinzugefügt, folgt das nach MAXWELL allgemein gültige AMPERESche Gesetz im Vakuum:

$$\oint_l B_k dl_k = \int_A \epsilon_{ijk} B_{k,j} d\tilde{A}_i = \mu_0 \int_A (J_i + J_i^v) d\tilde{A}_i = \mu_0 \int_A \left(J_i + \kappa_0 \frac{\partial E_i}{\partial t} \right) d\tilde{A}_i. \quad (3.47)$$

²²Es gibt weitere Möglichkeiten, das AMPERESche Gesetz zu korrigieren. Mit den HERTZschen Versuchen zu elektro-magnetischen Wellen folgte 1888 die Bestätigung der durch MAXWELL formulierten Theorie [44].

²³Bei konstantem E_i verschwindet der durch MAXWELL modifizierte Teil in der Elektrostatik und es gilt weiterhin die durch AMPÈRE formulierte Gleichung (3.42).

Anders als Gleichung (3.42) erfüllt Gleichung (3.47) die Kontinuitätsgleichung (Gleichung (3.41)) auch für instationäre Stromflüsse. Durch Anwenden des GAUSSSchen Integralsatzes und unter Berücksichtigung des GAUSSSchen Gesetzes aus Gleichung (3.46) folgt aus Gleichung (3.47):

$$\int_V \epsilon_{ijk} B_{k,ij} dV = \int_V \mu_0 \underbrace{(J_{i,i} + \dot{\rho}^{el})}_{=0} dV = 0. \quad (3.48)$$

Zudem zeigt erst der modifizierte Anteil in Gleichung (3.47), dass ein veränderliches elektrisches Feld ein magnetisches Feld induziert.

Bei Gültigkeit der integralen/globalen Formulierung für beliebige A erhält man aus Gleichung (3.47) die differentielle Form des AMPERESchen Gesetzes im Vakuum:

$$\epsilon_{ijk} B_{k,j} = \mu_0 \left(J_i + \kappa_0 \frac{\partial E_i}{\partial t} \right).$$

Die Umkehrung des AMPERESchen Gesetzes, d.h. ein veränderliches Magnetfeld induziert ein elektrisches Feld [123], wird durch das FARADAYSche Gesetz

$$\oint_l E_i dl_i = \int_A \epsilon_{ijk} E_{k,j} d\tilde{A}_i = - \int_A \frac{\partial B_i}{\partial t} d\tilde{A}_i \quad (3.49)$$

beschrieben. In differentieller Form lautet es:

$$\epsilon_{ijk} E_{k,j} = - \frac{\partial B_i}{\partial t}.$$

Experimente legen die Vermutung nahe, dass magnetische Monopole, die einem Analogon zu der elektrischen Ladung entsprechen würden, nicht existieren. Anschaulich bedeutet dies, dass Magnetfeldlinien nicht in einem Punkt im Raum zusammenlaufen oder von diesem ausgehen [123]. Der GAUSSSche Satz für das Magnetfeld lautet daher in differentieller Form:

$$B_{i,i} = 0.$$

Zusammengefasst lauten die MAXWELLSchen Gleichungen im Vakuum in differentieller Form wie folgt:

$$E_{i,i} = \frac{1}{\kappa_0} \rho^{el} \quad (\text{GAUSSSches Gesetz d. Elektrik}), \quad (3.50)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \epsilon_{ijk} B_{k,j} - \kappa_0 \frac{\partial E_i}{\partial t} = J_i \quad (\text{AMPERESches Gesetz}), \quad (3.51)$$

$$B_{i,i} = 0 \quad (\text{GAUSSSches Gesetz d. Magnetik}), \quad (3.52)$$

$$\epsilon_{ijk} E_{k,j} + \frac{\partial B_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{FARADAYSches Gesetz}), \quad (3.53)$$

wobei auf der linken Seite die Felder (E_i , B_i) und auf der rechten Seite die Quellen (ρ^{el} , J_i) stehen.

3.2.4 Die Maxwell'schen Gleichungen in Dielektrika mit spontaner Polarisierung und Magnetisierung

Die Gleichungen (3.50) bis (3.53), wie sie mit den Überlegungen des vorherigen Abschnittes formuliert sind, sind für Vakuum vollständig und allgemein gültig. Zur Modellierung materieller Körper ist eine Modifikation durch Einführung stoffabhängiger Tensoren, der dielektrischen Permittivität und der magnetischen Permeabilität, erforderlich. Für homogene isotrope Materialien mit der relativen Permittivität κ^r und der relativen Permeabilität μ^r erhält man aus den Gleichungen (3.50) bis (3.53) die MAXWELL-Gleichungen

$$E_{i,i} = \frac{1}{\kappa_0 \kappa^r} \rho^{el}, \quad (3.54)$$

$$\frac{1}{\mu_0 \mu^r} \epsilon_{ijk} B_{k,j} - \kappa_0 \kappa^r \frac{\partial E_i}{\partial t} = J_i, \quad (3.55)$$

$$B_{i,i} = 0,$$

$$\epsilon_{ijk} E_{k,j} + \frac{\partial B_i}{\partial t} = 0.$$

Im Hinblick auf eine spätere Herleitung der schwachen Formulierung zur Implementierung thermo-ferroelektrischen Materialverhaltens ist es aufgrund von Ansammlungen gebundener Polarisationsladungen und -strömen, welche nicht direkt beeinflusst werden können, ferner sinnvoll, die MAXWELLSchen Gleichungen für elektrisch und magnetisch polarisierte Materie genauer zu betrachten und freie und gebundene Ladungen zu separieren. Dazu müssen zunächst unter Berücksich-

tigung materieller Polarisation und Magnetisierung, hier bezeichnet als P_i^{irr} und M_i^{irr} , die konstitutiven Beziehungen der Elektrodynamik folgendermaßen formuliert werden:

$$D_i = \kappa_0 \kappa^r E_i + P_i^{irr}, \quad (3.56)$$

$$B_i = \mu_0 \mu^r H_i + M_i^{irr}. \quad (3.57)$$

Dabei beinhalten $\kappa_0 \kappa^r E_i$ und $\mu_0 \mu^r H_i$ alle reversiblen Beiträge, etwa in Gestalt einer ionischen oder Elektronenpolarisation, und P_i^{irr} und M_i^{irr} alle Beiträge spontaner Polarisation und Magnetisierung. Eine elektrische Polarisation P_i^{irr} ruft dabei immer auch eine Polarisationsladungsdichte $-P_{i,i}^{irr}$ hervor²⁴, welche gebundene Polarisationsladungen berücksichtigt. Freie Ladungen bzw. Überschussladungen²⁵ werden durch ω_V berücksichtigt. Zusammen bilden die beiden Anteile die Gesamtladungsdichte [44, 78]

$$\rho^{el} = \omega_V - P_{i,i}^{irr}. \quad (3.58)$$

Werden die Gleichungen (3.56) und (3.58) in das GAUSSsche Gesetz der Elektrizität aus Gleichung (3.54) eingesetzt, ergibt sich für letzteres folgende Formulierung:

$$D_{i,i} = \omega_V.$$

Ähnlich wie bei der vorangegangenen Polarisationsladungsdichte aufgrund gebundener Polarisationsladungen verhält es sich mit einem Polarisationsstrom $\frac{1}{\mu_0 \mu^r} \epsilon_{ijk} M_{k,j}^{irr}$, welcher durch eine magnetische Polarisation bzw. Magnetisierung verursacht wird und auf den Spins und der Bahnbewegung der Elektronen beruht. Im dynamischen Fall tritt bei einer Änderung der spontanen Polarisation zusätzlich ein linearer Fluss von gebundenen Polarisationsladungen \dot{P}_i^{irr} auf. Zusammen mit der Stromdichte J_i^f , welche die Stromdichte ungebundener Ladungen berücksichtigt, ergibt sich die Gesamtstromdichte in einem polarisierten Material wie folgt [44, 78]:

$$J_i = J_i^f + \dot{P}_i^{irr} + \frac{1}{\mu_0 \mu^r} \epsilon_{ijk} M_{k,j}^{irr}. \quad (3.59)$$

²⁴Das negative Vorzeichen der Polarisationsladungsdichte ist der Richtungsdefinition des Normalenvektors n_i geschuldet.

²⁵Z.B. quasifreie Leitungselektronen eines metallischen Leiters.

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.56), (3.57) und (3.59) ergibt sich das AMPERESche Gesetz aus Gleichung (3.55) folgendermaßen:

$$\epsilon_{ijk}H_{k,j} = J_i^f + \frac{\partial D_i}{\partial t}.$$

Da das GAUSSsche Gesetz der Magnetik (Gleichung (3.52)) und das FARADAYSche Gesetz (Gleichung (3.53)) weder ρ^{el} noch J_i beinhalten, hat eine Separation der Ladungen und Ströme in freie und polarisationsbedingte Anteile keinen Einfluss auf dieselben. Zusammenfassend ergeben sich die MAXWELLSchen Gleichungen für beliebige (anisotrope, ferro-, para- oder diamagnetische, ferro- oder paraelektrische) materielle Körper wie folgt:

$$D_{i,i} = \omega_V \quad (\text{GAUSSSches Gesetz d. Elektrik}), \quad (3.60)$$

$$\epsilon_{ijk}H_{k,j} = J_i^f + \frac{\partial D_i}{\partial t} \quad (\text{AMPERESches Gesetz}), \quad (3.61)$$

$$B_{i,i} = 0 \quad (\text{GAUSSSches Gesetz d. Magnetik}), \quad (3.62)$$

$$\epsilon_{ijk}E_{k,j} + \frac{\partial B_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{FARADAYSches Gesetz}), \quad (3.63)$$

Allerdings stellt das Differentialgleichungssystem keine allgemeinere Form der MAXWELLSchen Gleichungen dar, als es bei den Gleichungen (3.50) bis (3.53) der Fall ist. Zudem beinhaltet letztere, sicherlich in der Literatur geläufigere Formulierungsvariante sowohl D_i und E_i als auch B_i und H_i , weshalb sie durch geeignete Materialgleichungen ergänzt werden müssen [44].

3.2.5 Ladungserhaltungsgesetz für freie Ladungen

Im vorherigen Abschnitt wurde mit den Gleichungen (3.58) und (3.59) auf die Bestandteile der Gesamtladungsdichte und Gesamtstromdichte in einem polarisierten Material eingegangen. Werden die Gleichungen (3.58) und (3.59) unter Berücksichtigung der Berechnungsvorschrift $\text{div}(\text{rot}(M_i^{irr})) = 0$ in das Ladungserhaltungsgesetz (Gleichung (3.41)) eingesetzt, erhält man die lokale Formulierung für das Ladungserhaltungsgesetz freier Ladungen:

$$\dot{\omega}_V + J_{i,i}^f = 0. \quad (3.64)$$

3.2.6 Elektro-magnetische Potentiale

Im vorliegenden Abschnitt sollen das elektrische Feld E_i und die magnetische Flussdichte B_i durch skalare und vektorielle Potentiale beschrieben werden. Insbesondere in der Elektrostatik fällt auf, dass durch diesen Formalismus eine vektorielle Größe durch eine skalare Größe ausgedrückt und damit das Problem vereinfacht werden kann. Aber auch in der Elektrodynamik ist es sinnvoll, die Felder durch Potentiale zu beschreiben.

Entsprechend den Ausführungen in [44] über das elektrostatische Potential und das Vektorpotential lässt sich zeigen, dass B_i als *”Rotation eines Vektorpotentials A_k dargestellt werden kann, sofern die Divergenz von B_i überall verschwindet”*. Aufgrund von Gleichung (3.62), die besagt, dass die magnetische Flussdichte sowohl in der Elektrostatik als auch in der Elektrodynamik divergenzfrei bzw. quellenfrei ist, gilt daher:

$$B_i = \epsilon_{ijk} A_{k,j}. \quad (3.65)$$

Wird Gleichung (3.65) in das FARADAYSche Gesetz von Gleichung (3.63) eingesetzt:

$$\epsilon_{ijk} \left(E_{k,j} + \frac{\partial A_{k,j}}{\partial t} \right) = 0 \quad (3.66)$$

und berücksichtigt man den Satz für rotationsfreie Felder [44], nach dem der rotationsfreie Vektor dem Gradienten eines Skalars proportional sein muss, erhält man das elektrische Feld E_i in Abhängigkeit des Vektorpotentials A_k und des skalaren elektrischen Potentials ϕ^{el} :

$$E_k = -\phi_{,k}^{el} - \frac{\partial A_k}{\partial t}. \quad (3.67)$$

Es lässt sich zeigen, dass der Potentialformalismus die in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 aufgestellten vier MAXWELLSchen Gleichungen erfüllt.

Für die Erstellung der in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse wird von quasistatischen Zuständen ausgegangen. Des Weiteren werden Keramiken mit der Annahme betrachtet, dass diese keine freien Ladungsträger beinhalten und somit $J_i^f = 0$ gilt.²⁶ Aufgrund der Stationarität ergibt sich das elektrische Feld aus Gleichung (3.67) allein aus einem skalaren Potential:

$$E_k = -\phi_{,k}^{el}. \quad (3.68)$$

²⁶Auf den Begriff *”quasistatisch”* wird in Abschnitt 4.3.1 eingegangen.

Unter den zuvor genannten Bedingungen der Stationarität und der Abwesenheit freier Ladungen folgt aus dem AMPERESchen Gesetz (Gleichung (3.61))

$$\epsilon_{ijk} H_{k,j} = 0. \quad (3.69)$$

Analog zu Gleichung (3.68) folgt aufgrund des Satzes für rotationsfreie Felder das magnetische Vektorpotential²⁷

$$H_k = -\phi_{,k}^{mag}. \quad (3.70)$$

Danach ist, analog zu dem elektrischen Potential, die magnetische Feldstärke H_i der Gradient eines Skalars ϕ^{mag} .

3.3 Grundgleichungen der Kalorik - Die Energiegleichung

Die in Abschnitt 3.2 beschriebenen mechanischen und elektro-magnetischen Grundgleichungen sind weitestgehend bekannt und aus der angegebenen Literatur zu entnehmen. Wie in Kapitel 2 beschrieben, weisen Werkstoffe mit ferroelektrischem Materialverhalten allerdings zusätzlich bisher kaum betrachtete kalorische Kopplungen mit anderen Feldern auf. Um in Analogie zu der CAUCHYSchen Bewegungsgleichung für die Mechanik und den MAXWELLSchen Gleichungen für die Elektrodynamik eine zusätzliche, das Gleichgewicht der thermischen Energie beschreibende Feldgleichung zu entwickeln, wird von dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ausgegangen:

$$\dot{U} + \dot{K} = \dot{W}^{rev} + \dot{Q} + \dot{\chi}. \quad (3.71)$$

(...) wurde ursprünglich als partielle Ableitung nach der Zeit eingeführt. In diesem Zusammenhang beschreibt es zeitinvariante Änderungsraten. Gleichung (3.71) besagt damit, dass die Summe aus der zeitlichen Änderung der inneren Energie

$$\dot{U} = \int_V \dot{U} dV \quad (3.72)$$

²⁷Das magnetische Vektorpotential, wie es in Gleichung (3.70) steht, gilt aufgrund der vorangegangenen Annahmen für Materialien ohne freie Ladungen in stationären Feldern

und aus der zeitlichen Änderung der kinetischen Energie

$$\dot{K} = \int_V \dot{\bar{K}} dV = \int_V \rho \ddot{u}_i \dot{u}_i dV, \quad (3.73)$$

wobei das Volumen V als konstant angenommen wird, aus der reversiblen²⁸ elektro-magneto-mechanischen Leistung

$$\dot{W}^{rev} = \int_V \dot{\bar{W}}^{rev} dV = \dot{W}^{m,rev} + \dot{W}^{el,rev} + \dot{W}^{mag,rev}, \quad (3.74)$$

dem Wärmestrom

$$\dot{Q} = \int_V \dot{\bar{Q}} dV = \int_V (\dot{q}_V - \dot{q}_{j,j}^A) dV, \quad (3.75)$$

wobei \dot{q}_V eine innere Wärmequelle und \dot{q}_j^A ein Wärmefluss über die Oberfläche ist, und einer dissipativen Leistung

$$\dot{\chi} = \int_V \dot{\bar{\chi}} dV \quad (3.76)$$

gebildet wird. Letztere beschreibt alle nicht-konservativen Prozesse aufgrund einer Änderung der spontanen Polarisation innerhalb des Materials [134]. Die elektro-magneto-mechanische Leistung aus Gleichung (3.74) setzt sich aus einem mechanischen Anteil

$$\dot{W}^{m,rev} = \int_V \dot{\bar{W}}^{m,rev} dV = \int_A t_i \dot{u}_i^{rev} dA = \int_A \sigma_{ij} \dot{u}_i^{rev} n_j dA, \quad (3.77)$$

wobei t_i der in Gleichung (3.38) eingeführte und die Kraftwirkung im elektromagnetischen Feld nach Gleichung (3.30) berücksichtigende CAUCHYSche Spannungsvektor ist, einem elektrischen Anteil

$$\dot{W}^{el,rev} = \int_V \dot{\bar{W}}^{el,rev} dV = \int_A \dot{\omega}_A^{el} \phi^{el} dA = - \int_A \dot{D}_i^{rev} \phi^{el} n_i dA \quad (3.78)$$

mit dem CAUCHYSchen Fundamentaltheorem der Elektrizität für die spezifische Ladung

$$\omega_A^{el} = -D_i n_i \quad (3.79)$$

²⁸Im Folgenden werden reversible Felder mit einem hochgestellten Index "rev" und irreversible Felder mit einem hochgestellten Index "irr" versehen.

und einem magnetischen Anteil

$$\dot{W}^{mag,rev} = \int_V \dot{\bar{W}}^{mag,rev} dV = \int_A \dot{\omega}_A^{mag} \phi^{mag} dA = - \int_A \dot{B}_i^{rev} \phi^{mag} n_i dA \quad (3.80)$$

mit dem CAUCHYSchen Fundamentaltheorem der Magnetik für die magnetische Flussdichte

$$\omega_A^{mag} = -B_i n_i, \quad (3.81)$$

zusammen. Da die Existenz von magnetischen Monopolen bisher nicht nachgewiesen werden konnte, stellt ω_A^{mag} eine unphysikalische Hilfsgröße dar, mit der eine Analogie zur Elektrik geschaffen wird²⁹.

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.72) bis (3.78) und (3.80) in den 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Gleichung (3.71)) und unter Anwendung des GAUSSSchen Integralsatzes sowie unter Berücksichtigung der CAUCHYSchen Bewegungsgleichung (Gleichung (3.36)), des GAUSSSchen Satzes für das Magnetfeld (Gleichung (3.62)) und den Gleichungen für das skalare Potential der Elektrostatik ϕ^{el} und Magnetostatik ϕ^{mag} (Gleichung (3.68) und (3.70)), folgt die Energiegleichung für ein irreversibles thermo-elektromagnetostatisch-mechanodynamisches Feldproblem in differentieller Form:

$$0 = \dot{U} + \rho \ddot{u}_i \dot{u}_i - (\rho \ddot{u}_i - b_i^V) \dot{u}_i^{rev} - \sigma_{ij} \dot{u}_{i,j}^{rev} + \dot{D}_{i,i}^{rev} \phi^{el} - \dot{D}_i^{rev} E_i - \dot{B}_i^{rev} H_i^{mag} + \dot{q}_{j,j}^A - (\dot{q}_V + \dot{\chi}). \quad (3.82)$$

Die Gleichung zeigt, dass die Dissipation $\dot{\chi}$, welche zur Berücksichtigung der nicht-konservativen Umklappprozesse eingeführt wurde, thermodynamisch einer internen Wärmequelle $\dot{q}_V > 0$ entspricht. Einen einfachen Ansatz zur Beschreibung der elektro-mechanischen Umklappleistung $\dot{\chi}$ wird in [54] gegeben. In [73] wird sie um die magnetische Komponente erweitert und ist für ein thermo-elektro-magneto-mechanisches Feldproblem folgendermaßen definiert:

$$\dot{\chi} = \sigma_{ij}^0 \epsilon_{ij}^{irr} + E_i^0 \dot{P}_i^{irr} + H_i^0 \dot{M}_i^{irr}. \quad (3.83)$$

²⁹In [44] wird auf Seite 276 festgestellt, dass keine magnetische Arbeit existiert: "Die Tatsache, dass magnetische Kräfte keine Arbeit verrichten, ist eine elementare und direkte Konsequenz der LORENTZ-Kraft." Dies bezieht sich allerdings auf die Bewegung von Elektronen in einem magnetischen Feld und gilt nicht auf der makroskopischen Skala.

Der Index 0 impliziert dabei eine generalisierte REUSS-Annahme, nach der die Spannung, das elektrische Feld und das magnetische Feld während des Umklappvorgangs als konstant angenommen werden [134]. Für die in Kapitel 6 vorgestellten numerischen Berechnungen wird die magnetische Komponente vernachlässigt. Die elektro-mechanische Umklappleistung lautet dann folgendermaßen [54]:

$$\dot{\chi} = \sigma_{ij}^0 \dot{\epsilon}_{ij}^{irr} + E_i^0 \dot{P}_i^{irr}. \quad (3.84)$$

In Abschnitt 3.4 wird die elektro-mechanische Umklappleistung $\dot{\chi}$ Bestandteil thermodynamischer Überlegungen bezüglich eines das konstitutive Verhalten beschreibenden Potentials. Auf die beiden irreversiblen Größen $\dot{\epsilon}_{ij}^{irr}$ und \dot{P}_i^{irr} wird in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 genauer eingegangen.

Für die in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse wird auch für die Mechanik von statischen, genauer von quasistatischen Zuständen ausgegangen ($\rho \ddot{u}_i = 0$). Des Weiteren werden Volumenkräfte und -ladungen nicht berücksichtigt ($b_i^V = 0, D_{i,i} = \omega_V = 0$). Da sich der Verschiebungsgradient $u_{i,j}$ als unsymmetrischer Tensor 2. Stufe bei infinitesimalen Verzerrungen additiv in einen symmetrischen und einen unsymmetrischen Anteil zerlegen lässt, gilt für die zeitliche Ableitung des Verschiebungsgradienten:

$$\dot{u}_{i,j} = \dot{\epsilon}_{ij} + \dot{\Omega}_{ij}, \quad (3.85)$$

wobei $\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ji}$ die symmetrische Verzerrungsgeschwindigkeit und $\dot{\Omega}_{ij} = -\dot{\Omega}_{ji}$ die schiefsymmetrische Drehgeschwindigkeit sind [73]. Da ein doppelt skalares Produkt eines symmetrischen und eines schiefsymmetrischen Tensors identisch Null ist, gilt:

$$\sigma_{ij} \dot{u}_{i,j} = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}. \quad (3.86)$$

Mit diesen Überlegungen kann Gleichung (3.82) folgendermaßen vereinfacht werden:

$$0 = \dot{U} - \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} - E_i \dot{D}_i^{rev} - H_i \dot{B}_i^{rev} + \dot{q}_{j,j}^A - (\dot{q}_V + \dot{\chi}). \quad (3.87)$$

Demgegenüber folgt durch Einsetzen der Gleichungen (3.72) bis (3.78) und (3.80) in Gleichung (3.71) und unter Berücksichtigung der eingangs getroffenen Annahmen für den Sonderfall der Statik sowie des GAUSSSchen Satzes für das Magnetfeld (Gleichung (3.62)), des elektostatischen Potentials (Gleichung (3.68)) und des magnetostatischen Potentials (Gleichung (3.70)) folgende Gleichung für die

spezifische innere Energie:

$$\dot{U} = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} + E_i \dot{D}_i^{rev} + H_i \dot{B}_i^{rev} + \dot{Q} + \dot{\chi}. \quad (3.88)$$

Die zeitliche Änderung der spezifischen Gesamtentropie \dot{S} kann in einen äußeren Anteil

$$\dot{S}^a = \frac{\dot{Q}}{T} \quad (3.89)$$

und einen inneren, irreversiblen Anteil

$$\dot{S}^i = \frac{\dot{\chi}}{T} \quad (3.90)$$

aufgeteilt werden:

$$\dot{S} = \dot{S}^a + \dot{S}^i. \quad (3.91)$$

Hieraus folgt

$$\dot{Q} + \dot{\chi} = T \dot{S}, \quad (3.92)$$

wobei T die absolute Temperatur ist. Wird Gleichung (3.92) in Gleichung (3.88) eingesetzt, folgt daraus die GIBBSSche Fundamentalgleichung für die innere Energie:

$$\dot{U}(\epsilon_{ij}, D_i, B_i, \bar{S}, \dot{\epsilon}_{ij}, \dot{D}_i, \dot{B}_i, \dot{S}) = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} + E_i \dot{D}_i^{rev} + H_i \dot{B}_i^{rev} + T \dot{S}. \quad (3.93)$$

Durch Zusammenführung der Gleichungen (3.93) und (3.87) folgt schlussendlich eine alternative Formulierung der Energiegleichung:

$$T \dot{S} = \dot{q}_V - \dot{q}_{j,j}^A + \dot{\chi}, \quad (3.94)$$

welche in dieser Form u.a. von der Gesamtentropie abhängt.

In Gleichung (3.93) sind alle irreversiblen Anteile als Teil der Gesamtentropie zusammengeführt. Die anderen Anteile sind direkt auf die reversible elektromagneto-mechanische Leistung (Gleichung (3.74)) zurückzuführen. Analog verhält es sich mit Gleichung (3.88), die Ausgangspunkt für Gleichung (3.93) ist. In dieser werden alle irreversiblen Anteile in der spezifischen Umklappleristung $\dot{\chi}$ zusammengeführt. Durch Einsetzen von Gleichung (3.83) in Gleichung (3.88)

folgt:

$$\dot{U} = \sigma_{ij}\dot{\epsilon}_{ij}^{rev} + E_i\dot{D}_i^{rev} + H_i\dot{B}_i^{rev} + \dot{Q} + \sigma_{ij}\dot{\epsilon}_{ij}^{irr} + E_i\dot{P}_i^{irr} + H_i\dot{M}_i^{irr}. \quad (3.95)$$

Gleichung (3.95) lässt eine Zerlegung der totalen Dehnung, der dielektrischen Feldstärke und der magnetischen Flussdichte in ihre reversiblen und irreversiblen Anteile erkennen:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{rev} + \epsilon_{ij}^{irr}, \quad (3.96)$$

$$D_i = D_i^{rev} + P_i^{irr}, \quad (3.97)$$

$$B_i = B_i^{rev} + M_i^{irr}. \quad (3.98)$$

Werden die reversiblen und irreversiblen Größen in Gleichung (3.95) in ihre totale Größen zusammengeführt, folgt folgende Formulierung für die innere Leistung:

$$\dot{U} = \sigma_{ij}\dot{\epsilon}_{ij} + E_i\dot{D}_i + H_i\dot{B}_i + \dot{Q}. \quad (3.99)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (3.88) zeigt, dass die irreversiblen Größen aus der spezifischen Umklappleistung $\dot{\chi}$ in Gleichung (3.99) in eine elektro-magneto-mechanische Gesamtleistung $\dot{W} = \dot{W}^m + \dot{W}^{el} + \dot{W}^{mag}$ überführt sind. In dieser Formulierungsvariante der inneren Leistung wird die Gesamtentropie mit $\dot{Q} = T\dot{S}^a$ lediglich durch die Austauschentropie gebildet, insofern keine weiteren dissipativen Effekte wie Viskoelastizität etc. berücksichtigt werden. Die beiden Gleichungen (3.93) und (3.99) bilanzieren trotz ihrer unterschiedlichen Formulierungen dasselbe System. Allerdings werden durch ihren Vergleich versteckte Abhängigkeiten von den irreversiblen elektro-magneto-mechanischen Größen der Entropie in Gleichung (3.93) hervorgehoben, welche insbesondere bei der folgenden Herleitung der konstitutiven Materialgesetze thermo-ferroelektrischer Stoffe berücksichtigt werden müssen.

3.4 Konstitutive Gesetze und Phänomenologie ferroischer Materialien

In diesem Abschnitt werden die konstitutiven Gesetze formuliert, welche zur Beschreibung des Materialverhaltens benötigt werden. Mit Hilfe der kalorischen Kon-

stitutivgleichung wird anschließend aus Gleichung (3.94) eine nicht explizit die Entropie beinhaltende Energiegleichung hergeleitet. Da sich innerhalb der Konstitutivgesetze vorkommende Stoffgrößen mit einer Veränderung der Temperatur im Material ebenfalls ändern, werden zuletzt noch diesbezügliche Überlegungen für einige der Stoffgrößen angestellt.

3.4.1 Nichtlineare Stoffgesetze der Thermo-Elektro-Mechanik

Zur Beschreibung thermo-ferroelektrischen Materialverhaltens müssen die u.a. in [24] und [37] für ferroelektrisches Materialverhalten aufgestellten Stoffgesetze um die Temperatur T als dritte unabhängige Variable erweitert werden. Der magnetische Anteil wird zunächst weiterhin berücksichtigt, wobei sich diesbezüglich auf [8] und [73] bezogen wird. Es gilt weiterhin der in Abschnitt 3.3 beschriebene quasistatische Sonderfall. Durch Anwendung einer LEGENDRE-Transformation auf die innere Energiedichte von Gleichung (3.93) erhält man das spezifische thermodynamische Potential

$$\bar{\Omega} = \bar{U} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial D_i^{rev}} D_i^{rev} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial B_i^{rev}} B_i^{rev} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{S}} \bar{S}. \quad (3.100)$$

Die ratenabhängige Formulierung der zugehörigen GIBBSSchen Fundamentalgleichung lautet damit:

$$\dot{\bar{\Omega}}(\epsilon, E, H, T, \dot{\epsilon}, \dot{E}, \dot{H}, \dot{T}) = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} - D_i^{rev} \dot{E}_i - B_i^{rev} \dot{H}_i - \bar{S} \dot{T}. \quad (3.101)$$

Ein Koeffizientenvergleich mit dem zugehörigen totalen Differential

$$d\bar{\Omega}(\epsilon^{rev}, E, H, T) = \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij}^{rev}} d\epsilon_{ij}^{rev} + \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial E_i} dE_i + \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial H_i} dH_i + \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial T} dT \quad (3.102)$$

liefert die assoziierten Größen Spannung σ_{ij} , dielektrische Verschiebung D_i^{rev} , magnetische Induktion B_i^{rev} und spezifische Entropie \bar{S} :

$$\frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij}^{rev}} = \sigma_{ij}, \quad \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial E_i} = -D_i^{rev}, \quad \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial H_i} = -B_i^{rev}, \quad \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \Theta} = \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial T} = -\bar{S}, \quad (3.103)$$

wobei $\Theta = T - T_0$ die Temperaturänderung zwischen aktueller Temperatur T und einer willkürlichen Referenztemperatur T_0 ist. Der erste Zusammenhang in

Gleichung (3.103), wonach die totale Verzerrung ϵ_{ij} die reversible Verzerrung ϵ_{ij}^{rev} austauschbar sind, ist aufgrund von

$$\frac{\partial \dot{\bar{\Omega}}}{\partial \dot{\epsilon}_{ij}^{rev}} = \frac{\partial \dot{\bar{\Omega}}}{\partial \dot{\epsilon}_p} \frac{\partial (\dot{\epsilon}_p^{rev} + \dot{\epsilon}_p^{irr})}{\partial \dot{\epsilon}_q^{rev}} = \frac{\partial \dot{\bar{\Omega}}}{\partial \dot{\epsilon}_p} \delta_{pq} = \frac{\partial \dot{\bar{\Omega}}}{\partial \dot{\epsilon}_{ij}} \quad (3.104)$$

möglich. Gleiches gilt bei der Verwendung von Änderungsgeraten:

$$\frac{\partial \dot{\bar{\Omega}}}{\partial \dot{\epsilon}_{ij}} = \frac{\partial \dot{\bar{\Omega}}}{\partial \dot{\epsilon}_{ij}^{rev}} = \sigma_{ij}. \quad (3.105)$$

Die das Stoffverhalten beschreibenden konstitutiven Gleichungen in allgemeiner Form ergeben sich schließlich aus den totalen Differentialen der in Gleichung (3.103) aufgeführten assoziierten Größen:

$$d\sigma_{ij} = \left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} d\epsilon_{kl} + \left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_k} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} dE_k + \left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial H_k} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} dH_k + \left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} d\Theta, \quad (3.106)$$

$$dD_i^{rev} = \left. \frac{\partial D_i^{rev}}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} d\epsilon_{kl} + \left. \frac{\partial D_i^{rev}}{\partial E_k} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} dE_k + \left. \frac{\partial D_i^{rev}}{\partial H_k} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} dH_k + \left. \frac{\partial D_i^{rev}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} d\Theta, \quad (3.107)$$

$$dB_i^{rev} = \left. \frac{\partial B_i^{rev}}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} d\epsilon_{kl} + \left. \frac{\partial B_i^{rev}}{\partial E_k} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} dE_k + \left. \frac{\partial B_i^{rev}}{\partial H_k} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} dH_k + \left. \frac{\partial B_i^{rev}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} d\Theta, \quad (3.108)$$

$$d\bar{S} = \left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} d\epsilon_{kl} + \left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial E_k} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} dE_k + \left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial H_k} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} dH_k + \left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} d\Theta. \quad (3.109)$$

Die inkrementelle Integration der Gleichungen (3.106) bis (3.109) führt mit $d\sigma_{ij} \rightarrow \Delta\sigma_{ij}$, $d\epsilon_{kl} \rightarrow \Delta\epsilon_{kl}$ etc. zu vier das Stoffverhalten beschreibenden nicht-linearen assoziierten Zustandsgleichungen für inkrementelle Zustandsänderungen. Die partiellen Ableitungen sind dabei Funktionen der unabhängigen Variablen, welche bei nichtlinearem Stoffverhalten lokale Tangenten an die Funktionsverläufe darstellen [73].

Zusammen mit Gleichung (3.103) folgen aus den Gleichungen (3.106) bis (3.109)

die Zustandsgrößen der nächsten Generation in Form der Materialtensoren

$$\left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} = \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} = C_{ijkl}, \quad (3.110)$$

$$\left. \frac{\partial D_i^{rev}}{\partial E_l} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial E_i \partial E_l} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} = \kappa_{il}, \quad (3.111)$$

$$\left. \frac{\partial B_i^{rev}}{\partial H_l} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial H_i \partial H_l} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} = \mu_{il}, \quad (3.112)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \Theta^2} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} = \gamma, \quad (3.113)$$

$$(3.114)$$

und der Kopplungstensoren

$$\left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_l} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} = \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij} \partial E_l} \right|_{H_k, \Theta} = e_{ijl}, \quad (3.115)$$

$$\left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial H_l} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} = \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij} \partial H_l} \right|_{E_k, \Theta} = q_{ijl}, \quad (3.116)$$

$$\left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} = \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij} \partial \theta} \right|_{E_k, H_k} = \beta_{ij}, \quad (3.117)$$

$$\left. \frac{\partial D_l^{rev}}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial E_l \partial \epsilon_{ij}} \right|_{H_k, \Theta} = -e_{lij}, \quad (3.118)$$

$$\left. \frac{\partial D_l^{rev}}{\partial H_i} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial E_l \partial H_i} \right|_{\epsilon_{kl}, \Theta} = -g_{li}, \quad (3.119)$$

$$\left. \frac{\partial D_l^{rev}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial E_l \partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k} = -k_i, \quad (3.120)$$

$$\left. \frac{\partial B_l^{rev}}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial H_l \partial \epsilon_{ij}} \right|_{H_k, \Theta} = -q_{lij}, \quad (3.121)$$

$$\left. \frac{\partial B_l^{rev}}{\partial E_i} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial H_l \partial E_i} \right|_{\epsilon_{kl}, \Theta} = -g_{li}, \quad (3.122)$$

$$\left. \frac{\partial B_l^{rev}}{\partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, H_k} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial H_l \partial \Theta} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k} = -p_i, \quad (3.123)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_{E_k, H_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \Theta \partial \epsilon_{ij}} \right|_{E_i, H_k} = -\beta_{ij}, \quad (3.124)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial E_i} \right|_{\epsilon_{kl}, H_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \Theta \partial E_i} \right|_{\epsilon_{kl}, H_i} = -k_i, \quad (3.125)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial H_i} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k, \Theta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial \Theta \partial H_i} \right|_{\epsilon_{kl}, E_k} = -p_i. \quad (3.126)$$

Dabei sind die Materialtensoren C_{ijkl} der Elastizitätstensor, κ_{il} der dielektrische Tensor, μ_{il} der magnetische Permeabilitätstensor und γ der thermische Koeffizient. Die Verknüpfung der Felder wird durch die Kopplungstensoren hergestellt. Die Kopplung mechanischer und elektrischer Feldgrößen wird durch den piezoelektrischen Tensor e_{ijl} , mechanischer und magnetischer Feldgrößen durch den magnetostriktiven Tensor q_{ijl} , mechanischer und kalorischer Feldgrößen durch die thermischen Spannungskoeffizienten β_{ij} , elektrischer und kalorischer Feldgrößen durch den pyroelektrischen Tensor k_i , magnetischer und elektrischer Feldgrößen durch den magnetoelektrischen Tensor g_{li} und die Kopplung magnetischer und kalorischer Feldgrößen durch den thermomagnetischen Tensor p_i beschrieben. Da alle in den Gleichungen (3.106) bis (3.109) eingeführten thermodynamischen Zustandsgrößen ein totales Differential besitzen, gilt für die Gleichungen (3.110) bis (3.126) die Integrabilitätsbedingung:

$$\frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial z_1 \partial z_2} = \frac{\partial^2 \bar{\Omega}}{\partial z_2 \partial z_1}, \quad (3.127)$$

wobei z_1 und z_2 beliebige Zustandsgrößen sind. Folglich tauchen alle Kopplungstensoren jeweils in zwei Konstitutivgleichungen auf woraus folgt, dass zu jedem

direkten ein indirekter bzw. inverser Effekt existieren muss. Zusammen mit den Symmetrieeigenschaften des CAUCHYSchen Spannungs- und Verzerrungstensors gilt ferner z.B. für den Elastizitätstensor, den piezoelektrischen Tensor und den magnetostriktiven Tensor:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}, \quad (3.128)$$

$$e_{ijl} = e_{lij} = e_{jil}, \quad (3.129)$$

$$q_{ijl} = q_{lij} = q_{jil}. \quad (3.130)$$

Des Weiteren können mit der Integrabilitätsbedingung aus den Gleichungen (3.115) bis (3.126) die Zusammenhänge

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_k} = - \frac{\partial D_k^{rev}}{\partial \epsilon_{ij}}, \quad (3.131)$$

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial H_k} = - \frac{\partial B_k^{rev}}{\partial \epsilon_{ij}}, \quad (3.132)$$

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \Theta} = - \frac{\partial \bar{S}}{\partial \epsilon_{ij}}, \quad (3.133)$$

$$\frac{\partial D_i^{rev}}{\partial H_j} = \frac{\partial B_j^{rev}}{\partial E_i}, \quad (3.134)$$

$$\frac{\partial D_i^{rev}}{\partial \Theta} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial E_i}, \quad (3.135)$$

$$\frac{\partial B_i^{rev}}{\partial \Theta} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial H_i} \quad (3.136)$$

gebildet werden, die auch als MAXWELL-Beziehungen der Thermodynamik bekannt sind.

Das thermo-elektro-magneto-mechanische Verhalten ferroelektrisch-ferromagnetischer bzw. ferroischer Materialien und Materialsysteme wird durch die Potentialdichte

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(\epsilon_{ij}^{rev}, E_i, H_i, \Theta) = & \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij}^{rev} \epsilon_{kl}^{rev} - \frac{1}{2} \kappa_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_{ij} H_i H_j - \frac{1}{2} \gamma \Theta^2 \\ & - e_{lij} E_l \epsilon_{ij}^{rev} - q_{lij} H_l \epsilon_{ij}^{rev} - \beta_{ij} \Theta \epsilon_{ij}^{rev} - g_{ij} H_i E_j \\ & - k_j \Theta E_j - p_j \Theta H_j \end{aligned} \quad (3.137)$$

beschrieben. Wird Gleichung (3.103) auf das Potential von Gleichung (3.137) angewandt, so folgen aus der Annahme inkrementell konstanter Materialmoduli die konstitutiven Gleichungen für thermo-magneto-elektro-mechanisches Materialver-

halten, welche ratenabhängig folgendermaßen formuliert sind:

$$\dot{\sigma}_{ij} = C_{ijkl}\dot{\epsilon}_{kl}^{rev} - e_{lij}\dot{E}_l - q_{lij}\dot{H}_l - \beta_{ij}\dot{\Theta}, \quad (3.138)$$

$$\dot{D}_i^{rev} = e_{ikl}\dot{\epsilon}_{kl}^{rev} + \kappa_{ij}\dot{E}_j + g_{ij}\dot{H}_j + k_i\dot{\Theta}, \quad (3.139)$$

$$\dot{B}_i^{rev} = q_{ikl}\dot{\epsilon}_{kl}^{rev} + g_{ij}\dot{E}_j + \mu_{ij}\dot{H}_j + p_i\dot{\Theta}, \quad (3.140)$$

$$\dot{S} = \beta_{kl}\dot{\epsilon}_{kl}^{rev} + k_i\dot{E}_i + p_i\dot{H}_i + \gamma\dot{\Theta}. \quad (3.141)$$

Werden die totale Dehnung, die dielektrische Feldstärke und die magnetische Flussdichte in ihre reversiblen und irreversibeln Anteile zerlegt, d.h.

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{rev} + \epsilon_{ij}^{irr}, \quad (3.142)$$

$$D_i = D_i^{rev} + P_i^{irr}, \quad (3.143)$$

$$B_i = B_i^{rev} + M_i^{irr}, \quad (3.144)$$

erhält man mit den Gleichungen (3.138) - (3.141) eine alternative Formulierung der Stoffgesetze, die nun die irreversiblen Beiträge explizit ausweisen:

$$\dot{\sigma}_{ij} = C_{ijkl}(\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) - e_{lij}\dot{E}_l - q_{lij}\dot{H}_l - \beta_{ij}\dot{\Theta}, \quad (3.145)$$

$$\dot{D}_i = e_{ikl}(\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) + \kappa_{ij}\dot{E}_j + g_{ij}\dot{H}_j + k_i\dot{\Theta} + \dot{P}_i^{irr}, \quad (3.146)$$

$$\dot{B}_i = q_{ikl}(\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) + g_{ij}\dot{E}_j + \mu_{ij}\dot{H}_j + p_i\dot{\Theta} + \dot{M}_i^{irr}, \quad (3.147)$$

$$\dot{S} = \beta_{kl}(\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) + k_i\dot{E}_i + p_i\dot{H}_i + \gamma\dot{\Theta}. \quad (3.148)$$

In Kapitel 4 werden Tangentenmoduli und irreversible Verzerrung, Polarisation und Magnetisierung durch Einführung eines mikrophysikalischen Modells der Domänenprozesse als Funktionen von inneren Variablen formuliert.

In der Literatur (beispielsweise [8],[24],[73]) werden die irreversiblen Anteile der Polarisation P_i^{irr} und der magnetischen Flussdichte M_i^{irr} häufig bereits in dem gewählten Potential berücksichtigt. Anstelle von Gleichung (3.137) wird dann folgendes Potential verwendet:

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(\epsilon_{ij}, E_i, H_i, \Theta) &= \frac{1}{2}C_{ijkl}\epsilon_{ij}\epsilon_{kl} - \frac{1}{2}\kappa_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_{ij}H_iH_j - \frac{1}{2}\gamma\Theta^2 \\ &\quad - e_{lij}E_l\epsilon_{ij} - q_{lij}H_l\epsilon_{ij} - \beta_{ij}\Theta\epsilon_{ij} - g_{ij}H_iE_j - k_j\Theta E_j \\ &\quad - p_j\Theta H_j - (C_{ijkl}\epsilon_{kl} - e_{lij}E_l - q_{lij}H_l - \beta_{ij}\Theta)\epsilon_{ij}^{irr} \\ &\quad + \frac{1}{2}C_{ijkl}\epsilon_{ij}^{irr}\epsilon_{kl}^{irr} - E_iP_i^{irr} - H_iM_i^{irr}. \end{aligned} \quad (3.149)$$

Diese Vorgehensweise führt zwar ebenfalls zu den nichtlinearen konstitutiven Stoffgesetzen (Gleichungen (3.145) - (3.148)), allerdings gilt dann

$$D_i = -\frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial E_i}, \quad (3.150)$$

$$B_i = -\frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial H_i} \quad (3.151)$$

anstelle von Gleichung (3.103).

Aus dem thermodynamischen Potential Gleichung (3.137) geht bei Vernachlässigung der magnetischen Anteile die Formulierung für thermo-ferroelektrisches Materialverhalten hervor, wie es in Abschnitt 5.2 zugrunde gelegt werden wird:

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(\epsilon_{ij}^{rev}, E_i, \Theta) = & \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij}^{rev} \epsilon_{kl}^{rev} - \frac{1}{2} \kappa_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \gamma \Theta^2 \\ & - e_{lij} E_l \epsilon_{ij}^{rev} - \beta_{ij} \Theta \epsilon_{ij}^{rev} - k_j \Theta E_j. \end{aligned} \quad (3.152)$$

Mit Gleichung (3.103) und den Gleichungen (3.142) und (3.143) folgen dann die entsprechenden konstitutiven Gleichungen in Ratenformulierung:

$$\dot{\sigma}_{ij} = C_{ijkl} (\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) - e_{lij} \dot{E}_l - \beta_{ij} \dot{\Theta}, \quad (3.153)$$

$$\dot{D}_i = e_{ikl} (\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) + \kappa_{ij} \dot{E}_j + k_i \dot{\Theta} + \dot{P}_i^{irr}, \quad (3.154)$$

$$\dot{S} = \beta_{kl} (\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) + k_i \dot{E}_i + \gamma \dot{\Theta}. \quad (3.155)$$

Mit Gleichung (3.155) kann die Energiegleichung (Gleichung (3.94)) durch Eliminieren der Entropie alternativ formuliert werden. Unter Vernachlässigung von Wärmequellen ($\dot{q}_V = 0$) und unter Berücksichtigung von Gleichung (3.84) sowie dem FOURIERSchen Gesetz der Wärmeleitung in isotropen Körpern $\dot{q}_j^A = -\lambda \Theta_{,j}$, erhält man die partielle Differentialgleichung einer instationären Wärmeleitung für ein nichtlineares thermo-elektro-mechanisches Feldproblem:

$$\lambda \Theta_{,jj} = \beta_{ij} T_0 \dot{\epsilon}_{ij} + k_i T_0 \dot{E}_i + \gamma T_0 \dot{\Theta} - (\sigma_{ij}^0 + \beta_{ij} T_0) \dot{\epsilon}_{ij}^{irr} - E_i^0 \dot{P}_i^{irr}. \quad (3.156)$$

In Gleichung (3.156) wurde eine konstante Referenztemperatur T_0 gemäß $T_0 = T - \Theta$ eingeführt, die bei Berechnungen inkrementell aktualisiert wird.

3.4.2 Temperaturabhängigkeit von Stoffgrößen

Wie in der Einleitung diskutiert, verändern oder verlieren ferroelektrische Komponenten, beispielsweise Aktuatoren, durch Selbsterwärmung ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Die irreversiblen Umklappprozesse, welche das Material bei nicht ausreichender Wärmeabfuhr erwärmen, können Phasentransformationen und andere Prozesse zur Folge haben. Grund dafür sind die mehr oder weniger temperaturabhängigen Materialparameter C_{ijkl} , κ_{ij} , γ , e_{lij} , β_{ij} , k_i , Gitterparameter c und a und mit diesen die spontane Dehnung und Polarisation sowie die elektrische Koerzitivfeldstärke E_c [134]. Die Abbildungen 3.2 a) und 3.2

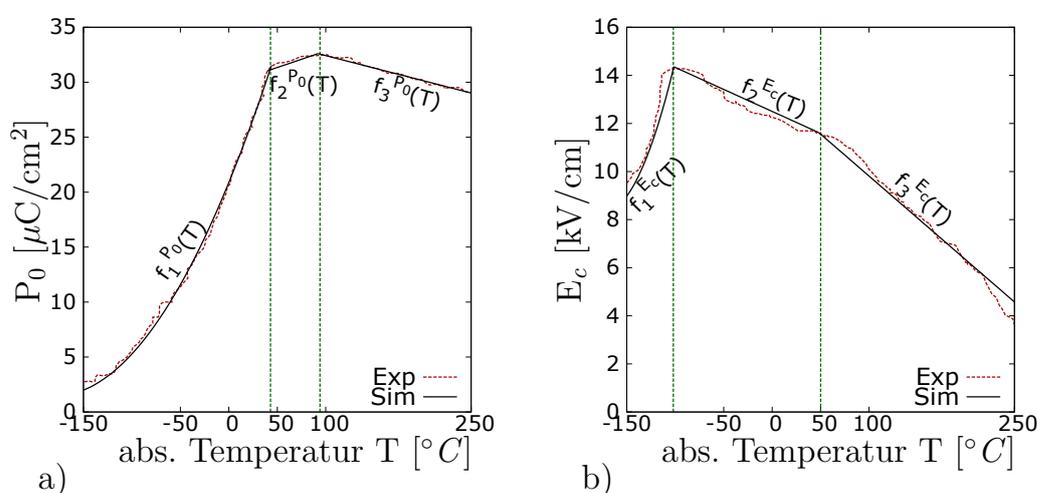


Abb. 3.2 Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit (Exp) [51] und implementierte Funktionen (Sim) der a) spontanen Polarisation und der b) Koerzitivfeldstärke für PZT-5A

b) zeigen exemplarisch die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation P_0 und der Koerzitivfeldstärke E_c von PZT-5A, Abbildung 3.3 a) die der Gitterparameter von PZT20/80. Insbesondere wird aus Abbildung 3.3 a) deutlich, dass das Material mit dem Überschreiten der stoffspezifischen CURIE-Temperatur und der dadurch verursachten Phasenumwandlung von tetragonal zu kubisch seine ferroelektrischen Eigenschaften verliert. Allerdings beeinflusst die Temperatur durch die Gitterkonstanten $a(T)$ und $c(T)$ die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften auch in der tetragonalen Phase. Das aufgrund der Parameter temperaturabhängige Hystereseverhalten wird in Abbildung 3.3 b) anhand von experimentell

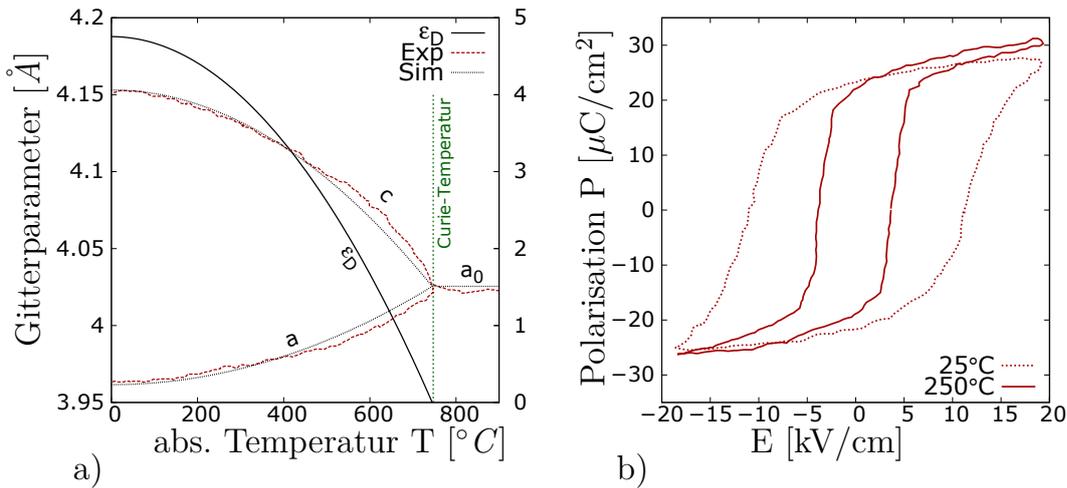


Abb. 3.3 a) Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten für PZT 20/80 (Exp) [62] und interpolierte Funktionen (Sim) sowie der daraus folgende Materialparameter $\epsilon_D = (c - a)/c$; b) experimentell ermittelte dielektrische Hysterese bei 25 $^{\circ}C$ und 250 $^{\circ}C$ für PZT-5A [51]

ermittelten Hysteresen bei 25 $^{\circ}C$ und 250 $^{\circ}C$ von PZT-5A gezeigt. Ein Vergleich mit Abbildung 3.2 b) erklärt, weshalb bei höheren Temperaturen die Umklappprozesse bei niedrigeren elektrischen Feldstärken beginnen, während die spontane Polarisation einen kleineren Einfluss auf das Hystereseverhalten hat (s. Abbildung 3.2 a)) [134]. Durch Interpolation der Graphen aus den Abbildungen 3.2 a), 3.2 b) und 3.3 a) ergeben sich folgende temperaturabhängige Funktionen, die für die

Ergebnisse in Abschnitt 6.1.2 implementiert wurden:

$$\begin{aligned}
 f_1^{P_0}(T) &= \left(\frac{6 \cdot 10^{-4}}{\text{K}^2} T^2 + \frac{0,2159}{\text{K}} T + 20,8694 \right) \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}, & (T \leq 43^\circ\text{C}) \\
 f_2^{P_0}(T) &= \left(\frac{0,03}{\text{K}} T + 29,8381 \right) \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}, & (43^\circ\text{C} < T \leq 94^\circ\text{C}) \\
 f_3^{P_0}(T) &= \left(-\frac{0,0227}{\text{K}} T + 34,6928 \right) \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}, & (T > 94^\circ\text{C}) \\
 f_1^{E_c}(T) &= \left(\frac{0,00115}{\text{K}^2} T^2 + \frac{0,4}{\text{K}} T + 43,1 \right) \frac{\text{kV}}{\text{cm}}, & (T \leq -102^\circ\text{C}) \\
 f_2^{E_c}(T) &= \left(-\frac{0,0183}{\text{K}} T + 12,5 \right) \frac{\text{kV}}{\text{cm}}, & (-102^\circ\text{C} < T \leq 50^\circ\text{C}) \\
 f_3^{E_c}(T) &= \left(-\frac{0,0349}{\text{K}} T + 13,3 \right) \frac{\text{kV}}{\text{cm}}, & (T > 50^\circ\text{C}) \\
 \epsilon_d(T) &= \left(-\frac{3,45}{\text{K}^2} \cdot 10^{-7} T^2 \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1,9}{\text{K}} \cdot 10^{-9} T + 0,1914 \right) 25 \cdot 10^{-3}, & (T \leq T_c = 747^\circ\text{C}).
 \end{aligned} \tag{3.157}$$

Für die eher phänomenologisch motivierten Materialparameter wie elastische oder dielektrische Koeffizienten existieren zur Zeit nur wenige experimentelle Ergebnisse. Insbesondere existiert kein kompletter Datensatz an Funktionen für ein einzelnes Material, sodass sich die Temperaturabhängigkeit der Parameter in der vorliegenden Arbeit auf die auf das relevante Verhalten am stärksten Einfluss nehmenden Parameter, die Gitterkonstanten, die spontane Polarisierung und die Koerzitivfeldstärke, beschränkt.

4 Mikrophysikalische Modellierung der Ferroelektrika

Das in Kapitel 2 beschriebene Verhalten ferroischer Materialien bei hinreichend großer elektro-mechanischer Belastung basiert maßgeblich auf irreversiblen nichtlinearen Prozessen, die auf atomarer Ebene in Form von Domänenwandverschiebungen stattfinden. Für die Einführung eines durch diese Prozesse motivierten Kontinuummodells werden daher im vorliegenden Kapitel, nach Definition grundlegender Annahmen zur Modellbildung, inelastische Größen für die bei Umklappprozessen stattfindende Verzerrung, Polarisations- und Temperaturänderung eingeführt. Anschließend wird ein mikromechanisch motiviertes Modell zur Beschreibung der daraus resultierenden makroskopischen Materialeigenschaften eingeführt, welches im folgenden Kapitel anhand der Finiten-Elemente-Methode (FEM) umgesetzt wird.

4.1 Grundlegende Annahmen zur Modellierung

Für die in diesem Kapitel vorgestellte Modellierung des thermo-ferroelektrischen Stoffverhaltens werden die magnetischen Felder vernachlässigt und thermo-ferroelektrische Werkstoffe als Isolatoren betrachtet. D.h. es existieren keine freien Ladungen innerhalb der Materialien ($J_i^f = 0$). Des Weiteren wird von zweidimensionalen Problemen, d.h. von Domänenwandverschiebungen, die innerhalb einer Ebene stattfinden, und von kleinen Deformationen ausgegangen. Letzteres ist in guter Näherung zulässig und üblich, da das im vorherigen Kapitel angesprochene Achsenverhältnis bei den hier betrachteten spröden Materialien in anwendungstechnisch sinnvollen Temperaturbereichen, für Bariumtitanat $c/a \approx 1,01$ [62] und für PZT $c/a \approx 1,05$ [109], hinreichend klein ist. Es werden rein tetragonale Phasen betrachtet. Die Thermodynamik des Phasengrenzgebiets³⁰ von PZT, ins-

³⁰Das Phasengrenzgebiet wird auch als morphotrope Phasengrenze bezeichnet.

besondere Phasenübergänge, werden vernachlässigt wie auch die Koexistenz mit einer rhomboedrischen Phase.

4.2 Mikrophysikalische Modellierung inelastischen Materialverhaltens

Bevor in Abschnitt 4.3 die eigentliche Modellierung des nichtlinearen thermoferroelektrischen Stoffverhaltens vorgestellt wird, wird im vorliegenden Abschnitt das Verhalten der inelastischen Größen aufgrund von Domänenwandverschiebungen und deren Auswirkung auf die thermo-elektro-mechanischen Felder mathematisch formuliert. Da für die vorliegende Arbeit vorwiegend der kalorische Aspekt ferroelektrischer Materialien von Interesse ist, erfolgt in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 lediglich ein Überblick grundlegender Gleichungen bezüglich der spontanen Verzerrung und der spontanen Polarisierung. Genauere Betrachtungen der beiden irreversiblen elektro-mechanischen Größen werden in [24] und [73] angestellt.

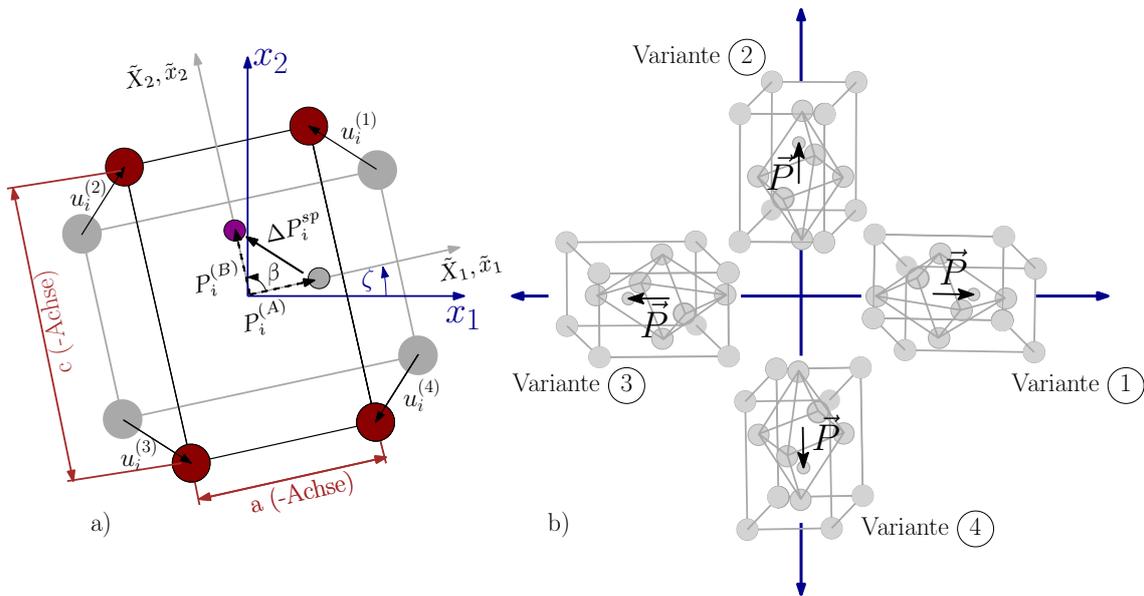


Abb. 4.1 a) 90°-Umklappprozess einer tetragonalen Elementarzelle [24, 73]; b) vier Varianten der Polarisationsrichtung tetragonaler Einheitszellen in der Ebene

Zum Verständnis ist in Abbildung 4.1 a) der ebene 90°-Umklappvorgang einer tetragonalen Einheitszelle schematisch dargestellt (vgl. Abbildung 2.14), wobei die

Zellgeometrie durch den entlang der Polungsrichtung liegenden Gitterparameter c und den orthogonal zur Polungsrichtung liegenden Gitterparameter a bestimmt wird. Zur Verallgemeinerung und zur späteren Abbildung polykristallinen Materialverhaltens wird mit (x_1, x_2) ein globales und mit $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$ ein lokales Koordinatensystem eingeführt. Der Winkel zwischen diesen beiden Koordinatensystemen wird durch ζ beschrieben. Die grau abgebildete Einheitszelle ist zunächst in \tilde{x}_1 -Richtung gepolt, d.h., der spontane Polarisationsvektor $P_i^{(A)}$ zeigt in \tilde{x}_1 -Richtung. Diese Zellorientierung wird folgend als Variante (A) bezeichnet. Wie in Abbildung 4.1 b) gezeigt, existieren für die einzelne tetragonale Zelle in der Ebene vier mögliche Polarisationsrichtungen, d.h. drei Umklappmöglichkeiten. Der Umklappwinkel ist in Abbildung 4.1 a) durch β gekennzeichnet und kann, wie in Abbildung 4.1 b) deutlich wird, die Werte $\pm 90^\circ$ und 180° annehmen. Abbildung 4.1 a) zeigt exemplarisch einen 90° -Umklappprozess in \tilde{x}_2 -Richtung. Die neue Polarisationsrichtung $P_i^{(B)}$ ist als Variante (B) gekennzeichnet.

Nach der mathematischen Beschreibung der in Abbildung 4.1 beschriebenen spontanen elektro-mechanischen Größen werden auf Basis dieses Umklappverhaltens in Abschnitt 4.2.3 Überlegungen zur Modellierung der spontanen Temperaturentwicklung vorgenommen.

4.2.1 Spontane Verzerrung tetragonaler Einheitszellen

Die einleitend geschilderte, bei einem $\beta = \pm 90^\circ$ -Umklappvorgang auftretende Verzerrung, hervorgerufen durch die in Abbildung 4.1 a) dargestellte Verschiebung der Eckatome, sieht in LAGRANGEScher Darstellung folgendermaßen aus:

$$u_i = \begin{bmatrix} \frac{a-c}{a} X_1 \\ \frac{c-a}{a} X_2 \end{bmatrix}. \quad (4.1)$$

Über den in Abschnitt 3.1 definierten LAGRANGE-GREENSchen oder den EULER-ALMANNSSchen Verzerrungstensor erhält man für den Grenzfall infinitesimaler Deformationen ($c/a \rightarrow 1$) bezüglich des lokalen Koordinatensystems $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$ die

durch das Umklappen hervorgerufene spontane Verzerrung³¹

$$\epsilon_{ij}^{sp(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)} = \frac{c-a}{a} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \epsilon_D \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.2)$$

wobei

$$\epsilon_D = \frac{c-a}{a} \quad (4.3)$$

als temperaturabhängige Funktion der Gitterparameter den Betrag der irreversiblen Verzerrung liefert. Bei den hier betrachteten Ferroelektrika nimmt dieser Beträge von bis zu 1% an, was, verglichen mit anderen Keramiken, ein verhältnismäßig großer Wert ist.

Die Transformation in das globale Koordinatensystem (x_1, x_2) liefert die spontane Verzerrung für eine beliebig mit dem Winkel ζ orientierte Einheitszelle:

$$\epsilon_{ij}^{sp(\pm 90^\circ)} = -\epsilon_D \begin{bmatrix} \cos(2\zeta) & \sin(2\zeta) \\ \sin(2\zeta) & -\cos(2\zeta) \end{bmatrix}, \quad (4.4)$$

$$\epsilon_{ij}^{sp(\pm 180^\circ)} = 0. \quad (4.5)$$

Aus Gleichung (4.3), in der $\epsilon_D(a, c)$ als eine Funktion der temperaturabhängigen Gitterkonstanten $a(T)$ und $c(T)$ definiert ist, folgt eine entsprechende Temperaturabhängigkeit der spontanen Verzerrung $\epsilon_{ij}^{sp}(T)$.

4.2.2 Spontane Polarisation tetragonaler Einheitszellen

Neben dem Auftreten einer spontanen Verzerrung ändert sich durch Neuausrichtung der Elementarzellen auch der Polarisationsvektor P_i , womit analog zur spontanen Verzerrung eine Änderung der spontanen Polarisation ΔP_i^{sp} auftritt. Im Gegensatz zur spontanen Verzerrung ist diese allerdings auch bei einem Umklappwinkel von $\beta = 180^\circ$ ungleich Null. Abbildung 4.1 a) zeigt exemplarisch eine Änderung der Ausgangskonfiguration Variante (A) in die Momentankonfiguration Variante (B). Die Änderung der spontanen Polarisation folgt aus der Differenz der beiden Polarisationsvektoren:

$$\Delta P_i^{sp} = P_i^{(B)} - P_i^{(A)}. \quad (4.6)$$

³¹Eine ausführliche Herleitung der spontanen Verzerrung bei Umklappen einer Einheitszelle wird in [73] gegeben.

Im lokalen Koordinatensystem gilt damit für die Änderung der spontanen Polarisation der Domänenvariante 1:

$$\Delta P_i^{+90^\circ(1)} = P^0 \begin{bmatrix} -1 \\ +1 \end{bmatrix}, \quad (4.7)$$

$$\Delta P_i^{-90^\circ(1)} = P^0 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad (4.8)$$

$$\Delta P_i^{180^\circ(1)} = P^0 \begin{bmatrix} -2 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (4.9)$$

Der Materialparameter P^0 ist temperaturabhängig und kennzeichnet den Betrag der spontanen Polarisation. Durch Transformation in das globale Koordinatensystem und unter Verwendung der Additionstheoreme für trigonometrische Funktionen, folgt nach [73] die allgemein gültige Gleichung für die Änderung der spontanen Polarisation:

$$\Delta P_i^{sp} = \underbrace{-2 \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)}_{=b} P^0 \begin{bmatrix} \sin\left(\zeta + \frac{\beta}{2}\right) \\ -\cos\left(\zeta + \frac{\beta}{2}\right) \end{bmatrix}, \quad (4.10)$$

wobei $b = f(\beta)$ folgende Varianten beinhaltet:

$$b = \begin{cases} -2, & \text{für } \beta = 180^\circ, \\ \mp\sqrt{2}, & \text{für } \beta = \pm 90^\circ. \end{cases} \quad (4.11)$$

Da der Betrag der Polarisation P^0 temperaturabhängig ist, ist die Änderung der spontanen Polarisation ebenfalls eine Funktion der Temperatur T . Besonders deutlich wird dieser Umstand bei Erreichen der CURIE-Temperatur, bei der das ferroelektrische Material seine piezoelektrischen Eigenschaften verliert und P^0 verschwindet.

4.2.3 Spontane Temperaturerhöhung durch Umklappprozesse

Die im vorliegenden Abschnitt angestellten Überlegungen zur Modellierung der Temperaturänderung während eines Zellumklappens gehen auf die in den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4 vorgestellten theoretischen Hintergründe zurück. Der Übersicht wegen werden die in den Abbildungen 2.14 und 2.15 dargestellten ato-

maren Vorgänge während eines solchen Umklappens in Abbildung 4.2 hinsichtlich der Temperaturentwicklung nochmal angepasst abgebildet. In Abbildung 4.2 a) ist

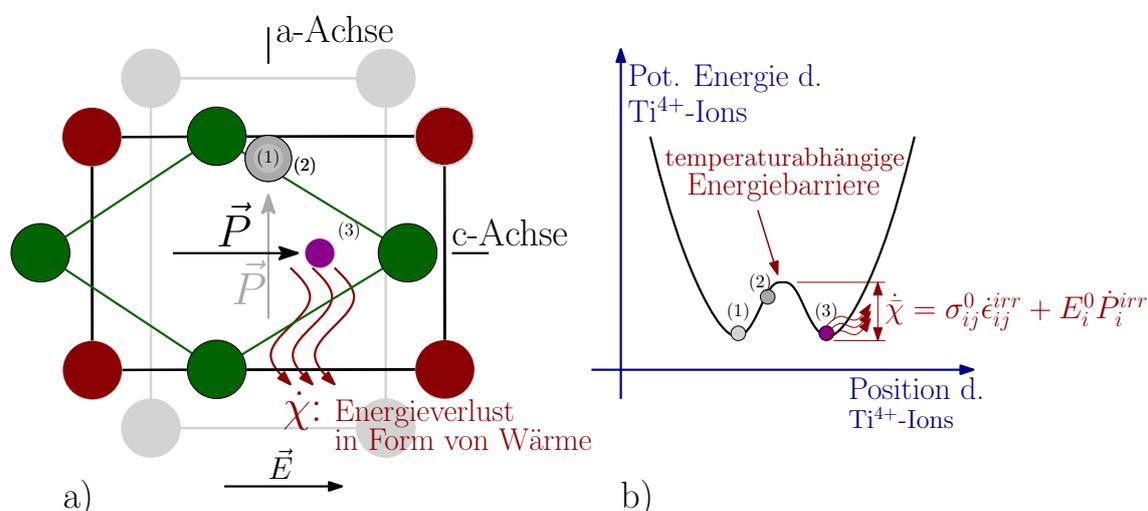


Abb. 4.2 a) Umklappprozess einer tetragonalen Einheitszelle und die daraus folgende spontane Temperaturentwicklung; b) Energiediagramm des zentralen Ions entlang der c-Achse einer tetragonalen Zellstruktur mit Energieabgabe bei Umklappen

eine tetragonale Einheitszelle abgebildet, deren zentrales Ion zunächst im Zustand (1) keiner äußeren Last ausgesetzt ist. Wird ein elektrisches Feld $0 < E < E_c$ wie abgebildet von außen aufgeprägt, wird das zentrale Ion durch das äußere Feld in dessen Richtung verschoben. Um den Ionenaufenthaltsraum weiterhin auszufüllen und das Gitter stabil, d.h. tetragonal, beizubehalten, steigt daher die potentielle Energie des zentralen Ions, s. Zustand (2). Abbildung 4.2 b) zeigt schematisch den Verlauf der inneren Energie des zentralen Ions. Bei Erreichen einer kritischen Belastung $E \geq E_c$ kann das Ion keine weitere Energie zur Aufrechterhaltung der aktuellen Position aufnehmen. In Abbildung 4.2 b) ist dieser Punkt als "temperaturabhängige Energiebarriere" gekennzeichnet. Es ist gleichzeitig die in den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4 beschriebene kritische Energie, die zum Umklappen der Zelle führt. Das zentrale Ion fällt dann in eine andere stabile Lage, in der es weniger Energie benötigt, diese auszufüllen. Abbildung 4.2 a) veranschaulicht, dass sich diese Lage in Richtung des von außen aufgeprägten elektrischen Feldes befindet, s. Zustand (3). Einem ähnlichen Prozess unterliegt der Sauerstoffoktaeder, der bei Überschreiten der Energiebarriere eine dem Ti^{4+} -Ion entgegengesetz-

te neue Gleichgewichtslage einnimmt. Die zur Überwindung der Energiebarriere benötigte und nach dem Zellumklappen nun irreversibel frei werdende Energie geht in Form von Wärme in das Material über. Die in das Material dissipierte Wärmeleistung ist demzufolge gleich der elektro-mechanischen Umklappleistung $\dot{\chi}$, die mit Gleichung (3.84) bereits in Abschnitt 3.3 formuliert wurde.

4.3 Mikrophysikalische konstitutive Modellierung der Ferroelektrika

In diesem Abschnitt wird ein mikromechanisch und physikalisch motiviertes konstitutives Modell zur Beschreibung nichtlinearen ferroelektrischen Stoffverhaltens vorgestellt, welches auf einer Arbeit von HUBER et al. [53] basiert. Ein neuer Aspekt ist die wechselseitige nichtlineare Kopplung von thermischen und elektro-mechanischen Feldern. Da das Modell auf Überlegungen auf Zell- und Kornebene

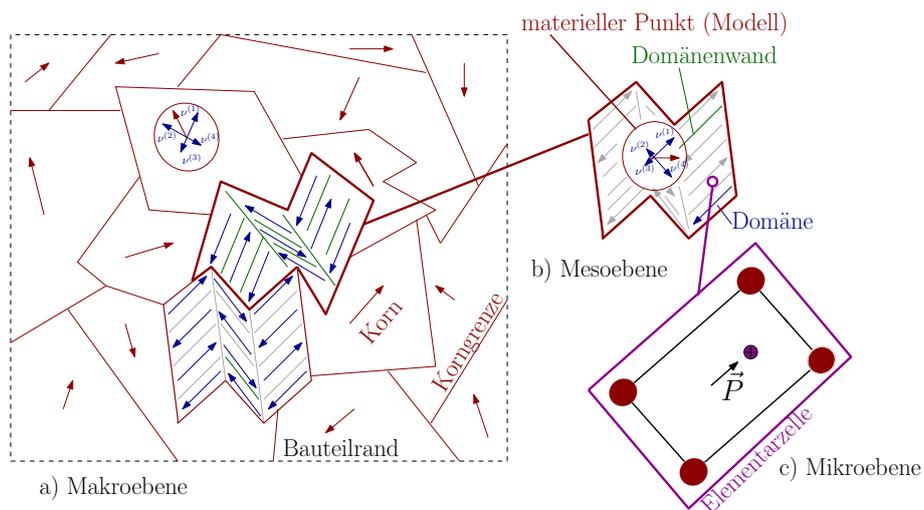


Abb. 4.3 Definition und schematische Darstellung der Skalenbegriffe: a) Makroebene = Bauteil; b) Mesoebene = Korn inklusive seiner Domänen; c) Mikroebene = Elementarzelle

basiert und schließlich auf die Bauteilebene übertragen wird, gibt Abbildung 4.3 eine Übersicht über die Definitionen von Mikro-, Meso- und Makroebene. In Abbildung 4.3 a) ist ein Bauteil (Makroebene), bestehend aus mehreren Körnern, schematisch dargestellt. Abbildung 4.3 b) zeigt ein einzelnes Korn mit seinen Do-

mänen. Diese Ebene wird nachfolgend als Mesoebene bezeichnet. Die einzelnen Domänen sind aus homogen ausgerichteten Elementarzellen aufgebaut und befinden sich auf der Mikroebene. Dem späteren Verständnis wegen sind in Abbildung 4.3 bereits materielle Punkte eingezeichnet, die mit vier möglichen Polarisationsrichtungen ein tetragonal ferroelektrisches Korn in der Ebene repräsentieren. Hierauf wird im folgenden Unterabschnitt zusammen mit Abbildung 4.4 genauer eingegangen.

4.3.1 Mikrophysikalisches Modell für einen polydomänigen Einkristall

In Abschnitt 3.4.1 wurden zur Erweiterung von linearen auf nichtlineare Stoffgesetze mit den Gleichungen (3.142) und (3.143) bereits totale Größen für die Verzerrung und die dielektrische Verschiebung eingeführt, welche sich aus einem linear piezoelektrischen Anteil ("rev") und einem irreversiblen Anteil ("irr") zusammensetzen. Die irreversiblen Größen beschreiben die durch überkritische äußere mechanische oder elektrische Belastungen bedingten Domänenwandverschiebungen ferroischer Materialien. Dieses Verhalten ist abhängig von seiner Belastungsvorgeschichte, wodurch, wie in Kapitel 2 beschrieben, auch nach Entlastung ein remanenter Teil dieser irreversiblen Größen erhalten bleibt. Eine Möglichkeit, eine allmähliche Verschiebung der Domänenwand infolge von Zellumklappen abzubilden, ermöglicht das mikromechanische Modell von HUBER et al. [53]. In diesem wird die in den Abbildungen 2.5 und 2.16 gezeigte Domänenstruktur eines tetragonal ferroelektrischen Korns³² durch einen materiellen Punkt mit in der Ebene vier möglichen Polarisationsrichtungen repräsentiert (s. Abbildung 4.4 b)). Jede Domänenorientierung des Korns ist dabei durch eine interne Variable $\nu^{(N)}$ mit $N = 1, \dots, 4$ gewichtet. Da eine Domäne aus mehreren gleich orientierten Elementarzellen aufgebaut ist, definiert N die in Abbildung 4.1 b) eingeführte Variante der Domänenausrichtung. Eine physikalische Domänenwandverschiebung, hervorgerufen durch Zellumklappen, wird durch eine entsprechende Änderung der Wichtungen abgebildet. Diese müssen in jedem Materialpunkt folgende Bedingun-

³²Üblicherweise ist in der Werkstofftechnik ein Einkristall ein aus vielen einheitlich orientierten Elementarzellen aufgebauter makroskopisch homogener Kristall. Bei Ferroelektrika wäre dies eine Domäne, dennoch spricht man hier beim Korn von einem Einkristall.

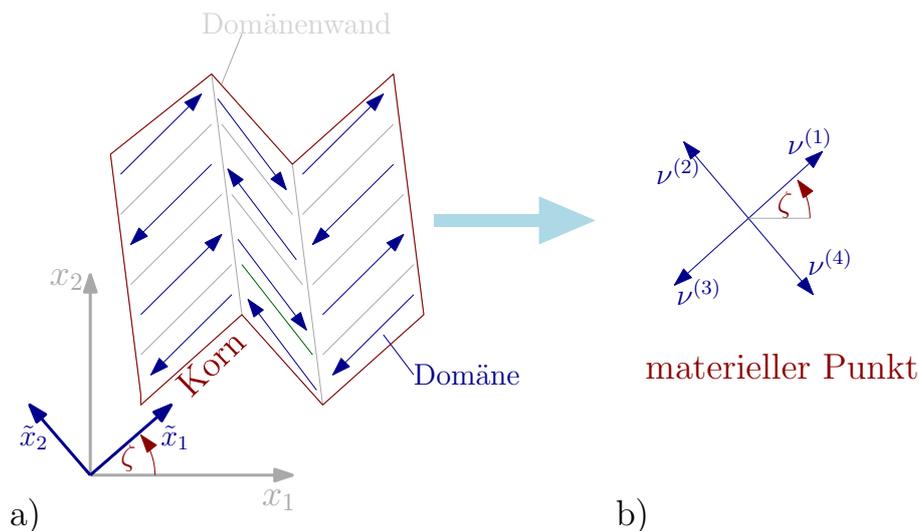


Abb. 4.4 a) Ebene Domänenstruktur eines tetragonal ferroelektrischen Korns mit lokalem Koordinatensystem $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$; b) Übertragung der Domänenstruktur auf einen materiellen Punkt und Einführung interner Variablen $\nu^{(N)}$ zur Wichtung der Volumenanteile [24, 73]

gen erfüllen [24, 37, 53, 73, 74, 76]:

$$0 \leq \nu^{(N)} \leq 1, \quad \sum_{N=1}^4 \nu^{(N)} = 1. \quad (4.12)$$

Beispielsweise wird ein nicht-polarer Zustand eines Korns, wie er in Abbildung 4.4 skizziert ist, durch $\nu^{(N)} = \nu_0 = 0,25$ abgebildet. Ein komplett in \tilde{x}_1 -Richtung gepoltes Material wird durch $\nu^{(1)} = 1, \nu^{(2)} = \nu^{(3)} = \nu^{(4)} = 0$ abgebildet. Gleichung (4.12) definiert folglich eine Volumenerhaltung für die Domänen. Die Einführung innerer Variablen für jedes Korn und ihre Evolution realisiert die Beschreibung der auf mikro- und mesoskopischer Ebene ablaufenden Prozesse des Zellumklappens und der daraus resultierenden Domänenwandbewegungen. Unter Berücksichtigung von den damit einhergehenden Änderungen der Volumenanteile bestimmter Domänenvarianten ergeben sich für die effektiven Materialeigenschaften eines polydomänigen Korns folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= \sum_{N=1}^4 C_{ijkl}^{(N)} \nu^{(N)}, \quad \kappa_{ij} = \sum_{N=1}^4 \kappa_{ij}^{(N)} \nu^{(N)}, \quad \gamma = \sum_{N=1}^4 \gamma^{(N)} \nu^{(N)}, \\ e_{lij} &= \sum_{N=1}^4 e_{lij}^{(N)} \nu^{(N)}, \quad \beta_{ij} = \sum_{N=1}^4 \beta_{ij}^{(N)} \nu^{(N)}, \quad k_i = \sum_{N=1}^4 k_i^{(N)} \nu^{(N)}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Analog ergeben sich die Verzerrung ϵ_{ij} , die dielektrische Verschiebung D_i und die Entropie S :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{N=1}^4 \epsilon_{ij}^{(N)} \nu^{(N)}, \quad D_i = \sum_{N=1}^4 D_i^{(N)} \nu^{(N)}, \quad S = \sum_{N=1}^4 S^{(N)} \nu^{(N)}. \quad (4.14)$$

In Abschnitt 3.3 wurde mit der Einführung von Gleichung (3.84) für die elektromechanische Umklappleistung von einer verallgemeinerten REUSS-Näherung für Umklappprozesse ausgegangen. D.h., dass die mechanischen Spannungen σ_{ij} und das elektrische Feld E_i während des Umklappvorgangs als konstant im ganzen Korn angenommen und daher nicht gemittelt werden. Um das Materialverhal-

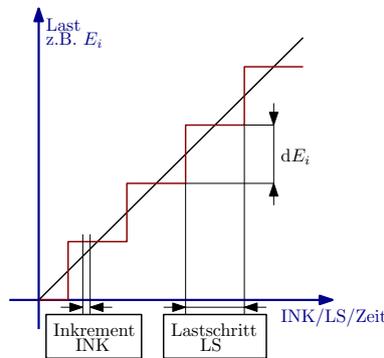


Abb. 4.5 Diskretisierung des Lastverlaufs durch Laststufen und Inkremente

ten unter einer veränderlichen äußeren Last abbilden zu können, wird in Abbildung 4.5 am Beispiel einer von außen aufgeprägten elektrischen Feldstärke daher die Lastkurve in einzelne Lastschritte (LS) unterteilt, die wiederum durch Inkremente (INK) diskretisiert werden. Die allgemeine REUSS-Näherung gilt für jeden inkrementellen Schritt. Im Zuge einer Iteration ermöglichen die Inkremente das Erlangen eines Gleichgewichtszustandes der Domänen im Hinblick auf das nachfolgende Umklappkriterium, bevor es zu einer Lasterhöhung kommt. Ein transienter Prozess wird somit durch eine Abfolge quasistatischer, jeweils stationärer Gleichgewichtszustände abgebildet.

Der Verlauf einer äußeren elektrischen Belastung wird nach Abbildung 4.5 wie folgt umgesetzt:

$$E_i^{LS} = E_i^{LS-1} + dE_i, \quad (4.15)$$

wobei dE_i als Modellparameter zu wählen ist. Die das Zellumklappen und die daraus resultierenden Domänenwandverschiebungen beschreibenden aktuellen irreversiblen Terme aus den Gleichungen (3.142) und (3.143) ergeben sich aus der Summe der irreversiblen Größen des vorherigen Inkrementes ($INK-1$) und einer Änderung:

$$\epsilon_{ij}^{irr(INK)} = \epsilon_{ij}^{irr(INK-1)} + d\epsilon_{ij}^{irr}, \quad (4.16)$$

$$P_i^{irr(INK)} = P_i^{irr(INK-1)} + dP_i^{irr}. \quad (4.17)$$

Diese Änderungen bilden sich aus der Summe der gewichteten Beträge der irreversiblen Größen $\epsilon_{ij}^{sp(N)}$ (Gleichung (4.5)) und $\Delta P_i^{sp(N)}$ (Gleichung (4.10)):

$$d\epsilon_{ij}^{irr} = - \sum_{N=1}^4 \epsilon_{ij}^{sp(N)} d\nu^{(N)}, \quad (4.18)$$

$$dP_i^{irr} = - \sum_{N=1}^4 \Delta P_i^{sp(N)} d\nu^{(N)}. \quad (4.19)$$

Mit $d\nu^{(N)}$ werden in den Gleichungen (4.18) und (4.19) negative Konstanten für die Änderungen der Volumenanteile einer Domäne N eingeführt. Sie berücksichtigt lediglich die spendende Domänenspezies, während die empfangende Spezies in der Summierung unberücksichtigt bleibt. Da die spontanen Größen den größten Einfluss auf das ferroelektrische Materialverhalten haben, ist insbesondere bei diesen die in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 erörterte Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen. Aber auch die reversiblen Größen eines Ferroelektrikums werden durch Temperaturänderungen beeinflusst. Dabei hat sich die Betrachtung von Temperaturen einzelner Domänen während des Umklappprozesses als ungünstig erwiesen, da numerisch bedingtes Umklappen im Zuge der Iteration zu einer nicht-physikalischen Erwärmung führen würden. Anders als bei den elektromechanischen Größen E_i und σ_{ij} wird die Temperaturänderung Θ daher während des kompletten Lastschrittes als konstant angenommen.

Anhand von Abbildung 2.15 b) wurde anschaulich gezeigt, dass die Voraussetzung für ein Umklappen bzw. eine Domänenwandbewegung ein Überwinden einer temperaturabhängigen Energiebarriere bzw. kritischen Energie w_{crit} ist. Ein einfaches, durch HAWANG et al. aufgestelltes und auf der Energie basierendes Kriterium dafür bezieht die für eine Domänenwandverschiebung benötigte dissipative Umklapparbeit $w_{diss}^{(N)}$ auf eine die Energiebarriere beschreibende kritische Energie

$w_{crit}^{(\beta)}$:

$$w_{diss}^{(N)} \geq w_{crit}^{(\beta)}. \quad (4.20)$$

Dabei beschreibt β den Winkel, mit dem die Elementarzelle umklappt. Die Evolutionsgleichung der inneren Variablen $\nu^{(N)}$ wird dann auf dieser Basis folgendermaßen formuliert [9, 73, 74, 134]:

$$\begin{aligned} \dot{\nu}^{(N)} &= -\dot{\nu}_0^{(N)} \mathcal{H} \left(\frac{w_{diss}^{(N)}}{w_{crit}^{(\beta)}} - 1 \right), \quad w_{diss}^{(N)}(\tilde{k}) = \max(w_{diss}^{N \rightarrow k}), \quad k = 1, \dots, 4, \\ \dot{\nu}^{\tilde{k}} &= \dot{\nu}_0^{(N)}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

wobei die HEAVYSIDE-Funktion \mathcal{H} Null für $w_{diss}^{(N)} < w_{crit}^{(\beta)}$ und Eins für $w_{diss}^{(N)} \geq w_{crit}^{(\beta)}$ ist. Der eingeführte Modellparameter $\dot{\nu}_0^{(N)} = \dot{\nu}_0$ stellt ein Maß für die Domänenwandbewegung pro Berechnungsschritt dar und bestimmt damit den während eines Prozessschritts umklappenden Volumenanteil. Der Parameter wird für jede Domänenspezies N gleich gewählt, wobei ein Kompromiss zwischen numerischer Stabilität und Zeiteffizienz gefunden werden muss. Im Zuge der Evolution der internen Variablen geht aus Gleichung (4.21) hervor, dass von allen möglichen Varianten N diejenige Domäne zugunsten der bevorzugten Spezies \tilde{k} umklappt, deren dissipative Umklapparbeit w_{diss} maximal ist. D.h., dass, sollten mehrere Umklappvarianten $\beta = \pm 90^\circ$ oder 180° durch das Umklappkriterium erfüllt sein, die Variante mit der größten dissipativen Arbeit umklappt. Während des Umklappens muss nach Gleichung (4.12) dabei eine Domänenvariante \tilde{k} um denselben Volumenanteil $d\nu^{(N)}$ erhöht werden, um den eine Domänenvariante N verringert wurde. Im Falle eines tetragonalen Kornes sind die Energiebarrieren für die darin vorkommenden Umklappmöglichkeiten folgendermaßen gegeben [66]:

$$w_{crit}^{(\beta)} = \begin{cases} \sqrt{2}P^0 E_c, & N \rightarrow \tilde{k} : \beta = \pm 90^\circ \\ 2P^0 E_c, & N \rightarrow \tilde{k} : \beta = 180^\circ \end{cases}. \quad (4.22)$$

4.3.2 Thermodynamische Überlegungen zur dissipativen Umklapparbeit

Die Ableitung der Potentialdichte $\bar{\Omega}$ aus Gleichung (3.149) nach den inneren Variablen $\nu^{(N)}$ eines jeden Kornes liefert mit $H_i, M_i^{irr} = 0$ die negative thermodynamische Triebkraft, die mit der in der Evolutionsgleichung (Gleichung (4.21)) zu

berücksichtigenden dissipativen Umklapparbeit der entsprechenden Domänenvariante übereinstimmt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \nu^{(N)}} &= \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \epsilon_{ij}^{irr}} \frac{\partial \epsilon_{ij}^{irr}}{\partial \nu^{(N)}} + \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial P_i^{irr}} \frac{\partial P_i^{irr}}{\partial \nu^{(N)}} = -\sigma_{ij} \frac{\partial \epsilon_{ij}^{irr}}{\partial \nu^{(N)}} - E_i \frac{\partial P_i^{irr}}{\partial \nu^{(N)}} \\ &= \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^{sp(N)} + E_i \Delta P_i^{sp(N)} = w_{diss}^{(N)}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Die irreversiblen Größen in Gleichung (4.23) werden aus Linearkombinationen der spontanen Größen, der spontanen Dehnung $\epsilon_{ij}^{sp(N)}$ und der Änderung der spontanen Polarisation $\Delta P_i^{sp(N)}$, entsprechend der Domänenspezies N gebildet (s. Gleichung (4.18) und (4.19)). Zur Berechnung der thermodynamischen Triebkraft in Gleichung (4.23) können sowohl das dort verwendete Potential aus Gleichung (3.149) als auch das Potential aus Gleichung (3.137) in Kombination mit den Gleichungen (3.145) bis (3.148) herangezogen werden, da diese äquivalent sind.

Aus den Gleichungen (3.101) und (4.23) erhält man die Ratenformulierung der Potentialdichte bzw. GIBBSsche Fundamentalgleichung

$$\begin{aligned} \dot{\bar{\Omega}}(\epsilon_{ij}, E_i, \Theta, \dot{\epsilon}_{ij}, \dot{E}_i, \dot{\Theta}, \dot{\nu}^{(N)}) &= \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} - D_i^{rev} \dot{E}_i - \bar{S}^a \dot{\Theta} - \sum_n w_{diss}^{(N)} \dot{\nu}^{(N)} \\ &= \dot{\bar{\Omega}}^{rev}(\dot{\epsilon}_{ij}, \dot{E}_i, \dot{\Theta}) + \Phi(\epsilon_{ij}, E_i, \Theta, \dot{\nu}^{(N)}), \end{aligned} \quad (4.24)$$

wobei die magnetischen Anteile vernachlässigt wurden. In Gleichung (4.24) wurde das spezifische Dissipationspotential

$$\Phi = \dot{w}_{diss} = - \sum_n \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \nu^{(N)}} \dot{\nu}^{(N)} \quad (4.25)$$

eingeführt, welches letztlich die Schließbedingung der thermodynamischen Konsistenz

$$\frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \nu^{(N)}} + \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\nu}^{(N)}} = 0 \quad (4.26)$$

erfüllt. Bei diesen Überlegungen werden alle Materialtensoren innerhalb eines Inkrementes als konstant angenommen. Wird die Energiegleichung (Gleichung (3.94)) unter Berücksichtigung von $\bar{\chi} = w_{diss}$ und unter Vernachlässigung weiterer Wärmequellen ($\dot{q}_v = 0$) in den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$T \dot{S} + \dot{q}_{j,j}^A - \frac{\dot{q}_j^A}{T} T_j \geq 0 \quad (4.27)$$

eingesetzt, wobei mit Hilfe des GAUSSSchen Integralsatzes das Oberflächenintegral der Wärmeleitung über die Oberfläche $-\dot{q}_j^A n_j dA$ in einen volumenbezogenen Wärmestrom $-\dot{q}_{j,j}^A dV$ umgewandelt wurde, erhält man die CLAUSIUS-DUHEM Ungleichung:

$$\dot{w}_{diss} - \frac{\dot{q}_j^A}{T} T_{,j} \geq 0. \quad (4.28)$$

Der Term $-\frac{\dot{q}_j^A}{T} T_{,j}$ ist dabei immer positiv. Gleichung (4.28) wird aufgrund von $w_{crit}^{(\beta)} > 0$ durch das Umklappkriterium (Gleichung (4.20)) immer erfüllt.

5 Schwache Formulierung und Finite-Elemente-Ansatz

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst zwei Möglichkeiten zur Herleitung einer schwachen Formulierung für thermo-magneto-elektro-mechanische Randwertprobleme präsentiert. Anschließend wird daraus ein algebraisches Gleichungssystem für die FEM formuliert.

5.1 Schwache Formulierung eines dissipativen thermo-elektro-magneto-mechanischen Feldproblems

Die Herleitung schwacher Formulierungen von Randwertproblemen dient als Grundlage für die in Abschnitt 5.2 beschriebene Formulierung eines numerischen Diskretisierungsansatzes, welcher zur Lösung der in dieser Arbeit betrachteten anwendungsorientierten Mehrfeldprobleme benötigt wird. Klassisch werden sie nach der Methode der gewichteten Residuen oder nach einem Variationsprinzip abgeleitet. Da für kalorische und elektrodynamische Prinzipien kein klassisches Funktional als Voraussetzung eines Variationsansatzes bekannt ist, wird für die Herleitung der schwachen Form für das in dieser Arbeit betrachtete Mehrfeldproblem gewöhnlich die Methode der gewichteten Residuen verwendet. Grund dafür ist, dass, im Gegensatz zum mechanischen und elektrodynamischen Anteil, im GIBBS-Potential (Gleichung (3.101)) kein Gradient für die Temperatur existiert, welcher für die partielle Integration des Funktionals unabdingbar ist. Aber auch im elektrodynamischen Teil bleibt der Ladungsfluss durch das GIBBS-Potential unberücksichtigt. Im vorliegenden Abschnitt wird daher zunächst die für die weitere numerische Diskretisierung erforderliche schwache Form aus der Methode der gewichteten Residuen hergeleitet, wobei auf einen unphysikalischen Sachverhalt, das Einführen

skalärer Dimensionsfaktoren aufgrund einer Vielfalt unterschiedlicher physikalischer Einheiten bei den mechanischen Gleichgewichtsbedingungen, den Axiomen der Elektrodynamik sowie der Energie- und Ladungsbilanz, aufmerksam gemacht wird. Im Anschluss wird in Abschnitt 5.1.2 eine Alternative in Form eines Variationsansatzes zur Lösung thermomechanisch-elektrodynamischer Feldprobleme eingeführt.

5.1.1 Die Methode der gewichteten Residuen für ein Mehrfeldproblem

Für die Anwendung der Methode der gewichteten Residuen auf ein Mehrfeldproblem werden die starken Formulierungen, d.h. die thermomechanisch-elektrodynamischen Bilanzgleichungen, durch die natürlichen Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ij}n_j &= \tilde{t}_i, \\
 D_i n_i &= -\tilde{\omega}_A^{el}, \\
 \epsilon_{ijk}n_j H_k &= \epsilon_{ijk}n_j \tilde{H}_k, \\
 J_i n_i &= \tilde{J}_i n_i, \\
 \dot{q}_i^A n_i &= -\dot{\tilde{q}}_A
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

ergänzt. Diese schreiben mit \tilde{t}_i , $\tilde{\omega}_A^{el}$, \tilde{H}_i , \tilde{J}_i und $\dot{\tilde{q}}_A$ die Kraftdichte, Ladungsdichte, magnetische Feldstärke, elektrische Stromdichte und die Wärmeflussdichte an den jeweils NEUMANNschen Rändern vor. Werden die virtuelle Verschiebung δu_i , die virtuellen Änderungen des skalaren und vektoriiellen Potentials $\delta\phi^{el}$ und δA_i und die virtuelle Änderung der Temperatur δT als Test- bzw. Wichtungsfunktionen verwendet, folgen mit den Gleichungen (3.36), (3.60), (3.61), (3.64) und (3.94) die separierten schwachen Formen der mechanischen, elektrodynamischen

und kalorischen Felder:

$$\text{Mechanik: } 0 = \int_V (\sigma_{ij,j} + b_i^V - \rho \ddot{u}_i) \delta u_i dV + \int_A (\tilde{t}_i - t_i) \delta u_i dA, \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Elektrodynamik: } 0 = & \int_V [(\epsilon_{ijk} H_{k,j} - \dot{D}_i - J_i^f) \delta A_i - (D_{i,i} - \omega_V) \delta \phi^{el}] dV \\ & - \int_A [\epsilon_{ijk} (\tilde{H}_k - H_k) n_j \delta A_i + (\tilde{\omega}_A^{el} + D_i n_i) \delta \phi^{el}] dA, \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\text{Ladungserhaltung: } 0 = \int_V (J_{i,i}^f + \dot{\omega}_V) \delta \phi^{el} dV + \int_A (\tilde{J}_i - J_i) n_i \delta \phi^{el} dA, \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Kalorik: } 0 = & \int_V (T \dot{S} + q_{i,i}^A - \dot{q}_V - \dot{\chi}) \delta T dV \\ & + \int_A (\dot{q}_A + \dot{q}_i^A n_i) \delta T dA. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Bei Betrachtung der Gleichungen (5.2) bis (5.5) fällt auf, dass die mechanische und elektrodynamische Bilanz der Gleichungen (5.2) und (5.3) mit $[J]$, Gleichung (5.4) für die Ladungserhaltung mit $[J/s]$ und Gleichung (5.5) für den kalorischen Anteil mit $[JK/s]$, unterschiedliche Einheiten aufweisen. Dieser Umstand führt erst dann zu Problemen, wenn eine monolithische Formulierung für das Mehrfeldproblem gesucht ist. Zur Lösung werden dann skalare Dimensionsfaktoren eingeführt [88], die folgende Zusammenhänge untereinander aufweisen:

$$\frac{\Upsilon}{\Xi} = 1 \frac{K}{s}, \quad \frac{\Upsilon}{\Gamma} = 1 \frac{1}{s}, \quad \frac{\Xi}{\Gamma} = 1 \frac{1}{K}. \quad (5.6)$$

Unter Verwendung der Faktoren folgt eine monolithische schwache Formulierung für das gekoppelte Mehrfeldproblem:

$$\begin{aligned} 0 = & \left\{ \int_V [(\sigma_{ij,j} + b_i^V - \rho \ddot{u}_i) \delta u_i + (\epsilon_{ijk} H_{k,j} - \dot{D}_i - J_i^f) \delta A_i - (D_{i,i} - \omega_V) \delta \phi^{el}] dV \right. \\ & \left. + \int_A [(\tilde{t}_i - t_i) \delta u_i + \epsilon_{ijk} (\tilde{H}_k - H_k) n_j \delta A_i + (\tilde{\omega}_A^{el} + D_i n_i) \delta \phi^{el}] dA \right\} \Upsilon \\ & + \left\{ \int_V (J_{i,i}^f + \dot{\omega}_V) \delta \phi^{el} dV + \int_A (\tilde{J}_i - J_i) n_i \delta \phi^{el} dA \right\} \Gamma \\ & + \left\{ \int_V (T \dot{S} + q_{i,i}^A - \dot{q}_V - \dot{\chi}) \delta T dV + \int_A (\dot{q}_A + \dot{q}_i^A n_i) \delta T dA \right\} \Xi. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die Einführung von Υ , Ξ und Γ ist zwar unphysikalisch, allerdings verschwinden die Faktoren in einem Finite-Elemente-Ansatz, welcher in Abschnitt 5.2 folgt.

5.1.2 Thermomechanisch-elektrodynamisches Variationsprinzip

Der vorliegende Abschnitt ist in drei Teile gegliedert. Zunächst werden drei klassische Variationsprinzipie, das Prinzip der virtuellen Arbeit, das Prinzip von JOURDAIN und das HAMILTON-Prinzip, vorgestellt. Anschließend wird die Problematik, die bei Anwendung dieser klassischen Prinzipie auf ein gekoppeltes Mehrfeldproblem entsteht, erläutert. Darauf aufbauend wird anschließend ein angepasstes Variationsprinzip eingeführt.

5.1.2.1 Klassische Variationsprinzipie

Allgemein wird in der Variationsrechnung eine Funktion $y(x)$ gesucht, die ein Funktional $J_F(y(x), \dot{y}(x), x)$ minimiert. Zur Lösung wird eine infinitesimale Variation bzw. virtuelle Änderung $\delta y(x)$ und ihre zugehörige Änderung bzw. erste Variation δJ_F betrachtet, die zwischen gegebenen Randwerten $y(x_1)$ und $y(x_2)$ mit $\delta y(x_1) = 0$ und $\delta y(x_2) = 0$ verschwinden muss [31]. Eines der in der Mechanik am häufigsten verwendeten Variationsprinzipie ist das Prinzip der virtuellen Arbeit, welches im Falle eines konservativen Systems identisch mit dem Prinzip vom Minimum der potentiellen Gesamtenergie ist:

$$\delta J_F = \delta \Pi^{ges} = \delta \Pi^i - \delta W^e = 0. \quad (5.8)$$

Nach diesem verschwindet die Variation des Gesamtpotentials $\delta \Pi^{ges}$, bestehend aus dem inneren Potential $\delta \Pi^i$ und dem Potential der äußeren Kräfte und Arbeiten $\delta \Pi^e = -\delta W^e$. Die Größen können zur Berechnung nicht-mechanischer Probleme angepasst werden.

Eine Alternative zum Prinzip der virtuellen Arbeit ist das Prinzip der virtuellen Leistung bzw. das Prinzip von JOURDAIN [14]

$$\delta \dot{\Pi}^i - \delta P^e = 0, \quad (5.9)$$

bei dem die kinematischen Zwänge an DIRICHLETSchen Rändern grundsätzlich in Form von Geschwindigkeiten, z.B. $\delta \dot{u}_i = 0$ oder $\delta \dot{\phi}^{el} = 0$, zu formulieren sind. Darin werden das innere Potential und die virtuelle Arbeit aus Gleichung (5.8) durch

Leistungen $\delta\dot{\Pi}^i$ und $\delta\dot{W}^e = \delta P^e$ ersetzt. Unabhängig von DIRICHLETSchen Rändern und anders als in Gleichung (5.8) gilt für das Prinzip der virtuellen Leistung immer: $\delta u_i = 0$, $\delta\phi^{el} = 0$, usw. Für holonome Zwänge können die Randbedingungen sowohl als generalisierte Verschiebungen, elektrische Potentiale usw. als auch durch ihre zeitlichen Ableitungen formuliert werden.

Eine kinetische Generalisierung des Feldproblems wird durch das Prinzip von HAMILTON erreicht:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (K - \Pi^i) dt + \int_{t_0}^{t_1} \delta W^e dt = 0. \quad (5.10)$$

Die kinetische Energie K und die innere Energie Π^i bilden zusammen die bekannte LAGRANGE-Funktion $L = K - \Pi^i$. Im weiteren Verlauf wird das LAGRANGESche Funktional L durch \mathcal{L} ersetzt, um die Möglichkeit einer generalisierten Definition zu verdeutlichen. In Gleichung (5.10) erfolgt die Integration im Funktional sowie bei der virtuellen Arbeit im Zeitintervall $[t_0, t_1]$, wobei die ersten Variationen der unabhängigen Variablen δu , $\delta\phi^{el}$ etc. nach dem LAGRANGESchen Einbettungssatz an den zeitlichen Grenzen t_0 und t_1 verschwinden.

5.1.2.2 Problematik mit gekoppelten thermomechanisch-elektrodynamischen Feldern

Am Beispiel der ersten Variation der Freien Energie in der Form

$$\delta\Pi^i = \delta G = \int_V (\sigma_{ij} \delta\epsilon_{ij}^{rev} - D_i^{rev} \delta E_i + H_i \delta B_i^{rev} - \bar{S} \delta T) dV, \quad (5.11)$$

die aus Gleichung (3.101) durch Einführung von Variationen bzw. virtuellen Änderungen und Anwendung einer LEGRENDRE-Transformation auf den magnetischen Anteil folgt, lässt sich die Problematik einer Variationsformulierung für kombinierte mechanische, elektrodynamische und kalorische Feldprobleme zeigen. Der Austausch der unabhängigen magnetischen Größe δH_i durch δB_i^{rev} berücksichtigt die Definition des magnetischen Vektorpotentials in Gleichung (3.65). In Gleichung (5.11) können die Dehnung, das elektrische Feld und die magnetische Induktion mit den Gleichungen (3.22), (3.65) und (3.67) durch den Verschiebungsgradienten ($\delta\epsilon_{ij} \rightarrow \delta u_{i,j}$) und die elektrodynamischen Potentialgradienten ($\delta E_i \rightarrow \delta\phi_{,i}^{el}$, $\delta\dot{A}_i$ und $\delta B_i \rightarrow \delta A_{k,j}$) beschrieben werden. Die Gradienten sind notwendig, da im Rahmen einer Variationsformulierung gewöhnlich eine partielle Integration der

Oberflächenintegrale zur Gewinnung von Volumenintegralen ($dA \rightarrow dV$) vorgenommen wird. Allerdings existiert für die Temperatur T in Gleichung (5.11) kein analoger Gradient ($\delta T \rightarrow \dots$).

Ein weiteres Problem bei kombinierten thermomechanisch-elektrodynamischen Mehrfeldproblemen ist das in Abschnitt 5.1.1 durch Einführung skalarer Dimensionsfaktoren gelöste Problem der unterschiedlichen Dimensionen. Durch den Wärmefluss und den elektrischen Stromfluss sind intrinsisch Zeitraten beteiligt, die in der mechanischen Spannung, der dielektrischen Verschiebung und dem magnetischen Feld nicht vorkommen. Die Anforderungen werden weder durch das Prinzip von HAMILTON, Gleichung (5.10), noch durch das Prinzip von JOURDAIN, Gleichung (5.9), erfüllt und die LAGRANGE-Funktion muss durch Einführung zusätzlicher Gradiententerme modifiziert werden. Zudem benötigen, anders als bei rein mechanischen Feldproblemen, einige Terme innerhalb der erweiterten LAGRANGE-Funktion eine partielle Zeitintegration.

5.1.2.3 Modifiziertes Variationsprinzip - Prinzip von Hamilton-Jourdain

Aufgrund der zuvor beschriebenen Problematiken bei kombinierten thermomechanisch-elektrodynamischen Feldproblemen werden letztlich sowohl die Zeitintegration des Prinzips von HAMILTON als auch eine ratenabhängige Formulierung, wie es das Prinzip von JOURDAIN vorsieht, benötigt. Daher wird ein modifiziertes Variationsprinzip eingeführt, welches wie folgt lautet:

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta \dot{\mathcal{L}} dt + \int_{t_0}^{t_1} \delta P^e dt = 0. \quad (5.12)$$

Gleichung (5.12) stellt eine Kombination aus den beiden zuvor genannten Variationsprinzipien dar und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit daher als Prinzip von HAMILTON-JOURDAIN bezeichnet. Für thermo-elektro-magneto-mechanische Kontinua unter Berücksichtigung freier und gebundener Ladungsflüsse kann die darin enthaltene erste Variation der generalisierten LAGRANGE-Funktion wie folgt aufgestellt werden:

$$\delta \dot{\mathcal{L}} = \delta \dot{L} - \delta C - \frac{\delta H}{T_0} = \delta \dot{K} - \delta \dot{G} - \delta C - \frac{\delta H}{T_0}. \quad (5.13)$$

Für den kalorischen Teil wird in Gleichung (5.13) ein zusätzlicher Term in Form eines Wärmeflusspotentials eingeführt, welches unter Berücksichtigung des FOURIERSchen Wärmeleitgesetzes $\dot{q}_i^A = -\lambda_{ij}\Theta_{,j}$ folgendermaßen definiert ist [97]:

$$H(\Theta_{,j}) = \frac{1}{2} \int_V \lambda_{ij} \Theta_{,i} \Theta_{,j} dV = -\frac{1}{2} \int_V \dot{q}_i^A \Theta_{,i} dV. \quad (5.14)$$

Analog zum elastischen Teil ist hier der Temperaturgradient $\Theta_{,i}$ die unabhängige Variable. λ_{ij} ist der symmetrische Tensor der Wärmeleitfähigkeit. Die erste Variation des Wärmeflusspotentials lautet dann

$$\delta H = \int_V \lambda_{ij} \Theta_{,j} \delta \Theta_{,i} dV = - \int_V \dot{q}_i^A \delta \Theta_{,i} dV. \quad (5.15)$$

Ein Bestandteil der MAXWELL-Gleichungen ist die durch Ladungen hervorgerufene elektrische Stromdichte J_i innerhalb des bilanzierten Gebietes. Diese wird in den bisher aufgestellten Potentialen nicht berücksichtigt, da bei den in dieser Arbeit betrachteten Materialien von perfekten Dielektrika ausgegangen wird und darin keine oder vernachlässigbar wenige freie Ladungen vorkommen und gebundene Ladungen einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Stromdichte haben. Zur Verallgemeinerung von Mehrfeldproblemen wird die LAGRANGE-Funktion in Gleichung (5.13) daher um ein separates Ladungsflusspotential

$$C(E_i) = \frac{1}{2} \int_V \varrho_{ij} E_j E_i dV \quad (5.16)$$

erweitert, welches sich in seiner Struktur an dem des Wärmeflusspotentials orientiert. ϱ_{ij} ist der Tensor der elektrischen Leitfähigkeit bzw. Konduktivität. Zusammen mit dem OHMSchen Gesetz $J_i = \varrho_{ij} E_j$ lautet die erste Variation des Ladungsflusspotentials

$$\delta C(E_i) = \int_V \varrho_{ij} E_j \delta E_i dV = \int_V J_i \delta E_i dV. \quad (5.17)$$

Die erste Variation der von \dot{u}_i und \ddot{u}_i abhängigen kinetischen Leistung lautet wie folgt:

$$\delta \dot{K}(\dot{u}_i, \ddot{u}_i) = \frac{\partial \dot{K}}{\partial \dot{u}_i} \delta \dot{u}_i + \frac{\partial \dot{K}}{\partial \ddot{u}_i} \delta \ddot{u}_i = \int_V \rho \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i dV + \int_V \rho \dot{u}_i \delta \ddot{u}_i dV. \quad (5.18)$$

Als thermodynamisches Potential zur Beschreibung der inneren Prozesse wird die Freie Energie G aus Gleichung (5.11) verwendet. Die 1. Variation der Leistungsformulierung der Freien Energie lautet

$$\delta \dot{G} = \int_V (\sigma_{ij} \delta \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} - D_i^{rev} \delta \dot{E}_i + H_i \delta \dot{B}_i^{rev} - \bar{S} \delta \dot{T}) dV. \quad (5.19)$$

Zusammen mit den Gleichungen (5.15), (5.17) und (5.18) für das Wärmeflusspotential, das Ladungsflusspotential und die kinetische Leistung folgt damit aus Gleichung (5.13) die erste Variation der Leistungsformulierung der generalisierten LAGRANGE-Funktion:

$$\begin{aligned} \delta \dot{\mathcal{L}} = \int_V \left(\rho \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i + \rho \dot{u}_i \delta \ddot{u}_i - \sigma_{ij} \delta \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} + D_i^{rev} \delta \dot{E}_i \right. \\ \left. - H_i \delta \dot{B}_i^{rev} + \bar{S} \delta \dot{T} - J_i \delta E_i + \frac{\dot{q}_i^A}{T_0} \delta \Theta_{,i} \right) dV. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Die virtuelle Gesamtleistung

$$\delta P^e = \delta P_t^e + \delta P_{\omega/H}^e + \delta P_J^e + \delta P_q^e + \delta \Psi \quad (5.21)$$

aller konservativen und dissipativen Beiträge in Gleichung (5.12) setzt sich aus den Leistungen der mechanischen Volumen- und Oberflächenkräfte P_t^e , der elektrischen und magnetischen Volumen- und Oberflächenladungen $P_{\omega/H}^e$, des Ladungsflusses P_J^e , des Wärmeflusses P_q^e und dem alle nicht-konservativen Prozesse berücksichtigenden Dissipationspotential Ψ zusammen. Die Teilbeiträge der konservativen thermo-elektro-magneto-mechanischen Gesamtleistung ergeben sich wie folgt:

$$\begin{aligned} \delta P_t^e &= \int_V b_i^V \delta \dot{u}_i dV + \int_A \tilde{t}_i \delta \dot{u}_i dA, \\ \delta P_{\omega/H}^e &= - \int_V \rho^{el} \delta \dot{\phi}^{el} dV - \int_A ((\tilde{\omega}_A^{el} + P_i^{irr} n_i) \delta \dot{\phi}^{el} + \epsilon_{ijk} \tilde{H}_k \delta \dot{A}_i n_j) dA, \\ \delta P_J^e &= - \int_V \dot{\rho}^{el} \delta \phi^{el} dV - \int_A \tilde{J}_i \delta \phi^{el} n_i dA, \\ \delta P_q^e &= \int_V \frac{\dot{q}_V}{T_0} \delta T dV + \int_A \frac{\dot{q}_A}{T_0} \delta T dA. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Die erste Variation der dissipativen Umklappleristung

$$\delta\Psi = \int_V \frac{\dot{\tilde{\chi}}}{T_0} \delta T dV = \int_V \frac{\Phi}{T_0} \delta T dV \quad (5.23)$$

beinhaltet das in den Gleichungen (4.24) und (4.25) eingeführte spezifische Dissipationspotential Φ und beschreibt mit $\dot{\tilde{\chi}}/T_0$ den irreversiblen Teil der spezifischen Entropierate \dot{S}^i .

Durch Einsetzen der Gleichungen (5.20), (5.21) und (5.22) in das Prinzip von HAMILTON-JOURDAIN (Gleichung (5.12)), wobei $\delta\Theta = \delta T$ gilt, folgt eine monolithische schwache Formulierung des Mehrfeldproblems:

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^{t_1} \left[\int_V \left(\rho \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i + \rho \dot{u}_i \delta \ddot{u}_i - \sigma_{ij} \delta \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} + D_i^{rev} \delta \dot{E}_i - H_i \delta \dot{B}_i^{rev} + \bar{S} \delta \dot{T} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - J_i \delta E_i + \frac{\dot{q}_i^A}{T_0} \delta T_{,i} \right) dV \right. \\ & \quad \left. + \int_V \left(b_i^V \delta \dot{u}_i - \rho^{el} \delta \dot{\phi}^{el} - \dot{\rho}^{el} \delta \phi^{el} + \frac{\dot{q}_V}{T_0} \delta T + \frac{\dot{\tilde{\chi}}}{T_0} \delta T \right) dV \right. \\ & \quad \left. + \int_A \left(\tilde{t}_i \delta \dot{u}_i - (\tilde{\omega}_A^{el} + P_i^{irr} n_i) \delta \dot{\phi}^{el} - \epsilon_{ijk} \tilde{H}_k n_j \delta \dot{A}_i \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \tilde{J}_i n_i \delta \phi^{el} + \frac{\dot{q}_A}{T_0} \delta T \right) dA \right] dt = 0. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Wie im Unterabschnitt 5.1.2.1 festgestellt, gilt bei einem auf den Leistungen beruhenden Variationsprinzip für die erste Variation der Verschiebung $\delta u_i = 0$. Bei einer partiellen Zeitintegration der kinetischen Leistung (Gleichung (5.18)) geht somit $\rho \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i$ in $-\rho \dot{u}_i \delta u_i = 0$ und $\rho \dot{u}_i \delta \ddot{u}_i$ in $-\rho \ddot{u}_i \delta u_i$ über. Da \bar{S}^i bzw. \bar{S} die irreversiblen Prozesse beinhalten und $\delta \dot{\epsilon}_{ij}^{irr}$ und $\delta \dot{M}_i^{irr}$ bzw. $\delta \dot{A}_k^{irr}$ damit keine unabhängigen Größen sind, gilt $\delta \dot{\epsilon}_{ij}^{irr}, \delta \dot{M}_i^{irr} = 0$. Mit den Gleichungen (3.96) und (3.98) folgt daraus für die erste Variation der ratenabhängigen reversiblen Verzerrung $\delta \dot{\epsilon}_{ij}^{rev} = \delta \dot{\epsilon}_{ij}$ und für die erste Variation der ratenabhängigen reversiblen magnetischen Flussdichte $\delta \dot{B}_i^{rev} = \delta \dot{B}_i$. Werden in Gleichung (5.24) zudem die elektro-magnetischen Feldgrößen E_i und B_i mit den Gleichungen (3.65) und (3.67) durch die elektro-magnetischen Potentiale ϕ^{el} und A_i ersetzt und wird durch partielle Zeitintegration $D_i \delta \ddot{A}_i$ in $-\dot{D}_i \delta \dot{A}_i$ und $\bar{S} \delta \dot{T}$ in $-\dot{\bar{S}} \delta T$ überführt, folgt unter Anwendung des GAUSSschen Integralsatzes und unter Berücksichtigung des

CAUCHYSchen Fundamentaltheorems der Mechanik (Gleichung (3.27)) folgende schwache Formulierung eines dissipativen thermomechanisch-elektrodynamischen Feldproblems:

$$\begin{aligned}
0 = & \int_{t_0}^{t_1} \left\{ \int_V \left[(-\rho \ddot{u}_i + \sigma_{ij,j} + b_i^V) \delta \dot{u}_i + (D_{i,i}^{rev} - \rho^{el}) \delta \dot{\phi}^{el} - (J_{i,i} + \dot{\rho}^{el}) \delta \phi^{el} \right. \right. \\
& + \left. \left(-\dot{S} - \frac{\dot{q}_{i,i}^A}{T_0} + \frac{\dot{q}_V}{T_0} + \frac{\dot{\chi}}{T_0} \right) \delta T + (J_k + \dot{D}_k^{rev} - \epsilon_{kji} H_{i,j}) \delta \dot{A}_k \right] dV \\
& + \int_A \left[(\tilde{t}_i - t_i) \delta \dot{u}_i - (\tilde{\omega}_A^{el} + P_i^{irr} n_i + D_i^{rev} n_i) \delta \dot{\phi}^{el} \right. \\
& \left. \left. - \epsilon_{ijk} (\tilde{H}_k - H_k) n_j \delta \dot{A}_i + \frac{1}{T_0} (\tilde{q}_A + \dot{q}_i^A n_i) \delta T - (\tilde{J}_i - J_i) n_i \delta \phi \right] dA \right\} dt.
\end{aligned} \tag{5.25}$$

Mit den Gleichungen (3.58), (3.59) und (3.97) für die elektrische Gesamtladungsdichte, die Gesamtstromdichte und die dielektrische Verschiebung in einem polarisierten Material und unter Berücksichtigung des CAUCHYSchen Fundamentaltheorems der Elektrizität (Gleichung (3.79)), können in Gleichung (5.25) folgende Umformungen vorgenommen werden:

$$D_{i,i}^{rev} - \rho^{el} = D_{i,i} - \omega_V, \tag{5.26}$$

$$J_{i,i} + \dot{\rho}^{el} = J_{i,i}^f + \dot{\omega}_V, \tag{5.27}$$

$$\tilde{\omega}_A^{el} + P_i^{irr} n_i + D_i^{rev} n_i = \tilde{\omega}_A^{el} - \omega_A^{el}, \tag{5.28}$$

$$J_k + \dot{D}_k^{rev} - \epsilon_{kji} H_{i,j} = J_k^f + \dot{D}_k - \epsilon_{kji} H_{i,j}. \tag{5.29}$$

Bei letzterer Umformung entfällt der Term $\frac{1}{\mu_0 \mu^r} \epsilon_{kij} M_{j,i}^{irr}$, welcher für sich aufgrund der in Abschnitt 3.2.4 angestellten Überlegungen, die zu den MAXWELL-Gleichungen führen, zwar ungleich Null ist, im Skalarprodukt mit $\delta \dot{A}_k$ allerdings

verschwinden muss. Aus Gleichung (5.25) folgt somit die schwache Formulierung

$$\begin{aligned}
0 = \int_{t_0}^{t_1} \left\{ \int_V \left[\underbrace{(-\rho\ddot{u}_i + \sigma_{ij,j} + b_i^V)}_{\text{Impulssatz}} \delta\dot{u}_i + \underbrace{(D_{i,i} - \omega_V)}_{\text{GAUSSSches Gesetz}} \delta\dot{\phi}^{el} \right. \right. \\
+ \underbrace{\left(-\dot{S} - \frac{\dot{q}_{i,i}^A}{T_0} + \frac{\dot{q}_V}{T_0} + \frac{\dot{\chi}}{T_0} \right)}_{\text{Energiegleichung}} \delta T + \underbrace{(J_k^f + \dot{D}_k - \epsilon_{kji} H_{i,j})}_{\text{Erweitertes Durchflutungsgesetz}} \delta\dot{A}_k \\
- \underbrace{(J_{i,i}^f + \dot{\omega}_V)}_{\text{Ladungserhaltungsgesetz}} \delta\phi^{el} \Big] dV + \int_A \left[(\tilde{t}_i - t_i) \delta\dot{u}_i - (\tilde{\omega}_A^{el} - \omega_A^{el}) \delta\dot{\phi}^{el} \right. \\
\left. \left. - \epsilon_{ijk} (\tilde{H}_k - H_k) n_j \delta\dot{A}_i + \frac{1}{T_0} (\tilde{q}_A + \dot{q}_i^A n_i) \delta T - (\tilde{J}_i - J_i) n_i \delta\phi \right] dA \right\} dt, \tag{5.30}
\end{aligned}$$

welche nach Anwendung des Fundamentallemmas alle Bilanz- und Feldgleichungen sowie natürlichen Randbedingungen eines thermomechanisch-elektrodynamischen Feldproblems liefert. Dabei ist der mechanische Anteil durch den Impulssatz und der thermische Anteil durch die Energiegleichung repräsentiert. Die elektrodynamischen Anteile sind das Ladungserhaltungsgesetz und zwei der MAXWELLSchen Gleichungen, das GAUSSSche Gesetz und das erweiterte Durchflutungsgesetz. Da die beiden Feldgrößen E_i und B_i durch das skalare Potential ϕ^{el} und den Potentialvektor A_k ersetzt wurden und die hierzu verwendeten Gleichungen (3.65) und (3.67) auf den anderen beiden MAXWELLSchen Gleichungen, dem GAUSSSchen Gesetz für Magnetfelder und dem Induktionsgesetz, beruhen, sind letztere in Gleichung (5.30) intrinsisch erfüllt.

Für die in den Abschnitten 3.3 und 3.4.1 getroffenen Annahmen eines quasistatischen Systems ($\dot{D}_k = 0$, $\ddot{u}_i = 0$) ohne spezifische Volumenkräfte und -ladungen ($b_i = 0$, $\omega_v = 0$), mit Ausnahme der Umklappprozesse ohne thermische Quellterme ($\dot{q}_v = 0$), ohne Stromfluss ($J_k, J_k^f = 0$) und ohne Berücksichtigung magnetischer Felder ($H_i = 0$), lässt sich die schwache Form aus Gleichung (5.30) für das im folgenden Kapitel relevante thermo-elektro-mechanische Mehrfeldproblem folgen-

dermaßen vereinfachen:

$$0 = \int_{t_0}^{t_1} \left\{ \int_V \left[\sigma_{ij,j} \delta \dot{u}_i + D_{i,i} \delta \dot{\phi}^{el} + \left(-\dot{S} - \frac{1}{T_0} \dot{q}_{i,i}^A + \frac{\dot{\chi}}{T_0} \right) \delta T \right] dV \right. \\ \left. + \int_A \left[(\tilde{t}_i - t_i) \delta \dot{u}_i - (\tilde{\omega}_A^{el} - \omega_A^{el}) \delta \dot{\phi}^{el} + \frac{1}{T_0} (\dot{q}_A + \dot{q}_i^A n_i) \delta T \right] dA \right\} dt. \quad (5.31)$$

5.2 Finite-Elemente-Formulierung

Zur Lösung des für den Sonderfall beschriebenen quasistatischen thermo-elektromechanischen Randwertproblems wird ausgehend von Gleichung (5.31) ein algebraisches Gleichungssystem aufgestellt, wobei der Einfachheit halber neben der Voigt-Notation die Matrix-Notation eingeführt wird. Dabei werden (n x m) Reckmatritzen durch eckige Klammern [...] und (m x 1) Spaltenmatritzen durch geschweifte Klammern {...} dargestellt.

Entsprechend ergeben sich folgende Formulierungen für die Material- und Koppungstensoren:

$$C_{ijkl} = C_{pq} = [C], \quad \kappa_{il} = [\kappa], \quad \mu_{il} = [\mu], \\ e_{ikl} = e_{iq} = [e], \quad q_{ikl} = q_{iq} = [e], \quad \beta_{il} = [\beta], \quad g_{li} = [g], \quad k_i = \{k\}, \quad p_i = \{p\} \quad (5.32)$$

und für die unabhängigen und assoziierten Feldvariablen:

$$\sigma_{ij} = [\sigma], \quad \epsilon_{ij} = \{\epsilon\}, \quad E_i = \{E\}, \quad D_i = \{D\}. \quad (5.33)$$

Aufgrund von folgenden Rechenoperationen wurde dabei die (3 x 3)-Matrix³³ der Verzerrung entsprechend der VOIGT-Notation in eine (6 x 1)-Matrix überführt. Die elementbezogenen unabhängigen Feldvariablen {u}, ϕ^{el} und Θ können durch folgende Interpolationen angenähert werden:

$$\{u\}(\{x\}) = \sum_{I=1}^M N_u^{(I)}(\{x\}) \{u\}^{(I)} = [N_u](\{x\}) \{\hat{u}\}, \\ \phi^{el}(\{x\}) = \sum_{I=1}^M N_\phi^{(I)}(\{x\}) \phi^{(I)} = [N_\phi](\{x\}) \{\hat{\phi}\}, \\ \Theta(\{x\}) = \sum_{I=1}^M N_\Theta^{(I)}(\{x\}) \Theta^{(I)} = [N_\Theta](\{x\}) \{\hat{\Theta}\}, \quad (5.34)$$

³³In der dreidimensionalen Betrachtung.

wobei der hochgestellte Index (I) die M Knoten des jeweiligen Elementes nummeriert.

$$[N_u] = \begin{pmatrix} N_u^{(1)} & 0 & 0 & N_u^{(2)} & 0 & 0 & \dots & N_u^{(M)} & 0 & 0 \\ 0 & N_u^{(1)} & 0 & 0 & N_u^{(2)} & 0 & \dots & 0 & N_u^{(M)} & 0 \\ 0 & 0 & N_u^{(1)} & 0 & 0 & N_u^{(2)} & \dots & 0 & 0 & N_u^{(M)} \end{pmatrix}, \quad (5.35)$$

$$[N_\phi] = \begin{pmatrix} N_\phi^{(1)} & N_\phi^{(2)} & \dots & N_\phi^{(M)} \end{pmatrix}, \quad (5.36)$$

$$[N_\Theta] = \begin{pmatrix} N_\Theta^{(1)} & N_\Theta^{(2)} & \dots & N_\Theta^{(M)} \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

sind isoparametrische Formfunktionen, mittels derer die Knotenwerte interpoliert werden.

$$\begin{aligned} \{\hat{u}\} &= \{u_1^{(1)}, u_2^{(1)}, \dots, u_1^{(M)}, u_2^{(M)}\}^T, \\ \{\hat{\phi}\} &= \{\phi^{(1)}, \dots, \phi^{(M)}\}^T, \\ \{\hat{\Theta}\} &= \{\Theta^{(1)}, \dots, \Theta^{(M)}\}^T \end{aligned} \quad (5.38)$$

sind die Freiheitsgrade der Verschiebung, des elektrischen Potentials und der Temperaturänderung an jedem Knoten. Die zeitlichen Ableitungen der interpolierten Variablen ergeben sich folgendermaßen:

$$\{\dot{u}\} = [N_u]\{\dot{\hat{u}}\}, \quad \dot{\phi} = [N_\phi]\{\dot{\hat{\phi}}\}, \quad \dot{\Theta} = [N_\Theta]\{\dot{\hat{\Theta}}\}. \quad (5.39)$$

Sie beschreiben den Zusammenhang zwischen den Knotengeschwindigkeiten und den interpolierten Werten in den Elementen. Über die Gradienten der Ansatzfunktionen

$$[B_u] = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_3} & \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} & 0 & \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 \end{pmatrix} [N_u], \quad [B_\phi] = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} [N_\phi], \quad [B_\Theta] = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} [N_\Theta], \quad (5.40)$$

werden die Beziehungen der Knotenverschiebungen, der elektrischen Knotenpotentiale und der Knotentemperatur mit den Verzerrungen, den elektrischen Feldern und dem Temperaturgradienten innerhalb eines Elementes formuliert:

$$\{\epsilon\} = [B_u]\{\hat{u}\}, \{E\} = -[B_\phi]\{\hat{\phi}\}, \{\Theta'\} = [B_\Theta]\{\hat{\Theta}\}. \quad (5.41)$$

Zusammen mit den mechanischen und elektrischen CAUCHY-Theoremen, Gleichung (3.68) für das elektrostatische Potential, dem GAUSSSchen Integralsatz sowie durch Einsetzen der konstitutiven Gesetze aus den Gleichungen (3.153) bis (3.155), folgt aus Gleichung (5.31) die schwache Formulierung, die für eine numerische Diskretisierung geeignet ist:

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^{t_1} \int_V \left\{ - \left[C_{ijkl}(\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^{irr}) - e_{lij}E_l - \beta_{ij}\Theta \right] \delta \dot{\epsilon}_{ij} \right. \\ & \quad + \left[e_{ikl}(\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^{irr}) + \kappa_{il}E_l + k_i\Theta + P_i^{irr} \right] \delta \dot{E}_i \\ & \quad - \left[\beta_{kl}(\dot{\epsilon}_{kl} - \dot{\epsilon}_{kl}^{irr}) + k_l\dot{E}_l + \gamma\dot{\Theta} \right] \delta T \\ & \quad \left. - \frac{\lambda_{ij}}{T_0}\Theta_{,j}\delta\Theta_{,i} + \frac{\dot{\chi}}{T_0}\delta\Theta \right\} dV dt \\ & \quad + \int_{t_0}^{t_1} \int_A \left\{ \tilde{t}_i\delta\dot{u}_i - \tilde{\omega}_A^{el}\delta\dot{\phi}^{el} + \frac{\dot{q}_A}{T_0}\delta\Theta \right\} dAdt = 0. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Wird die Unabhängigkeit von $\delta\dot{u}$, $\delta\dot{\phi}$ und $\delta\dot{\Theta}$ berücksichtigt, folgt aus dem Fundamentallemma der Variationsrechnung ein algebraisches Gleichungssystem für inkrementelle Knotenverschiebungen $\{\hat{u}\}$, elektrisches Potential $\{\hat{\phi}\}$ und Temperaturänderung $\{\hat{\Theta}\}$ [134]:

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ [D_{\Theta u}] & [D_{\Theta \phi}] & [D_{\Theta \Theta}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\hat{u}\} \\ \{\hat{\phi}\} \\ \{\hat{\Theta}\} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} [K_{uu}] & [K_{u\phi}] & [K_{u\Theta}] \\ [K_{\phi u}] & [K_{\phi\phi}] & [K_{\phi\Theta}] \\ 0 & 0 & [K_{\Theta\Theta}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\hat{u}\} \\ \{\hat{\phi}\} \\ \{\hat{\Theta}\} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \{f_u\} + \{f_u^e\} \\ \{f_\phi\} + \{f_\phi^e\} \\ \{f_\Theta\} + \{f_\Theta^e\} \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (5.43)$$

wobei die Teilmatrizen wie folgt lauten:

$$\begin{aligned}
[K_{uu}] &= \int_V [B_u]^T [C] [B_u] dV, & [K_{\phi u}] &= \int_V [B_\phi]^T [e] [B_u] dV, \\
[K_{u\phi}] &= \int_V [B_u]^T [e]^T [B_\phi] dV, & [K_{\phi\phi}] &= - \int_V [B_\phi]^T [\kappa] [B_\phi] dV, \\
[K_{u\Theta}] &= - \int_V [B_u]^T \{\beta\} [N_\Theta] dV, & [K_{\phi\Theta}] &= \int_V [B_\phi]^T \{k\} [N_\Theta] dV, \\
[K_{\Theta\Theta}] &= \int_V [B_\Theta]^T [\lambda] [B_\Theta] dV, & [D_{\Theta\phi}] &= - \int_V [N_\Theta]^T T_0 \{k\}^T [B_\phi] dV, \\
[D_{\Theta u}] &= \int_V [N_\Theta]^T T_0 \{\beta\}^T [B_u] dV, & [D_{\Theta\Theta}] &= \int_V [N_\Theta]^T T_0 \gamma [N_\Theta] dV, \\
\{f_u^e\} &= \int_A [N_u]^T \{\tilde{t}\} dA, & \{f_\phi^e\} &= - \int_A [N_\phi]^T \tilde{\omega}_A^{el} dA, \\
\{f_\Theta^e\} &= \int_A [N_\Theta]^T \dot{q}_A dA, \\
\{f_u\} &= \int_V [B_u]^T [C] \{\epsilon^{irr}\} dV, & \{f_\phi\} &= \int_V [B_\phi]^T ([e] \{\epsilon^{irr}\} - \{P^{irr}\}) dV, \\
\{f_\Theta\} &= \int_V [N_\Theta]^T \left(([\sigma] + T_0 [\beta]) \frac{\Delta \{\epsilon^{irr}\}}{\Delta t} + \{E\} \frac{\Delta \{P^{irr}\}}{\Delta t} \right) dV.
\end{aligned} \tag{5.44}$$

Der transiente Teil des algebraischen Gleichungssystems (5.43), welcher durch eine Zeitableitung erster Ordnung gebildet wird³⁴, besteht aus der instationären Wärmeleitung $[D_{\Theta\Theta}]$ und der thermo-mechanischen und thermo-elektrischen Kopplungsmatrix $[D_{\Theta u}]$ und $[D_{\Theta\phi}]$. Letztere enthalten die thermischen Spannungskoeffizienten β_{ij} und den pyroelektrischen Kopplungstensor k_i , aufgrund derer $[D_{\Theta u}]$ und $[D_{\Theta\phi}]$ den linear reversiblen Anteil des Einflusses elektro-mechanischer Felder auf die Temperatur repräsentieren. Der nichtlinear irreversible Anteil, welcher aufgrund von Wärmeproduktion durch Dissipation und entsprechender Entropieproduktion während ferroelektrischen Umklappens vorliegt, ist in der Knotenlast $\{f_\Theta\}$ vertreten. Eine wechselseitige Kopplung elektro-mechanischer Felder mit der Temperatur ist daher auch für hinreichend kleine Raten \dot{u} und $\dot{\phi}^{el}$ gegeben, für die der transiente Anteil vernachlässigt werden kann. Eine unilaterale Kopplung von Temperatur und elektro-mechanischen Feldern liegt dann vor, wenn neben dem transienten Anteil auch ein Domänenumklappen vernachlässigt wird. In diesem Fall kann die Temperatur entkoppelt berechnet werden und wird anschließend

³⁴Für eine vollständig dynamische Formulierung von Gleichung (5.43) fehlt die Massenmatrix. Daher sollten mechanische, elektrische und thermische Stoßbelastungen vermieden werden.

zur Ermittlung der elektro-mechanischen Anteile herangezogen.

Wie bei der Herleitung der schwachen Formulierung deutlich geworden ist, ist für die spontane Erwärmung die Leistung und nicht die mit dem Umklappprozess verbundene Arbeit relevant. In $\{f_{\Theta}\}$ wurde daher mit Δt ein Zeitinkrement eingeführt, welches irreversible Dehnungs- und Polarisationsraten einführt. Dieses kann als charakteristische Zeit für ferroelektrische Prozesse auf einer Mesoskala interpretiert werden [134]. Allerdings kann der Parameter derzeit noch nicht zufriedenstellend physikalischen Prozessen zugeordnet werden und sollte daher als Modellparameter interpretiert und aus experimentellen Daten von umklappinduzierten Temperaturänderungen identifiziert werden.

6 Numerische Beispiele

thermo-elektro-mechanischer Feldprobleme

In diesem Kapitel werden einige numerische Beispiele berechnet und teilweise mit experimentellen Ergebnissen verglichen. In Abschnitt 6.1 werden zunächst klassische Randwertprobleme berechnet. Dabei wird das um die Kalorik erweiterte Modell aus Kapitel 4 verwendet. In Anlehnung an die Arbeit von GELLMANN [37] werden zur Behandlung des nichtlinear thermo-ferroelektrischen Stoffverhaltens drei Modellparameter eingeführt. Eine Modifikation mit lediglich zwei Modellparametern wird in Abschnitt 6.1.4 vorgenommen. Anschließend wird in Abschnitt 6.2 eine um die Kalorik erweiterte Berechnung durch die sogenannte kondensierte Methode vorgestellt, welche für rein ferroelektrisches Materialverhalten von LANGE und RICOEUR [73, 74] entwickelt wurde.

6.1 Quasistatische Berechnungen mittels FEM

Die im vorliegenden Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind mittels Finiterelemente-Methode (FEM) berechnet. Dazu wird ein entsprechendes Randwertproblem durch die kommerzielle Software ABAQUS gelöst, indem zunächst ein user-defined-element (UEL), welches das in Kapitel 4 vorgestellte Modell thermo-ferroelektrischen Stoffverhaltens beinhaltet, mit der Programmiersprache FORTRAN erstellt und über die dazu vorgesehene Schnittstelle implementiert wurde.

Wie in Abbildung 6.1 dargestellt, wird für die Diskretisierung des Bauteils ein Vier-Knoten-Element mit jeweils vier Integrationspunkten (IP) gewählt. Jeder Integrationspunkt entspricht einem Korn. Um polykristallines Materialverhalten zu simulieren, sind die das Kornverhalten beschreibenden materiellen Punkte ge-

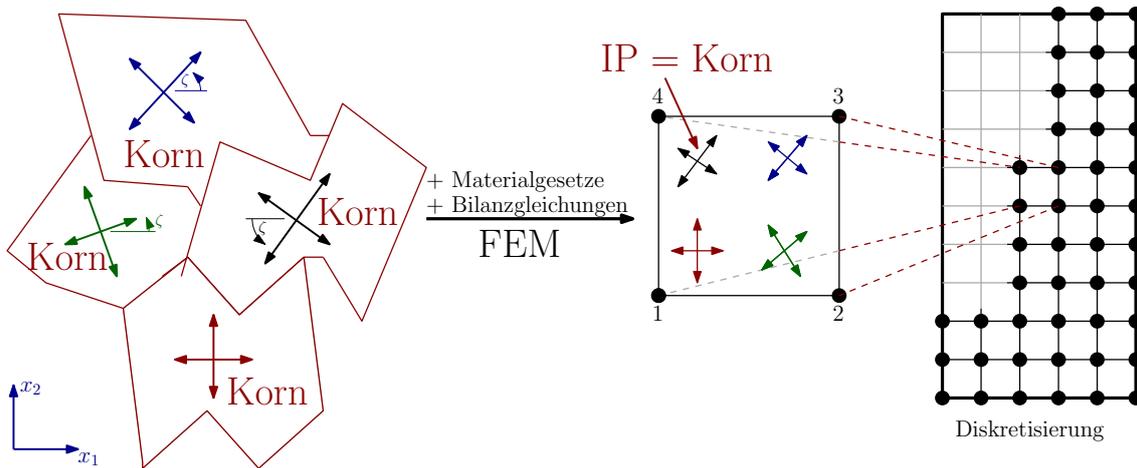


Abb. 6.1 Diskretisierung des Geometriemodells durch Vier-Knoten-Elemente mit jeweils vier Integrationspunkten. Jeder Integrationspunkt repräsentiert dabei ein Korn und beinhaltet die Materialgesetze und Bilanzgleichungen

genüber dem globalen Koordinatensystem (x_1, x_2) zufällig orientiert. Dies wird durch die zufällige Wahl des Winkels ζ (vgl. Abbildung 4.4) erreicht. Innerhalb der Integrationspunkte, in welchen die physikalischen Eigenschaften der materiellen Punkte hinterlegt sind, wird das in Abschnitt 5.2 hergeleitete algebraische Gleichungssystem (Gleichung (5.43)) gelöst, wobei hier im Rahmen des quasistatischen Sonderfalls, die Zeitableitungen, welche u.a. die linearen transienten elasto- und elektrokalendarischen Effekte repräsentieren, vernachlässigt werden ($[D_{\Theta u}] = 0$, $[D_{\Theta \phi}] = 0$ und $[D_{\Theta \Theta}] = 0$). Es wird also davon ausgegangen, dass überwiegend Umklappprozesse für Temperaturänderungen innerhalb des Materials verantwortlich sind. Wie am Ende von Abschnitt 5.2 festgestellt, liegt aufgrund von $\{f_{\Theta}\}$ dennoch eine wechselseitige Kopplung zwischen elektro-mechanischen und kalorischen Feldern vor. Das für diesen Abschnitt implementierte algebraische Gleichungssystem lautet somit folgendermaßen³⁵:

$$\begin{bmatrix} [K_{uu}] & [K_{u\phi}] & [K_{u\Theta}] \\ [K_{\phi u}] & [K_{\phi\phi}] & [K_{\phi\Theta}] \\ 0 & 0 & [K_{\Theta\Theta}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\hat{u}\} \\ \{\hat{\phi}\} \\ \{\hat{\Theta}\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{f_u\} + \{f_u^e\} \\ \{f_{\phi}\} + \{f_{\phi}^e\} \\ \{f_{\Theta}\} + \{f_{\Theta}^e\} \end{bmatrix}. \quad (6.1)$$

Aufgrund nicht berücksichtigter physikalischer Prozesse im Modell wurden für die numerischen Berechnungen zudem drei Modellparameter, λ_1 , λ_2 und λ_3 , einge-

³⁵Die Matrixeintragungen für Gleichung (6.1) können mit Ausnahme der irreversiblen Knotenlasten $\{f_u\}$, $\{f_{\phi}\}$ und $\{f_{\Theta}\}$ den Gleichungen (5.44) entnommen werden.

führt [39, 74], welche die umklappbezogenen Knotenlasten wie folgt modifizieren:

$$\begin{aligned} \{f_u\} &= \lambda_1 \int_V [B_u]^T [C] \{\epsilon^{irr}\} dV, \\ \{f_\phi\} &= \int_V [B_\phi]^T (\lambda_2 [e] \{\epsilon^{irr}\} - \lambda_3 \{P^{irr}\}) dV, \\ \{f_\Theta\} &= \int_V [N_\Theta]^T \left(\lambda_1 ([\sigma] + T_0 [\beta]) \frac{\Delta \{\epsilon^{irr}\}}{\Delta t} + \lambda_3 \{E\} \frac{\Delta \{P^{irr}\}}{\Delta t} \right) dV. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Während das mikrophysikalische Modell ein vollständiges Verschwinden von Domänenvarianten zugunsten anderer Domänenspezies zulässt, ist dies bei realen Werkstoffen nicht möglich. Mit einer Verkleinerung der jeweiligen Domäne nimmt der Anteil der Domänenwandenergie an der Gesamtenergie zu, weshalb für ein weiteres Umklappen höhere Umklappenergien erreicht werden müssen. Der Parameter λ_1 gleicht diese Schwachstelle in der Modellierung aus, indem er die spontane Dehnung reduziert. Die spontane Polarisierung wird durch den Parameter λ_3 reduziert, da entgegen getroffener Annahmen für das Modell auch in Keramiken wie in der Umgebung freie Ladungen existieren, welche die elektrische Polarisierung teilweise kompensieren. Der Parameter λ_2 wird, ebenso wie λ_1 , zur Begrenzung der spontanen Dehnung eingeführt, allerdings beim piezoelektrischen Beitrag, sodass hier beide Effekte eine Rolle spielen. Untersuchungen von GELLMANN [37] und LANGE [73] haben allerdings gezeigt, dass mit einem eher geringen Unterschied von λ_1 und λ_2 gewonnene Ergebnisse am Besten mit experimentellen Daten übereinstimmen. In den Abschnitten 6.1.1, 6.1.2 und 6.1.3 werden für die drei Parameter folgende Werte aus den Arbeiten von GELLMANN und LANGE übernommen: $\lambda_1 = 0,15$, $\lambda_2 = 0,2$ und $\lambda_3 = 0,5$. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Werte großen Einfluss auf die berechneten Ergebnisse haben können, bis hin zu instabilem numerischem Verhalten. In Abschnitt 6.1.4 wird daher eine Möglichkeit zur Verbesserung des Modells vorgestellt, indem die Parameter λ_1 und λ_2 eingespart werden, was zu numerisch stabileren Berechnungen führt.

6.1.1 Polykristalliner Körper unter elektrischem Wechselfeld

In diesem Beispiel werden experimentelle Ergebnisse [17] mit durch das thermoferroelektrische UEL simulierten Ergebnissen verglichen. Im Experiment wurde eine bipolare sinusförmige Belastung mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von $1,2E_c$ auf eine polykristalline PZT-5-Probe mit den Ma-

ßen 12 mm x 6 mm x 6 mm aufgeprägt. Bevor Temperaturänderungen gemessen wurden, wurde die Probe entlang ihrer 12 mm Kante mit $\bar{E} = 2E_c$ gepolt. Abbildung 6.2 zeigt die durch das Experiment ermittelten Temperaturänderungen

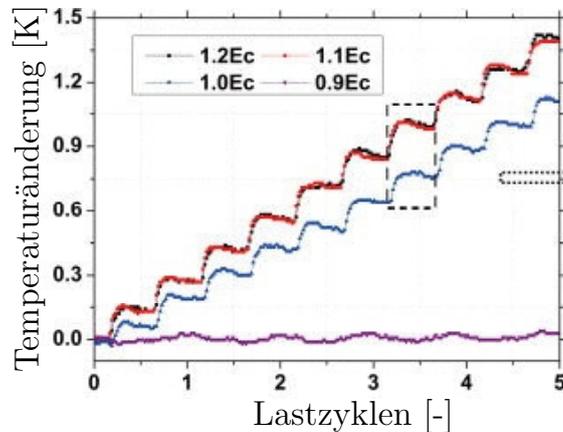


Abb. 6.2 Temperaturverläufe aufgrund unterschiedlicher Lastamplituden ($0,9E_c$, $1E_c$, $1,1E_c$ und $1,2E_c$) eines elektrischen Wechselfeldes (1Hz). Unterhalb von E_c (lila Kurve) wird keine signifikante Änderung der Temperatur gemessen. Bei Erreichen von E_c (blaue Kurve) wird Wärme erzeugt, ab $1,1E_c$ (schwarze und rote Kurve) bleibt der Temperaturanstieg nahezu unverändert (entnommen aus CHEN et al. [17])

aufgetragen über den Lastzyklen. Unterhalb von E_c sind kaum Temperaturänderungen zu erkennen, während oberhalb von E_c aufgrund der wiederholten Umkehrung der Polarisation pro Lastzyklus zwei deutliche Temperatursprünge beobachtet werden können. Dabei scheint es für den Betrag des Temperatursprungs keine Rolle zu spielen, wie hoch die Amplitude gewählt wird, solange sie über E_c liegt. Abbildung 6.3 a) zeigt das für die Simulation gewählte zweidimensionale Randwertproblem einer Scheibe mit den Maßen 12 mm x 6 mm. Das Modell wird durch 800 Finite Elemente diskretisiert, wodurch im Rahmen des Modellierungsansatzes (vgl. Abbildung 6.1) 3200 Körner aufgrund statistisch verteilter Orientierungen polykristallines Verhalten abbilden. Für die Berechnungen werden die Materialwerte für PZT-5 verwendet, die im Anhang aufgeführt sind. An der Unterkante ist die Probe mechanisch gelagert. Abbildung 6.3 b) zeigt den auf die Koerzitivfeldstärke E_c bezogenen Verlauf des aufgeprägten elektrischen Feldes $\bar{E} = -\bar{\phi}/L$. Wie im Experiment wird die Probe vor Beginn der Temperaturaufzeichnung mit $|\bar{E}| = 2E_c$ in x_2 -Richtung gepolt (rot gepunktete Linie in Abbildung 6.3 b)).

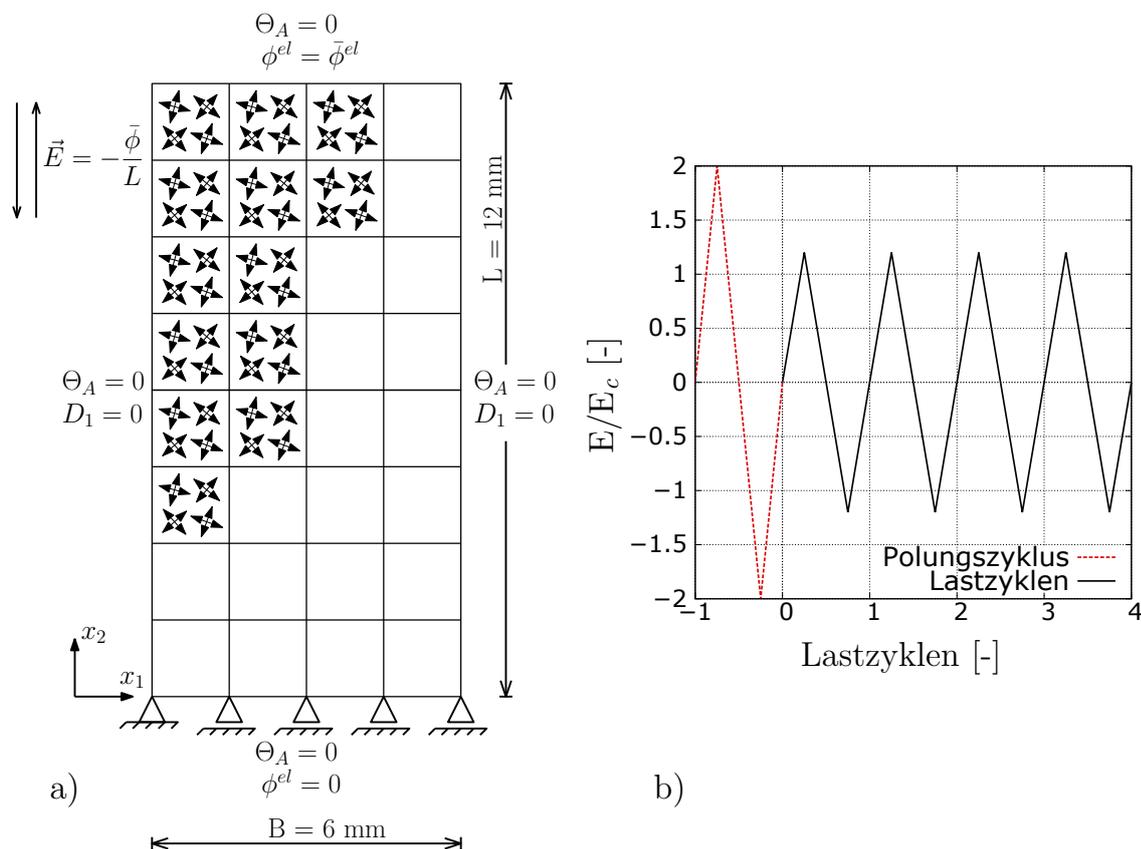


Abb. 6.3 a) Ebenes Randwertproblem für die numerische Berechnung. Die Kreuze mit Pfeilen repräsentieren schematisch die Orientierungen tetrago-
naler Domänenvarianten eines Kornes; b) Aufgeprägtes äußeres elektri-
sches Feld bezogen auf die Koerzitivfeldstärke E_c

Die quasistationäre Berechnung³⁶ erfordert die Angabe einer konstanten Temperatur an den Rändern, was die Berechnung einer fortlaufenden Erwärmung wie im Experiment nicht unmittelbar ermöglicht. Grundsätzlich können in der Simulation nicht an allen Kanten des Modells adiabate bzw. NEUMANNsche Randbedingungen vorgeschrieben werden. Für die Berechnung werden konstante relative Temperaturänderungen $\Theta_A = 0$ K an allen Rändern vorgeschrieben. Um trotz konstanter Temperaturvorgabe die Oberflächenerwärmung im Experiment ermitteln zu können, wird eine Temperaturdifferenz $\Theta_A - \Theta_\infty$ berechnet, wobei Θ_A der Oberflächenwert des Modells und Θ_∞ der Wert außerhalb der thermischen Grenzschicht ist. Wenngleich somit die Umgebungstemperatur Θ_∞ als Unbekannte vorliegt, besteht der Grundgedanke darin, dass die Erwärmung als relative Größe zur Umgebung interpretiert werden kann. Hierfür muss ein geeigneter Wärmeübergangskoeffizient h eingeführt werden, welcher den berechneten Wärmefluss

³⁶Der Begriff Quasistationarität wird in Abschnitt 4.3.1 erläutert.

über die Oberfläche \dot{q}_A , der über die längere Probenseite gemittelt wurde, und die effektive Oberflächenerwärmung $\Theta_A - \Theta_\infty$ in Beziehung setzt:

$$h = \frac{\dot{q}_A(\Delta t)}{\Theta_A - \Theta_\infty}. \quad (6.3)$$

Der Nenner ist mit $\Theta_A - \Theta_\infty = 0,14 \text{ K}$ pro halben Lastzyklus durch das Experiment vorgegeben (vgl. Abbildung 6.2). Nach Gleichungen (6.1) und (6.2) nimmt der eingeführte Zeitskalenparameter Δt einen entscheidenden Einfluss auf den Wärmefluss \dot{q}_A . Abbildung 6.4 a) zeigt den Einfluss von Δt auf den berechneten Wärmeübergangskoeffizienten h . Der Verlauf von h folgt einer $1/\Delta t^2$ -Funktion. Anhand eines typischen Wertes für Wärmeübergangskoeffizienten bei freier Konvektion an vertikalen Wänden, welcher etwa $5 \text{ W/m}^2\text{K}$ beträgt, kann mit Hilfe von Abbildung 6.4 a) für den Zeitskalenparameter ein ungefährender Wert von $\Delta t \approx 0,05 \text{ s}$ ermittelt werden. Einmal kalibriert, wird dieser von nun an für sämtliche Berechnungen verwendet.

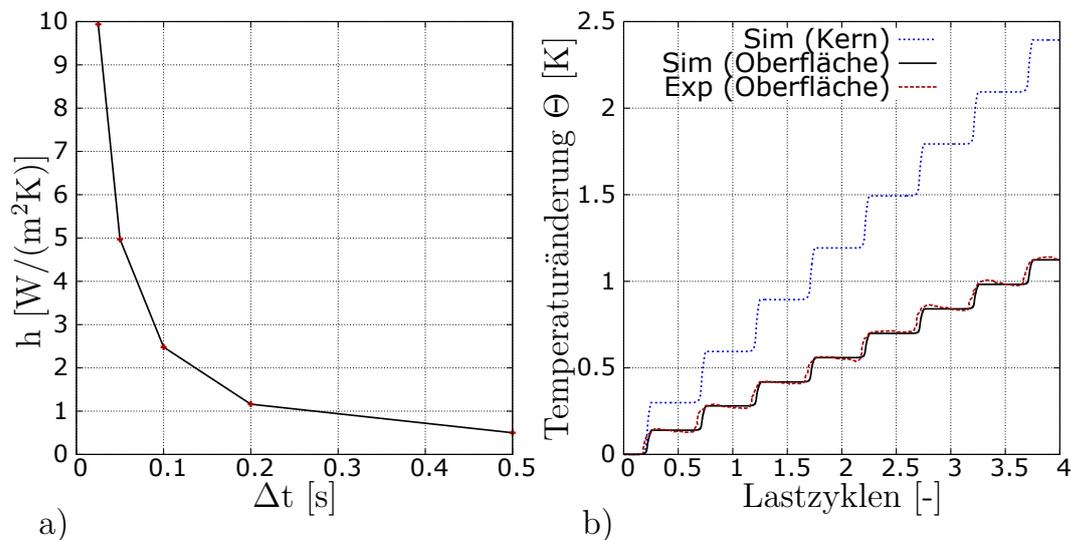


Abb. 6.4 a) Wärmeübergangskoeffizient h in Abhängigkeit des Zeitskalenparameters Δt ; b) Vergleich experimentell (Exp) [17] und numerisch ermittelter (Sim) Temperaturänderungsverläufe über elektrischen Lastzyklen

In Abbildung 6.4 b) wird durch die schwarz durchgezogene Linie $\Theta_A - \Theta_\infty$ mit $h = 5 \text{ W/m}^2$ und $\Delta t = 0,05 \text{ s}$ repräsentiert. Die berechnete Kerntemperatur der

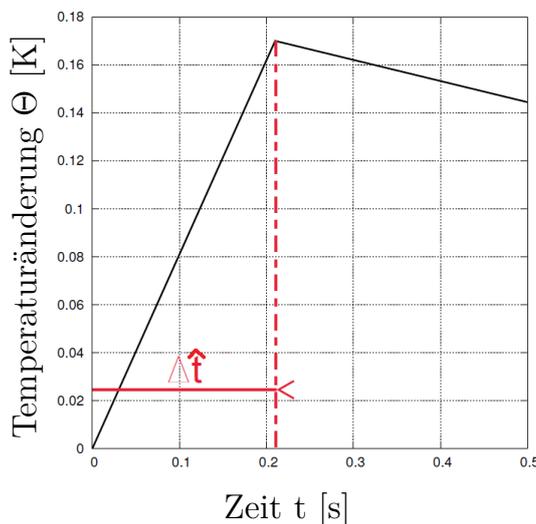


Abb. 6.5 Experimentell ermittelte Zeitspanne $\Delta\tilde{t}$ der Temperaturänderung pro viertel Lastzyklus [17]

Probe wird durch die blau gepunktete Linie abgebildet. Da die durch Umklappprozesse erzeugte Wärme über die Oberfläche abgeführt wird, steigt die Kerntemperatur schneller als die Oberflächentemperatur. Zum Vergleich der simulierten Ergebnisse ist der experimentell ermittelte Verlauf der Temperaturänderung an der Oberfläche rot gepunktet eingetragen.

Abbildung 6.5 wurde dem Experiment [17] entnommen. Sie zeigt eine Abschätzung der Zeit, in welcher die Temperaturänderung aufgrund einer Umkehr der Polung stattfindet³⁷. Mit $\Delta t = 0,05\text{ s}$ für realistische Ergebnisse in Abbildung 6.4 a) und b) hat der für die Simulation verwendete Wert eine ähnliche Größenordnung wie der experimentell bestimmte Wert $\Delta\tilde{t} = 0,2\text{ s}$. Da aufgrund des quasi-stationären UEL die kalorischen Dämpfungsterme unberücksichtigt bleiben, findet eine sprunghafte Temperaturänderung in den Berechnungen statt. Dies müsste zu $\Delta t > \Delta\tilde{t}$ führen. Auf der anderen Seite finden Zellumklappen und Domänenwandbewegung innerhalb eines viertel Lastzyklus statt, wobei der größte Teil dieser Prozesse vermutlich weniger Zeit in Anspruch nimmt. Zudem werden in einer realen Probe nicht alle Schaltvorgänge in Wärme umgewandelt, welche umgekehrt proportional zum Zeitskalenparameter ist [134]. Letztlich scheint $\Delta t < \Delta\tilde{t}$ vernünftig.

³⁷Anders als Abbildung 6.5 vermuten lassen könnte, zeigt der Wert nicht die Umkehrzeit der Polarisation an. Durch die Dämpfungsterme in der Energiegleichung verlangsamt sich die makroskopisch messbare Temperaturänderung des Materials, sofern diese berücksichtigt werden.

6.1.2 Temperaturabhängigkeit ferroelektrischer Materialeigenschaften

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss der temperaturabhängigen Stoffgrößen auf das ferroelektrische Materialverhalten vernachlässigt. Das war bedenkenlos möglich, da ausgehend von der Raumtemperatur lediglich vier Lastzyklen berechnet wurden und die daraus resultierende Temperaturänderung von einigen Kelvin nur wenig Einfluss auf ferroelektrische Materialeigenschaften hat. Kommt es zu größeren Temperaturänderungen oder gibt es größere Unterschiede in der Umgebungstemperatur, kann sich das Materialverhalten in Abhängigkeit der Temperatur stark verändern. In Abschnitt 3.4.2 wurden beispielhaft die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung P_0 und der Koerzitivfeldstärke E_c für PZT-5A und der Gitterkonstanten a und c für PZT 20/80 sowie deren Einfluss auf die Polarisationshysterese präsentiert. Da kein vollständiger Datensatz temperaturabhängiger Stoffgrößen für ein und dasselbe ferroelektrische Material vorliegt, wurden die Stoffgrößen $\epsilon_D(T)$, $P_0(T)$ und $E_c(T)$ im Modell für die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse nach Gleichung (3.157) implementiert. Die Materialkoeffizienten C_{ijkl} , e_{lij} , κ_{ij} , λ_{ij} , β_{ij} und k_i bleiben hingegen konstant und werden aus Abschnitt 6.1.1 übernommen. Des Weiteren wird für den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen das in Abbildung 6.3 a) gezeigte Randwertproblem verwendet. Die Probe wird entlang ihrer 12 mm Kante mit $|\bar{E}| = 2E_c$ gepolt, bevor die Änderung der Kerntemperatur aufgrund eines elektrischen Wechselfeldes mit einer Amplitude von $1,2E_c$ berechnet wird (s. Abbildung 6.3 b)). Das Berechnungsmodell ist weiterhin quasistatisch (s. Abschnitt 6.1.1), weshalb u.a. die Wärmekapazität und die Wärmeleitung vernachlässigt bleiben.

In den Abbildungen 6.6 a) und 6.6 b) wird der Einfluss von $\epsilon_D(T)$, $P_0(T)$ und $E_c(T)$ auf die umklappbedingte Erwärmung und die dielektrische Hysterese der Probe gezeigt. Verglichen werden berechnete Temperaturverläufe im Probenkern bei einer Anfangstemperatur von 25°C und 250°C. Die Verringerung der Erwärmung mit zunehmender Umgebungstemperatur, wie sie in Abbildung 6.6 a) zu beobachten ist, hängt mit dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Verlust ferroelektrischen Materialverhaltens bei zunehmenden Temperaturen zusammen. Besonderen Einfluss nehmen dabei die Abschwächung der spontanen Dehnung und der spontanen Polarisierung bei zunehmender Temperatur. Abbildung 6.6 b) vergleicht zwei für unterschiedliche Ausgangstemperaturen berechnete Verläufe der

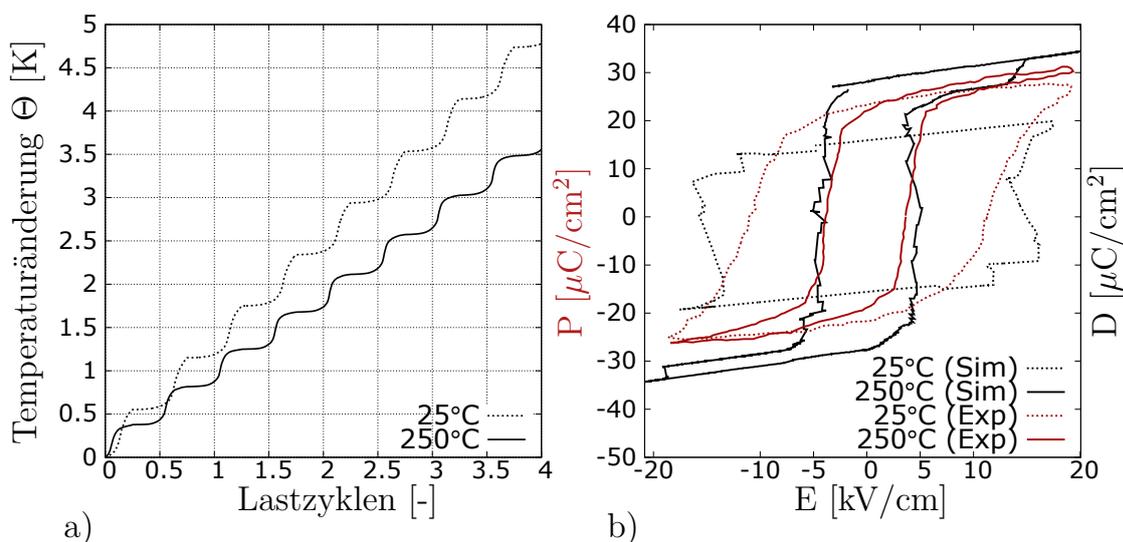


Abb. 6.6 a) Erwärmung Θ aufgrund eines elektrischen Wechselfeldes für zwei Umgebungstemperaturen; b) Vergleich experimentell (EXP) ermittelter [51] und berechneter (SIM) Hysteresen für zwei Umgebungstemperaturen

dielektrischen Hysterese mit experimentellen Werten für die spontane Polarisierung von PZT-5A. Wie im Experiment verengen sich aufgrund der temperaturinduzierten Änderung der Koerzitivfeldstärke E_c die berechneten Hysteresen bei höheren Temperaturen. Die Höhe der simulierten Hysterese bei 25°C ist deutlich geringer als bei 250°C. Der Unterschied kann anhand des Verlaufs der spontanen Polarisierung erklärt werden, welche bei 250°C größer als bei 25°C ist. Im Experiment hingegen gibt es keinen derart deutlichen Unterschied in der Höhe. Allerdings wurden in der Simulation weitere Einflussgrößen, wie beispielsweise die Frequenzabhängigkeit einiger Materialparameter, nicht berücksichtigt.

6.1.3 Temperaturentwicklung an Rissspitzen

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die irreversiblen Prozesse, wie die spontane Verzerrung und die spontane Polarisierung, in ferroischen Materialien zu einer relevanten Eigenerwärmung der Bauteile führen können. Aufgrund der geringen Bruchzähigkeit industriell verwendeter piezoelektrischer und ferroelektrischer Werkstoffe sind neben der Veränderung ferroischer Eigenschaften durch Temperaturänderungen u.a. auch die Zuverlässigkeit und Lebensdauer von großem Interesse. Daher befassen sich wissenschaftliche Arbeiten häufig auch mit dem Umklappverhalten an Rissspitzen [38, 63, 117, 138]. Der Einfluss von Temperaturän-

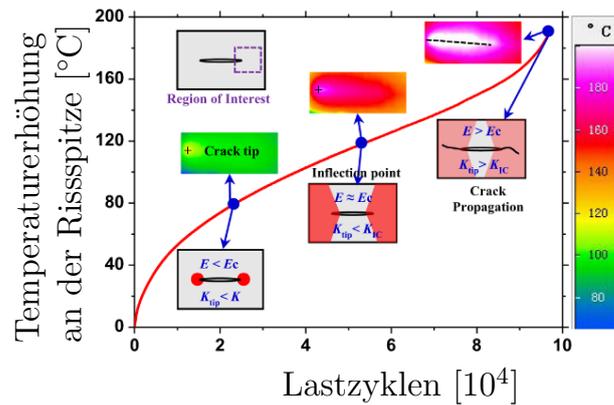


Abb. 6.7 Experimentelles Ergebnis für den Temperaturanstieg an der Rissspitze und die resultierende Rissinstabilität bei zyklischer elektrischer Belastung mit $f = 1$ kHz und $E = 0,75E_{c0}$ (entnommen aus [18])

derungen an Rissspitzen auf das Schädigungsverhalten von ferroischen Materialien gewinnt dabei zunehmend an Bedeutung [22, 81, 136]. Experimente zeigen, dass elektrische Wechselfelder mit hohen Frequenzen oder hohen Amplituden auch unterhalb von E_c zu einer signifikanten Temperaturänderung an Rissspitzen führen können³⁸.

In Abbildung 6.7 ist die experimentell ermittelte Temperaturänderung an einer Rissspitze über die aufgeprägten Lastzyklen abgebildet [18]. Im Experiment wurde das sinusförmige bipolare elektrische Wechselfeld mit einer Frequenz von 1 kHz und einer Amplitude von $0,75E_{c0}$ auf eine polykristalline PZT-5-Probe mit den Maßen 20 mm x 12 mm x 3 mm aufgebracht. $E_{c0} = 0,8$ kV/mm ist hierbei die Koerzitivfeldstärke bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Temperatur von $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Zur Messung der Oberflächentemperatur wurde eine Infrarot-Wärmebildkamera mit einer thermischen Auflösung von 25 mK, einer räumlichen Auflösung von 0,03 mm und einer Abtastfrequenz von 50 Hz verwendet. Vor Beginn der Messung wurde die Probe zunächst entlang der 12 mm-Kante gepolt. Anschließend wurde mittels Ultraschallimpulstechnik ein 3 mm langer zentrierter Riss, welcher eher einen schmalen Schlitz darstellt, eingebracht. Trotz unterkritischer Lastamplitude zeigt Abbildung 6.7 eine starke Temperaturerhöhung an der Rissspitze, die zusammen mit der einhergehenden Schädigung in drei Phasen eingeteilt werden kann. Die erste Phase endet mit dem Wendepunkt ($< 5 \cdot 10^4$ Lastzyklen). Bis dahin verhält sich der Riss stationär und die Erwärmung erfolgt

³⁸An dieser Stelle ist die elektrische Feldstärke weit vom Riss gemeint, also die homogene Feldstärke. An der Rissspitze gilt stets $E > E_c$.

fast ausschließlich in einer kleinen Prozesszone an der Rissspitze. Diese Phase stellt für einen Vergleich mit Berechnungen die interessante Phase der Temperaturentwicklung dar. Wenngleich E/E_c konstant bleibt, verändert sich bei zunehmender Erwärmung das Verhältnis $E/E_c(T)$, sodass in der 2. Phase, die sich in Abbildung 6.7 zwischen Wendepunkt und Rissausbreitung ($5 \cdot 10^4 - 9,5 \cdot 10^4$ Lastzyklen) befindet, $E > E_c$ vorliegt und somit Umklappen und Erwärmung auch fernab der Rissspitzen stattfinden. Die nach ca. $9,5 \cdot 10^4$ Lastzyklen beginnende Rissausbreitung ist die 3. Phase in Abbildung 6.7.

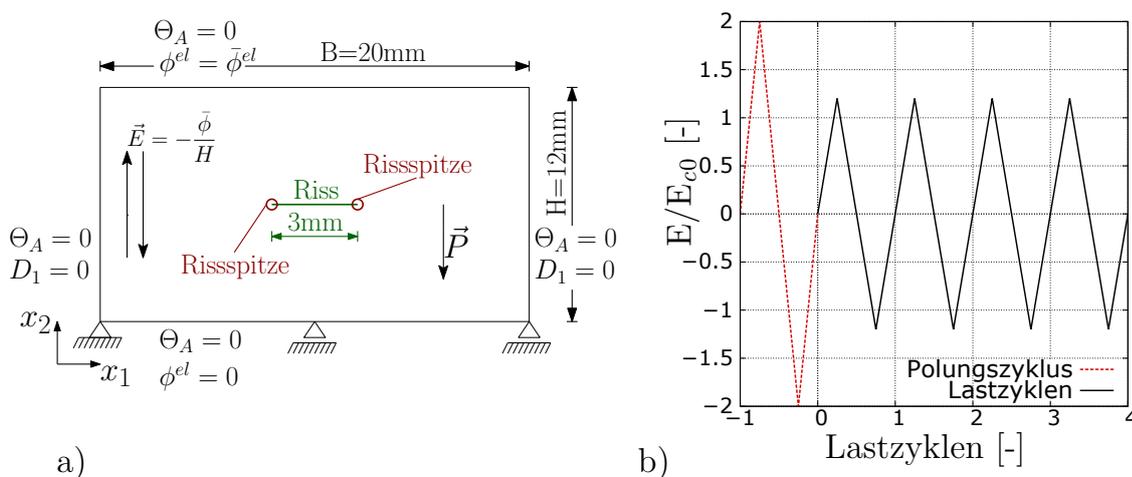


Abb. 6.8 a) Ebenes Randwertproblem für die numerische Simulation einer Probe mit zentriertem Riss; b) Aufgeprägte elektrische Feldstärke bezogen auf die Koerzitivfeldstärke E_{c0}

Das der Simulation zugrunde liegende zweidimensionale Randwertproblem ist in Abbildung 6.8 a) dargestellt. Die Probe mit den Maßen 20 mm x 12 mm besteht aus 1808 finiten Elementen mit jeweils vier Integrationspunkten, die insgesamt 7232 statistisch orientierte Körner repräsentieren. Der 3 mm lange Riss befindet sich in der Mitte der Probe und verläuft in Richtung der 20 mm-Kante. Unter Berücksichtigung des schlitzartigen Charakters des experimentellen Risses wird angenommen, dass die Rissflächen elektrisch undurchlässig, d.h. $D_2 = 0$, sind. Da die thermische Randbedingung ohnehin nur einen minimalen Einfluss auf die Rissspitzenenerwärmung haben sollte, werden für den Riss adiabate Randbedingungen angenommen. Die untere Kante der Probe ist mechanisch gelagert. An den Rändern werden mit $\Theta_A = 0$ K konstante Temperaturen vorgegeben. Abbildung 6.8 b)

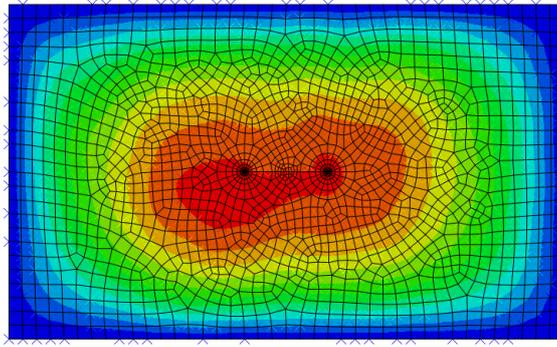


Abb. 6.9 Temperaturprofil einer Probe mit zwei Rissspitzen nach vier Lastzyklen

zeigt den Verlauf des auf die Koerzitivfeldstärke E_{c0} bezogenen elektrischen Feldes \bar{E} , welches in x_2 -Richtung und damit senkrecht zum Riss auf die Probe aufgeprägt wird. Nach einer anfänglichen Polung mit $2E_{c0}$ (rot gepunktete Linie in Abbildung 6.8 b)), beginnt die Berechnung der Temperaturänderung. Die Probe wird mit einem elektrischen Wechselfeld der Amplitude $0,75E_{c0}$ belastet. Wie in den Abschnitten zuvor wird für die Berechnung das in den Gleichungen (6.1) und (6.2) hergeleitete algebraische Gleichungssystem verwendet. Die Simulation ist demnach weiterhin quasistatisch. Die Terme, welche u.a. die linearen transienten elasto- und elektrokalischen Effekte berücksichtigen, werden vernachlässigt. Es wird also davon ausgegangen, dass auch an den Rissspitzen die Temperaturänderungen hauptsächlich aufgrund von Umklappprozessen stattfinden. Dies gilt umso mehr, da der Riss stationär ist und somit dissipative Prozesse aufgrund von Risswachstum ausgeschlossen sind. Für die Berechnungen werden die Materialparameter C_{ijkl} , e_{lij} , κ_{ij} , λ_{ij} , β_{ij} und k_i sowie ϵ_D , P_0 und $E_{c0} = E_c$ aus Abschnitt 6.1.1 übernommen. Die in Abschnitt 6.1.2 verwendeten temperaturabhängigen Parameter $\epsilon_D(T)$, $P_0(T)$ und $E_c(T)$ stammen von PZT-5A und PZT 20/80, da die von PZT-5 nicht zur Verfügung standen. Es ist nicht bekannt, wie sich ihre Verläufe von denen von PZT-5 unterscheiden, weshalb sie an dieser Stelle nicht verwendet werden.

Abbildung 6.9 zeigt die Temperaturverteilung nach vier Lastzyklen. Aufgrund der Singularitäten an den Rissspitzen wird trotz unterkritischer elektrischer Last eine Temperaturänderung berechnet. Dabei weist das Temperaturprofil starke Ähnlichkeit zu berechneten Domänenumklappzonen für negative elektrische Felder in [71] und [117] auf. Dies zeigt, dass Umklappprozesse und Temperaturentwicklung in unmittelbarer Verbindung zueinander stehen. Die Temperatur an der linken Rissspitze ist in Abbildung 6.10 a) dargestellt. Dazu wurden die berechneten Tem-

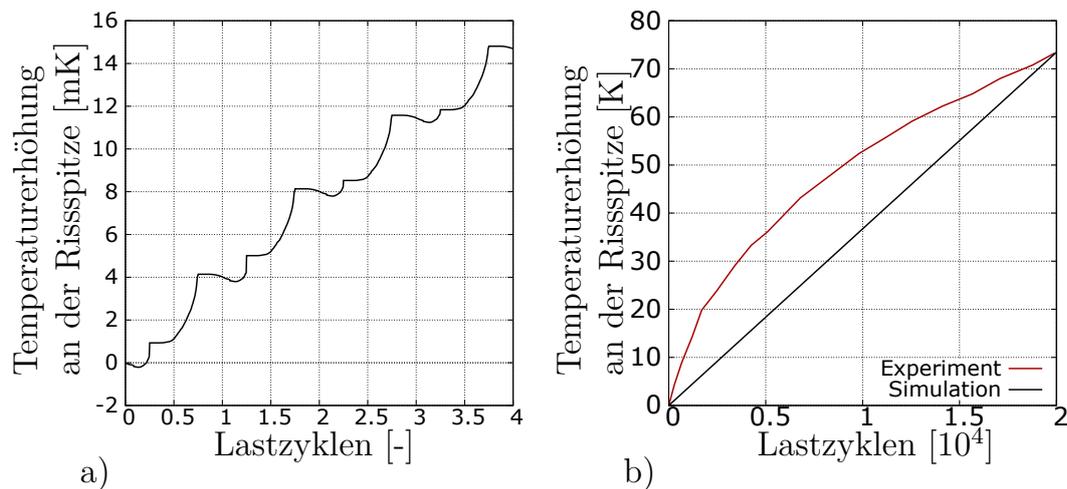


Abb. 6.10 a) Berechnete Temperaturentwicklung an einer Rissspitze bei unterkritischer elektrischer Last; b) Vergleich der extrapolierten berechneten Temperaturentwicklung mit experimentellen Ergebnissen aus [18]

peraturwerte innerhalb eines Radius von $\sim 0,05$ mm um die Rissspitze gemittelt. Wie Abbildung 6.10 a) zeigt, steigt die Temperatur um etwa 4 mK pro Lastzyklus. Das Experiment in [18] wurde auch mit kleineren Frequenzen von 100 Hz durchgeführt. Hier hat sich, vermutlich aufgrund des Wärmeflusses über die Oberfläche, welcher bei geringeren Frequenzen einen größeren Einfluss auf das Temperaturprofil hat, recht schnell eine stationäre Temperatur eingestellt. Allerdings ist in der Simulation eine Abschätzung der Temperatur nach vielen Lastzyklen lediglich über eine Extrapolation möglich, weshalb ein Vergleich mit möglichst hohen Frequenzen im Experiment bevorzugt wird. Unter Vernachlässigung der Temperatur- und eventuellen Frequenzabhängigkeit der zur Berechnung verwendeten Materialparameter werden in Abbildung 6.10 b) die in Abbildung 6.10 a) präsentierten Werte an der Rissspitze auf 20.000 Lastzyklen extrapoliert und mit experimentellen Daten aus [18] verglichen. Abbildung 6.10 b) zeigt, dass die Größenordnung der berechneten und experimentell ermittelten Werte für die Temperaturänderung ähnlich, bei 20.000 Lastzyklen sogar identisch sind. Die konkave Krümmung des Temperaturverlaufs im Experiment erfolgt einerseits aufgrund der reduzierten Parameter ϵ_D und E_c und der damit einhergehenden Abschwächung der Wärmequellenintensität bei zunehmender Temperatur, und andererseits aufgrund des steigenden Wärmeflusses über die Oberflächen. Beide Effekte sind in der Simulation nicht berücksichtigt.

6.1.4 Modifikation des Modells durch Begrenzung der Domänenwandbewegungen

Für die bisherigen numerischen Simulationen wurden in Gleichung (6.2) die Modellparameter λ_1 , λ_2 und λ_3 eingeführt [37, 73], welche unberücksichtigte physikalische Prozesse des verwendeten mikrophysikalischen Modells ausgleichen. Berechnungen zeigen, dass die Ergebnisse teilweise sensibel auf bereits kleine Änderungen der Modellparameter reagieren. Dies kann bishin zu unphysikalischem Hystereseverhalten führen. Im vorliegenden Abschnitt wird daher eine Modifikation des Modells vorgenommen, woraufhin lediglich der Modellparameter λ_3 und ein zusätzlich eingeführter Wert für eine Volumenuntergrenze zur Berechnung thermoferroelektrischen Materialverhaltens benötigt wird. Ausgangspunkt ist, dass im Modell u.a. von einem defektfreien Material ausgegangen wird. Domänenwände beispielsweise stellen allerdings im weitesten Sinne einen flächenhaften Kristalldefekt dar [124], weshalb für diese eine andere Energiedichte als für den Rest der Domäne vorliegen muss. Nähern sich die Domänenwände an, wird ein Umklappen zunehmend erschwert. Mögliche weitere auf die Domänenwandbewegung einflussnehmende Defekte sind z.B. Punktdefekte wie Leerstellen oder Fremdatome, eindimensionale Defekte wie Versetzungen und zweidimensionale Kristallbaufehler wie Korngrenzen, Stapelfehler oder Translationsgrenzen [124]. Für Antiphasengrenzen beispielsweise wurde nachgewiesen, dass diese sich mit der Domänenwand bewegen [42, 85], was wiederum einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Domänenwand haben muss [124]. Letztlich ist es plausibel, dass aufgrund der Domänenwandenergiedichte und unberücksichtigter Domänenendefekte die Domänenwände nicht vollständig verschwinden können. Daher ist es sinnvoll, das Modell um einen minimalen Volumenanteil einer Domänenspezies bzw. eine Volumenuntergrenze η zu erweitern (s. Abbildung 6.11 a)). Dies verhindert das vollständige Verschwinden einer Domänenspezies $\nu^{(N)}$. Auf eine nachträgliche Anpassung der mechanischen irreversiblen Größen kann infolgedessen verzichtet werden ($\lambda_1 = \lambda_2 = 1$). Die umklappbezogenen Knotenlasten des Abschnitt 6.1 zugrunde liegenden algebraischen

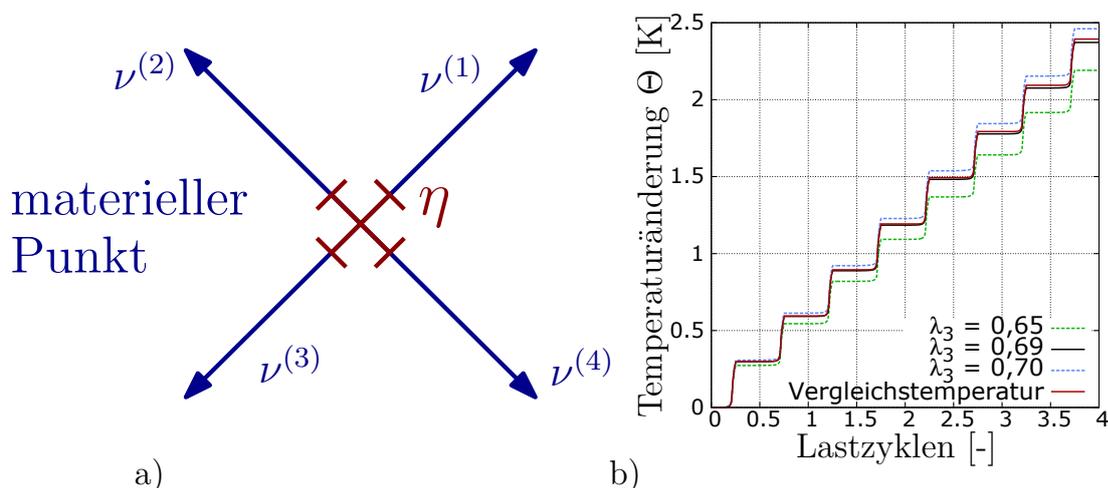


Abb. 6.11 a) Einführung einer Volumenuntergrenze η . Hierdurch wird ein vollständiges Verschwinden einer Domänenspezies $\nu^{(N)}$ verhindert; b) Verläufe der Temperaturänderung im Kern für verschiedene Modellparameter λ_3 und einer Volumenuntergrenze von $\eta = 1\%$ ($\lambda_1, \lambda_2 = 1$)

Gleichungssystem (Gleichung (6.1)) werden somit folgendermaßen modifiziert:

$$\begin{aligned}
 \{f_u\} &= \int_V [B_u]^T [C] \{\epsilon^{irr}\} dV, \\
 \{f_\phi\} &= \int_V [B_\phi]^T ([e] \{\epsilon^{irr}\} - \lambda_3 \{P^{irr}\}) dV, \\
 \{f_\Theta\} &= \int_V [N_\Theta]^T \left(([\sigma] + T_0[\beta]) \frac{\Delta\{\epsilon^{irr}\}}{\Delta t} + \lambda_3 \{E\} \frac{\Delta\{P^{irr}\}}{\Delta t} \right) dV.
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

Für die numerischen Simulationen in diesem Abschnitt wird das Randwertproblem aus Abbildung 6.3 a) und b) mit den Materialkennwerten für PZT-5 (s. Anhang) gelöst. Der in Abschnitt 6.1.1 ermittelte Zeitskalenparameter $\Delta t = 0,05$ s wird übernommen. Aufgrund der Modellmodifikation muss der numerische Parameter λ_3 , welcher eine Kompensation durch freie Ladungen berücksichtigt, neu ermittelt werden.

Abbildung 6.11 b) zeigt die Temperaturverläufe im Probenkern für verschiedene λ_3 , wobei eine Volumenuntergrenze von $\eta = 1\%$ angenommen wird³⁹. Als Vergleich dient das in Abbildung 6.4 a) dargestellte Ergebnis der Temperaturentwicklung im Probenkern. Abbildung 6.11 b) zeigt, dass bei einer Volumenuntergrenze von 1% im modifizierten Modell der numerische Parameter λ_3 mit $\lambda_3 = 0,69$ angepasst

³⁹Auf die Volumenuntergrenze $\eta = 1\%$ wird nachfolgend in Abbildung 6.13 eingegangen.

werden muss, um die in Abschnitt 6.1.1 berechnete Kerntemperatur abzubilden. Dies ist größer als der bisherige Wert von $\lambda_3 = 0,5$, womit infolge der Modifikation des Modells nicht nur die beiden Parameter λ_1 und λ_2 entfallen, der Modellparameter λ_3 verliert zudem an Einfluss auf die Berechnung. $\eta = 1\%$ und $\lambda_3 = 0,69$ führen zu dem selben Temperaturprofil, wie es in Abschnitt 6.1.1 der Fall ist. Damit stimmen die simulierte und experimentell gemessene Oberflächentemperatur zwangsläufig auch unter Verwendung des modifizierten Modells überein.

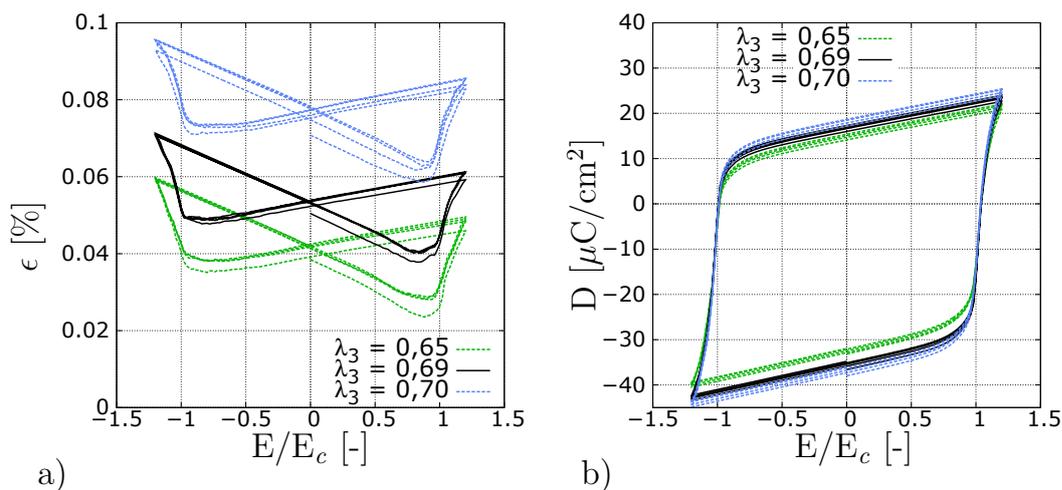


Abb. 6.12 a) Schmetterlingshysterese und b) dielektrische Hysterese für verschiedene λ_3 bei $\eta = 1\%$

Die Abbildungen 6.12 a) und b) zeigen die Schmetterlingshysteresen und dielektrischen Hysteresen für verschiedene λ_3 bei $\eta = 1\%$. Trotz der relativ kleinen Veränderungen hat der Modellparameter λ_3 demnach einen signifikanten Einfluss auf die remanente Dehnung der Schmetterlingshysterese. Die Fläche der dielektrischen Hysterese wird mit zunehmendem λ_3 kaum größer.

Die Wahl für die Volumenuntergrenze $\eta = 1\%$ geht auf Abbildung 6.13 zurück. Diese vergleicht für $\lambda_3 = 0,69$ verschiedene, von η abhängige Verläufe der Temperaturänderung. Grundsätzlich gilt: Je kleiner η , desto mehr Zellen können bei einer Umpolung umklappen. Für den Temperaturverlauf bedeutet dies, dass es bei einem kleinen η je makroskopischen Umpolungsvorgang zu einem größeren Temperatursprung kommt. Berechnungen zeigen, dass sowohl für die mechanischen, elektrischen als auch kalorischen Felder bei einer Anfangspolung mit $2E_c$ eine Volumenuntergrenze unter 1% keinen Einfluss auf den weiteren Verlauf der

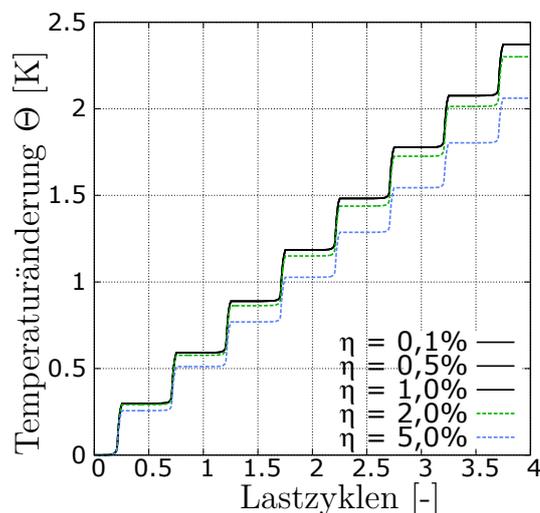


Abb. 6.13 Verlauf der Temperaturänderung für verschiedene Volumenuntergrenzen η mit $\lambda_3 = 0,69$

Feldgrößen hat. Abbildung 6.13 zeigt exemplarisch, dass sich die Verläufe der Temperaturänderung für $\eta = 0,1\%$, $\eta = 0,5\%$ und $\eta = 1\%$ decken. Gleiches Verhalten kann man bei der Schmetterlingshysterese und der dielektrischen Hysterese beobachten. Vergleichsrechnungen zeigen, dass der Modellparameter λ_3 keinen Einfluss auf die Volumenuntergrenze von 1% hat. Erste nicht veröffentlichte Ergebnisse mit der kondensierten Methode⁴⁰ bestätigen den Wert der Volumenuntergrenze $\eta = 1\%$ für PZT-5.

Abbildung 6.14 vergleicht die mit $\eta = 1\%$ und $\lambda_3 = 0,69$ bei einer maximalen Feldamplitude von $E = 1,2E_c$ simulierte dielektrische Hysterese von PZT-5 mit experimentellen Ergebnissen von PZT-40 [67], PZTSKN490 [111] und PZT 45/55 [77]. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass sich die dielektrischen Hysteresen trotz verschiedener Ti/Zr-Verhältnisse kaum unterscheiden. Die simulierte dielektrische Hysterese weist ungefähr dieselbe Fläche wie in den Experimenten auf, allerdings ist sie etwas nach unten zu kleineren D verschoben. Berechnungen zeigen, dass bei höheren Feldstärken die Hysteresen symmetrisch verlaufen. Abschließend lässt sich bei dem hier vorgestellten modifizierten thermo-ferroelektrischen Materialmodell mit zwei Modellparametern (λ_3 und η) zudem eine eindeutige Verbesserung der numerischen Stabilität gegenüber dem zuvor verwendeten Modell mit drei Modellparametern feststellen.

⁴⁰Auf die kondensierte Methode wird im folgenden Abschnitt 6.2 genauer eingegangen.

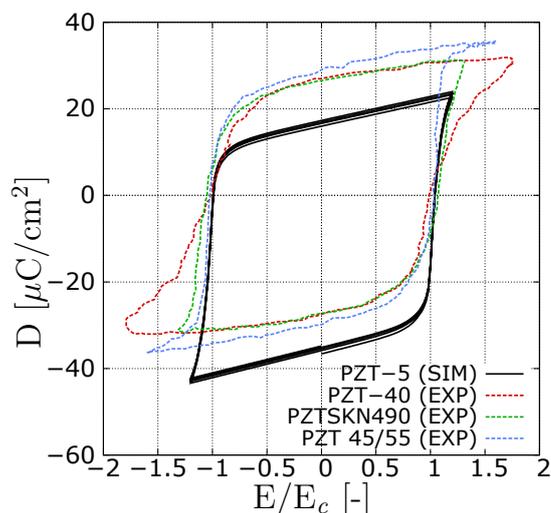


Abb. 6.14 Vergleich von dielektrischen Hysteresen mit den Materialwerten für PZT-5 und einer maximalen elektrischen Feldbelastung bis $E = 1, 2E_c$ mit experimentellen Ergebnissen für PZT-40 [67], PZTSKN490 [111] und PZT 45/55 [77]

6.2 Berechnungen mit der kondensierten Methode

Eine weitere Möglichkeit, das in Kapitel 4 vorgestellte Modell zur Berechnung thermo-ferroelektrischen Materialverhaltens umzusetzen, ist die sogenannte kondensierte Methode (KM). Für rein elektro-mechanische Probleme, piezo- und ferroelektrisch, aber auch Ferromagnetika wurde sie bereits umgesetzt. Insbesondere sei hier auf [74, 101] verwiesen. Die Grundidee ist, die einleitend in Abschnitt 6.1 vorgenommene räumliche Diskretisierung zu umgehen, indem die gesamten physikalischen Eigenschaften der polykristallinen ferroelektrischen Mikrostruktur in einem globalen materiellen Punkt kondensiert werden. Zwar lassen sich dadurch keine Randwertprobleme berechnen, allerdings ist dies auch bei auf werkstoffphysikalische Aspekte beschränkte Untersuchungen nicht erforderlich. Zudem wird die Rechenzeit stark reduziert und es treten keine Konvergenzprobleme auf, wie es teilweise bei numerischen Berechnungen mit der FEM der Fall sein kann. In Abbildung 6.15 ist die Zusammenfassung bzw. Kondensierung aller physikalischen Eigenschaften eines polykristallinen RVEs in einem materiellen Punkt schematisch dargestellt. Dabei wird innerhalb eines jeden Kornes von einer homogenen Verteilung der Feldgrößen σ_{ij} , E_i und Θ ausgegangen, die jedoch prinzipiell von Korn zu Korn unterschiedlich sein können. Anders als bei der FEM, bei der der gegenseitige Einfluss benachbarter Körner aufgrund der vorgenommenen Diskretisierung und des numerischen Gleichgewichts der Integrationspunkte intrinsisch berücksichtigt

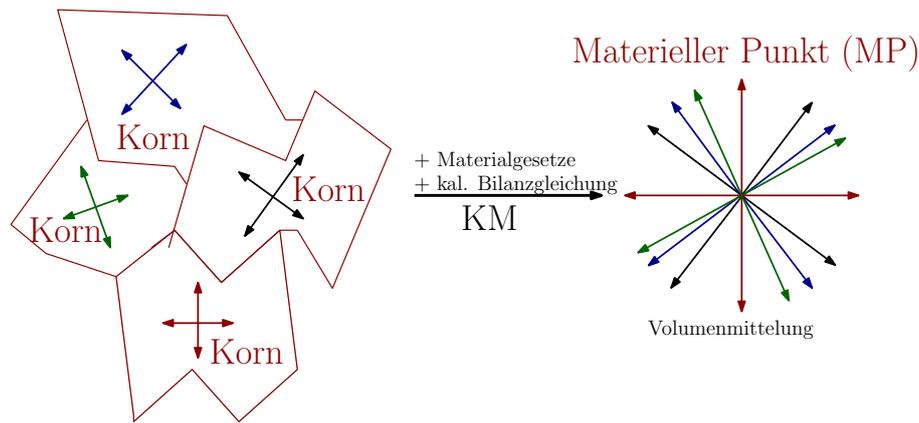


Abb. 6.15 Das RVE eines Polykristalls (links) wird in einem materiellen Punkt kondensiert, welcher die thermo-elektro-magneto-mechanischen Materialgesetze und die kalorische Bilanzgleichung beinhaltet

wird, findet in der KM Korninteraktion über eine Einbettung der einzelnen Kristallite in ein effektives Medium statt. Aus diesem Grund ist eine Homogenisierung erforderlich, wobei hier von einer generalisierten VOIGT-Approximation ausgegangen wird, in der die Verzerrungen, das elektrische Feld und die Temperatur in jedem Korn den makroskopischen Feldern entsprechen. Es gilt demnach:

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \epsilon_{ij}^{(p)} = \epsilon_{ij}^{(p)}, \quad (6.5)$$

$$\bar{E}_i = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P E_i^{(p)} = E_i^{(p)}, \quad (6.6)$$

$$\bar{\Theta} = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P \Theta^{(p)} = \Theta^{(p)}, \quad (6.7)$$

wobei p einen lokalen materiellen Punkt bzw. ein Korn eines Polykristalls und P die Gesamtzahl der materiellen Punkte in einem RVE bezeichnen. Die konstanten makroskopischen Größen der VOIGT-Approximation werden durch einen Überstrich ($\bar{\dots}$) gekennzeichnet. Des Weiteren müssen bei der Berechnung makroskopischen Materialverhaltens die individuellen Eigenschaften unterschiedlich orientierter Körner berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass alle Körner gleich groß sind, werden die Materialparameter daher gemittelt. Diese Mittelung wird durch $\langle \dots \rangle$ gekennzeichnet, wobei Folgendes gilt:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P (\dots)^{(p)}. \quad (6.8)$$

Die ferroelektrischen Eigenschaften jedes Kornes werden durch die elektromechanischen Materialgesetze aus den Gleichungen (3.153) bis (3.155) beschrieben. Zeitlich integriert und nach den gesuchten makroskopischen Feldgrößen $\bar{\epsilon}_{ij}$, $\langle D_i \rangle$ und $\langle S \rangle$ umgestellt werden sie folgendermaßen formuliert:

$$\bar{\epsilon}_{kl} = \langle C_{ijkl} \rangle^{-1} \left(\sigma_{ij} + \langle C_{ijn0} \epsilon_{no}^{irr} \rangle + \langle e_{nij} \rangle \bar{E}_n + \langle \beta_{ij} \rangle \bar{\Theta} \right), \quad (6.9)$$

$$\langle D_i \rangle = \langle e_{ikl} \rangle \bar{\epsilon}_{kl} - \langle e_{ikl} \epsilon_{kl}^{irr} \rangle + \langle \kappa_{ij} \rangle \bar{E}_j + \langle k_i \rangle \bar{\Theta} + \langle P_i^{irr} \rangle, \quad (6.10)$$

$$\langle S \rangle = \langle \beta_{ij} \rangle \bar{\epsilon}_{ij} - \langle \beta_{ij} \epsilon_{ij}^{irr} \rangle + \langle k_i \rangle \bar{E}_i + \langle \gamma \rangle \bar{\Theta}. \quad (6.11)$$

Wenngleich die KM als Grundlage einer skalenüberbrückenden Materialmodellierung keine Randbedingungen vorsieht, werden Versuchsbedingungen abgebildet, indem $\langle \sigma_{ij} \rangle = \sigma_{ij}^{ext}$ und $\bar{E}_i = E_i^{ext}$ als von außen aufgeprägte Größen eingeführt werden. Durch die Festlegung $\langle \Theta \rangle = \bar{\Theta}$ werden ferner adiabate Bedingungen unterstellt. Durch die Mittelung $\langle \sigma_{ij} \rangle$ und $\langle D_i \rangle$ werden zudem die Bilanzgleichungen Gleichungen (3.36) ($\dot{u}_i, b_i^V = 0$) und (3.60) ($\omega_V = 0$) bei der KM intrinsisch erfüllt [73].

Eine Besonderheit bildet in diesem Zusammenhang die Berücksichtigung kalorischer Felder in dem hier betrachteten Mehrfeldproblem. Aufgrund der in Abschnitt 3.4.1 gemachten Überlegungen muss für diese die Energiegleichung nach Gleichung (3.156) verwendet werden, die sowohl das kalorische Materialgesetz (Gleichung (3.155)) als auch die kalorische Bilanzgleichung (Gleichung (3.94)) beinhaltet. Da es sich bei der Energiegleichung um eine Differentialgleichung 2. Ordnung in der Ortskoordinate handelt, ist diese ohne ein räumliches Gebiet, wie es bei der KM der Fall ist, nicht ohne Weiteres lösbar. Die Wahl $\langle \Theta \rangle = \bar{\Theta}$ anstelle von $\langle S \rangle = \bar{S}$ im Zuge der generalisierten VOIGT-Approximation wird in diesem Zusammenhang verständlich, da $\bar{\Theta}_{,jj} = 0$. Die Energiegleichung (Gleichung (3.156)) lässt sich, zeitlich integriert und inkrementell linearisiert, demnach folgendermaßen anschreiben:

$$\begin{aligned} \bar{\Theta} = & - \langle \gamma \rangle^{-1} \langle \beta_{ij} \rangle \bar{\epsilon}_{ij} - \langle \gamma \rangle^{-1} \langle k_i \rangle \bar{E}_i \\ & + \frac{\langle \gamma \rangle^{-1}}{T_0} \langle \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^{irr} \rangle + \langle \gamma \rangle^{-1} \langle \beta_{ij} \epsilon_{ij}^{irr} \rangle + \frac{\langle \gamma \rangle^{-1}}{T_0} \bar{E}_i \langle P_i^{irr} \rangle \end{aligned} \quad (6.12)$$

Genauere Erläuterungen können in [127, 128] nachgelesen werden. Die Gleichungen (6.9), (6.10) und (6.12) bilden das in der KM für thermo-ferroelektrische

Mehrfeldprobleme zu lösende algebraische Gleichungssystem. Einige Ergebnisse werden in den folgenden Unterabschnitten vorgestellt.

6.2.1 Polykristalline Probe unter elektrischem Wechselfeld

In diesem Beispiel wird, analog zu Abschnitt 6.1.1, in dem Temperaturänderungen durch die FEM berechnet wurden, das experimentelle Ergebnis der Temperaturänderungen unter zyklischer elektrischer Belastung aus [17] mit durch die KM berechneten Ergebnissen verglichen. Da zuvor festgestellt wurde, dass Umklappprozesse für die Temperaturentwicklung im Material wesentlich sind, wird das reversible Temperaturverhalten zunächst auch hier vernachlässigt ($\beta_{ij} = 0$, $k_i = 0$).

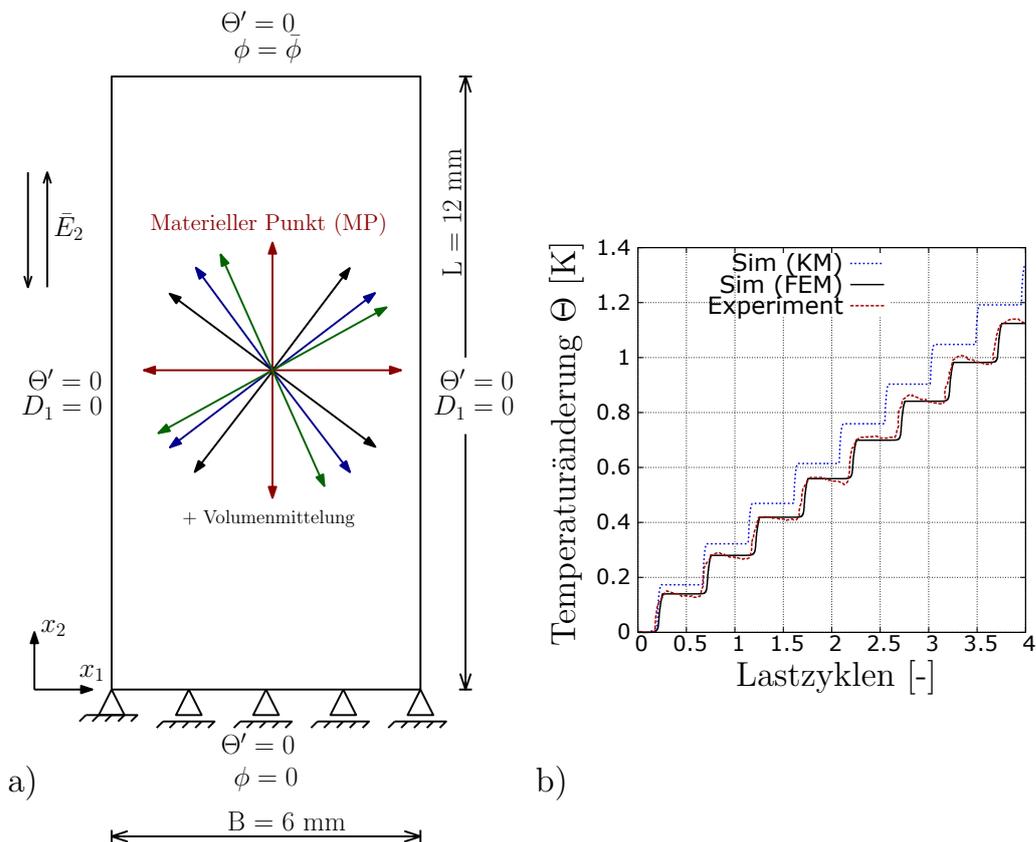


Abb. 6.16 a) Ebenes Randwertproblem für die numerische Berechnung. Die physikalischen Eigenschaften des Materials werden in einem materiellen Punkt kondensiert; b) Vergleich der durch die KM und FEM (Abschnitt 6.1.1) berechneten Temperaturänderungen mit experimentellen [17] Ergebnissen

Die Probengeometrie und der Versuchsablauf sind in Abschnitt 6.1.1 beschrieben. Für die zweidimensionale Berechnung werden die in Abbildung 6.16 a) dargestellten Randbedingungen gewählt. Mechanisch wird von einem makroskopisch spannungsfreien Körper ausgegangen, da äußerlich keine Spannungen aufgeprägt werden, d.h. $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{ext} = 0$. Das elektrische Feld wird in x_2 -Richtung aufgebracht und verläuft wie in Abbildung 6.3 b) dargestellt. Demnach wird das Material zunächst mit $\bar{E} = 2E_c$ gepolt, bevor ein Wechselfeld mit der Amplitude $1,2E_c$ aufgebracht wird. Für die Simulation mit der KM werden 30 statistisch orientierte Körner verwendet, die FEM bildet 3200 Körner ab. Als Materialdaten werden die im Anhang aufgeführten Werte für PZT-5 verwendet.

Abbildung 6.16 b) zeigt eine Gegenüberstellung der durch die KM berechneten makroskopischen Temperaturänderung $\bar{\Theta}$ mit der experimentell ermittelten Temperaturänderung an der Probenoberfläche [17] und der durch die FEM berechneten Temperaturänderung an der Oberfläche aus Abschnitt 6.1.1. Die durch die KM berechneten Werte liegen etwas oberhalb von den experimentell gemessenen. Allerdings wurde kein Temperaturgradient und somit kein Wärmefluss berücksichtigt. Anders als die FEM benötigt das KM-Modell jedoch keine zusätzlich eingeführten numerischen Parameter.

6.2.2 Reversible Temperaturentwicklung in PZT-5

Bisher wurde der reversible elektro- und elastokalorische Effekt vernachlässigt. Im vorliegenden Abschnitt wird nun das vollständige algebraische Gleichungssystem der KM (Gleichungen (6.9), (6.10) und (6.12)) für das thermo-elektro-mechanische Randwertproblem nach Abbildung 6.16 a) gelöst. Nach der Materialpolung mit $|E| = 2E_c$ folgt die Berechnung der Temperaturänderung.

Abbildung 6.17 a) zeigt den berechneten Temperaturverlauf $\bar{\Theta}$ für eine unterkritische elektrische Belastung von $0,5E_c$ bzw. $0,4\text{kV/mm}$. Der Verlauf ist linear abhängig von der elektrischen Feldstärke E . Bei $\pm 0,5E_c$ erreicht die Temperatur eine Änderung von $\pm 12\text{mK}$.

Abbildung 6.17 b) vergleicht das berechnete Ergebnis aus Abbildung 6.17 a) mit experimentellen Daten [126]. Im Experiment wurde eine gesinterte PZT-5 Scheibe ($\varnothing 10\text{mm}$, $d = 0,5\text{mm}$) mit einem gepulsten, sinusförmigen elektrischen Feld belastet⁴¹. Aufgrund adiabater Randbedingungen beim Versuchsaufbau wurde, um

⁴¹Ähnlich wie bei der gepulsten Hochfrequenz in der digitalen Sendetechnik.

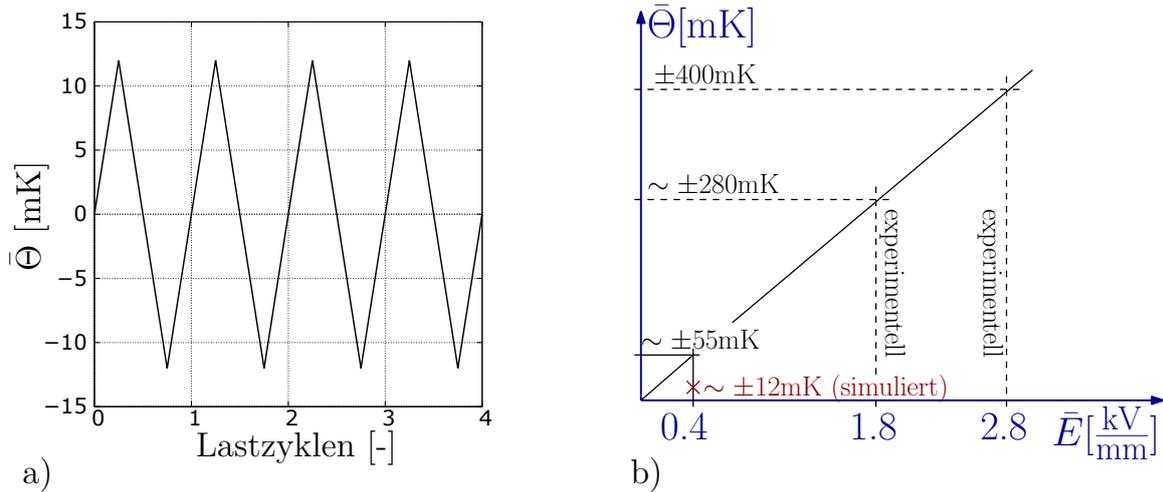


Abb. 6.17 a) Verlauf der reversiblen Temperaturänderung $\bar{\Theta}$ bei vier Lastzyklen [127]; b) Vergleich experimentell gemessener [126] Temperaturänderungen mit dem berechneten Ergebnis aus Abbildung 6.17 a)

einen möglichst genauen Wert für die elektrokalendarische Erwärmung bzw. Abkühlung zu erhalten, das elektrische Feld sehr schnell, d.h. schneller als die thermische Zeitkonstante der Probe, in Polungsrichtung an- bzw., nachdem die Probe aufgrund des Wärmeflusses abgekühlt war, ausgeschaltet. Ein Anschalten des elektrischen Feldes führte zu einer elektrokalendarischen Erwärmung und ein Abschalten zu einer elektrokalendarischen Abkühlung der Probe. Aufgrund des Versuchsaufbaus konnten dabei elektrische Felder $E > E_c$ aufgeprägt werden, da das elektrische Feld zu jedem Zeitpunkt in Polungsrichtung aufgeprägt wurde und es daher zu keinen Umklappprozessen innerhalb des Materials kommen konnte. Für die Messung der Temperaturänderung wurde ein PT-100-Dünnschichtthermometer mit einer Auflösung von 0,01 K verwendet. Um elektrische Überschlüge bei hohen elektrischen Spannungen bzw. Feldstärken zu vermeiden, wurde die Probe in Silikonöl gegeben⁴². Für die aufgeprägten elektrischen Felder $E^1 = 1,8$ kV/mm und $E^2 = 2,8$ kV/mm werden je nach An- oder Abschalten des elektrischen Feldes die Temperaturänderungen $\bar{\Theta}^1 = \sim \pm 280$ mK und $\bar{\Theta}^2 = \pm 400$ mK gemessen⁴³. Wie in Abbildung 6.17 b) dargestellt, bestätigt die Verbindung der beiden Punkte durch eine Gerade das erwartete lineare Temperaturverhalten des elektrokalendarischen Effekts. Das Experiment lässt für $E = 0,4$ kV/mm demnach eine Temperaturände-

⁴²Im Rahmen des Experimentes wurde festgestellt, dass die im Silikonöl gemessene Temperaturänderung geringer als die tatsächliche Temperaturänderung der Probe ist.

⁴³In [126] sind statt der elektrischen Feldstärken die angelegten Spannungen in [kV] angegeben. Der Übersicht wegen sind diese in Abbildung 6.17 b) in die entsprechende elektrische Feldstärke E umgerechnet.

rung von $\sim \pm 55$ mK erwarten. Dies ist wesentlich höher als der simulierte Wert von ± 12 mK. In [12] wird anhand eines Dehnstabes eine den elektrokalendarischen Effekt überlagernde dissipative Temperaturänderung aufgrund viskoelastischer Materialeffekte beschrieben. Erste Versuche zeigen, dass das viskoelastische Verhalten auch bei piezoelektrischen Materialien zu nicht zu vernachlässigenden dissipativen Erwärmungen führt [129]. Diese Prozesse werden im Modell nicht berücksichtigt. Eine real höhere Temperaturänderung ist daher durchaus plausibel.

7 Zusammenfassung

Ferroelektrische Werkstoffe werden heutzutage aufgrund ihrer speziellen elektromechanischen Eigenschaften in vielen Gebieten eingesetzt. Da ihre Materialeigenschaften z.T. stark temperaturabhängig sind und die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf Zuverlässigkeit und Lebensdauer von ferroelektrischen Komponenten haben kann, wurden in den letzten Jahren vermehrt auch kalorische Aspekte untersucht, zumal sich der elektrokalorische Effekt zur Festkörperkühlung eignet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung und Simulation thermo-ferroelektrischen Materialverhaltens. Dabei liegt der Fokus insbesondere auf der Modellierung von Temperaturänderungen aufgrund von Domänenwandbewegungen im Material und deren numerischer Umsetzung. Zur Formulierung eines entsprechenden numerischen Diskretisierungsansatzes musste dazu zunächst eine schwache Form hergeleitet werden, welche die Material- und Bilanzgleichungen dissipativer thermo-elektro-magneto-mechanischer Mehrfeldprobleme beinhaltet. Gewöhnlich wird dazu die Methode der gewichteten Residuen verwendet, da für kalorische und elektrodynamische Prinzipien kein klassisches Funktional als Voraussetzung eines Variationsansatzes bekannt ist. Probleme liegen dabei u.a. in den unterschiedlichen Einheiten, welche, im Gegensatz zur mechanischen Spannung, dielektrischen Verschiebung und dem magnetischen Feld, aufgrund intrinsisch beteiligter Zeitraten im Wärmefluss und elektrischen Stromfluss entstehen. Durch Kombination klassischer Variationsprinzipien, dem HAMILTON-Prinzip und dem Prinzip von JOURDAIN, und der Einführung eines Wärmeflusspotentials für den kalorischen und eines Ladungsflusspotentials als Ergänzung für den elektrischen Beitrag, wurde ein modifiziertes Variationsprinzip eingeführt und als Prinzip von HAMILTON-JOURDAIN bezeichnet. Ausgehend von der schwachen Form wurde schlussendlich ein algebraisches Gleichungssystem aufgestellt, welches zusammen mit dem thermo-elektro-mechanischen Modell in eine kommerzielle FE-Software implementiert und anschließend zur Lösung numerischer Randwertprobleme verwendet wurde.

Anhang

In dieser Arbeit werden piezoelektrische Keramiken mit tetragonalen Elementarzellen betrachtet. Damit liegt eine transversale Isotropie des Materials vor. Für die elektro-mechanischen Beiträge, welche aufgrund der Transversalisotropie fünf unabhängige elastische, drei unabhängige piezoelektrische und zwei unabhängige dielektrische Konstanten beinhalten, gelten folgende Materialtensoren in VOIGT-Notation:

$$\begin{aligned}
 [C]^{x_1} &= \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{23} & C_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{22} - C_{23}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}, \\
 [C]^{x_2} &= \begin{bmatrix} C_{22} & C_{12} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{23} & C_{12} & C_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{22} - C_{23}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}, \\
 [e]^{x_1} &= \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{26} & 0 \end{bmatrix}, \quad [e]^{x_2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{26} \\ e_{12} & e_{11} & e_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{26} & 0 \end{bmatrix}, \\
 [\kappa]^{x_1} &= \begin{bmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{22} \end{bmatrix}, \quad [\kappa]^{x_2} = \begin{bmatrix} \kappa_{22} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{22} \end{bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Diese sind so auch in z.B. [73] zu finden. Dabei stehen die Indizes x_1 und x_2 für die entsprechende Polungsrichtung. Für die kalorischen Effekte betreffenden Materialtensoren gilt in VOIGT-Notation:

$$\begin{aligned}
 \{\beta\}^{x_1} &= \begin{bmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{22} \\ \beta_{22} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, & \{\beta\}^{x_2} &= \begin{bmatrix} \beta_{22} \\ \beta_{11} \\ \beta_{22} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \\
 \{k\}^{x_1} &= \begin{bmatrix} k_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, & \{k\}^{x_2} &= \begin{bmatrix} 0 \\ k_1 \\ 0 \end{bmatrix}, \\
 [\lambda]^{x_1} &= \begin{bmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{22} \end{bmatrix}, & [\lambda]^{x_2} &= \begin{bmatrix} \lambda_{22} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{22} \end{bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Sie beinhalten aufgrund der Transversalisotropie zwei unabhängige thermo-mechanische Konstanten, eine unabhängige thermo-elektrische Konstante und zwei unabhängige Konstanten der Wärmeleitfähigkeit.

Für die numerischen Berechnungen von PZT-5 wurden folgende Materialkonstanten verwendet:

Konstante	Wert	Einheit
C_{11}	11,7	10^{10} N/m ²
C_{12}	8,41	10^{10} N/m ²
C_{22}	12,6	10^{10} N/m ²
C_{23}	7,95	10^{10} N/m ²
C_{44}	2,3	10^{10} N/m ²
e_{11}	23,3	C/m ²
e_{12}	-6,44	C/m ²
e_{26}	17	C/m ²
κ_{11}	15	10^{-9} C/(Vm)

Konstante	Wert	Einheit
κ_{22}	13	10^{-9} C/(Vm)
k_1	-26,8	10^{-5} J/(Vm ² K)
β_{11}	2,45	10^6 N/(m ² K)
β_{22}	2,65	10^6 N/(m ² K)
λ_{11}	28,6	W/(mK)
λ_{22}	28,6	W/(mK)

Die Materialdaten für C_{11} , C_{12} , C_{22} , C_{23} , C_{44} , e_{11} , e_{12} , e_{26} , κ_{11} und κ_{22} wurden aus [74] und [89] übernommen, k_1 aus [131]. Mit $\lambda_{Zr} = 22.7$ W/(mK), $\lambda_{Ti} = 21.9$ W/(mK) und $\lambda_{Pb} = 35.3$ W/(mK) [135] wurde für die thermischen Konduktivitätskoeffizienten $\lambda_{11} = \lambda_{22} = 28,6$ W/(mK) ein gewichteter Durchschnittswert für PZT-5 angenommen. Mit $\beta_{ij} = \alpha_{kl} C_{ijkl}$, wobei α_{kl} der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $\alpha_{11} = 10,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K und $\alpha_{22} = 5,9 \cdot 10^{-6}$ 1/K [131] ist, folgen die thermischen Spannungskoeffizienten $\beta_{11} = 2,65 \cdot 10^6$ N/(m²K) und $\beta_{22} = 2,45 \cdot 10^6$ N/(m²K). Sowohl für die Materialparameter ϵ_D und P_0 als auch für die Koerzitivfeldstärke E_c einer tetragonalen Einheitszelle wurden mit $\epsilon_D = 6 \cdot 10^{-3}$, $P_0 = 0.35$ C/m² [60] und $E_c = 0.8$ kV/mm [18] die Werte für Raumtemperatur gewählt.

Literaturverzeichnis

- [1] Allik, H.; Hughes, T.J. (1970): Finite element method for piezoelectric vibration. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 2, S. 151 - 157.
- [2] Altenbach, H. (2015): *Kontinuumsmechanik - Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. 3. Auflage, Springer Vieweg. DOI: 10.1007/978-3-662-47070-1.
- [3] Altenbach, H. (2012): *Kontinuumsmechanik*. Springer, Berlin, Heidelberg. Print ISBN: 978-3-642-24118-5.
- [4] Anderson, N.; Arthurs, A. (1978): A variational principle for Maxwell's equations. *International Journal of Electronics Theoretical and Experimental* 45, S. 333 - 334.
- [5] Antebboth, S. (2006): *Simulation des elektromechanischen Verhaltens von PZT mit realer Domänenstruktur*. Dissertationszusammenschrift, Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik - Qualität und Zuverlässigkeit. ISBN: 978-3-89958-314-4.
- [6] Arlt, G. (1990): Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. *Journal of Materials Science* 25, S. 2655 - 2666.
- [7] Athenstaedt, H. (1961): Ferroelektrische und piezoelektrische Eigenschaften biologisch bedeutsamer Stoffe. *Die Naturwissenschaften*, Heft 13 (Erstes Juliheft).
- [8] Avakian, A. (2018): *Physikalisch nichtlineare Modellierung und numerische Simulation struktureller und funktionaler magnetoelektrischer Verbundwerkstoffe*. Dissertationszusammenschrift. Universität Kassel, Institut für Mechanik. Kassel university press, ISBN: 978-3-7376-0544-1.

- [9] Avakian, A.; Gellmann, R.; Ricoeur, A. (2015): Nonlinear modeling and finite element simulation of magnetoelectric coupling and residual stress in multiferroic composites. *Acta Mechanica* 226, S. 2789-2806.
- [10] Boldyreva, K. (2008): Wachstum und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von epitaktischen antiferroelektrisch/ferroelektrischen oxidischen Multilagen. Dissertationssammenschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II. URN: urn:nbn:de:gbv:3-000014592.
- [11] Borchardt-Ott, W. (2009): Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- [12] Bröcker, C. (2007): Thermoviskoelastizität und Thermoplastizität: Modellierung, Implementierung und Simulation. Diplomarbeit II, Universität Kassel, Institut für Mechanik.
- [13] Brownstein, K. (1984): Variational principle for electromagnetic problems in a linear, static inhomogeneous anisotropic medium. *Journal of Mathematical Physics* 25, S. 1784 - 1786.
- [14] Budó, A. (1990): Theoretische Mechanik. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- [15] ChemicalAid - Element Zirconium. Abgerufen am 28. Januar 2020 von <https://de.intl.chemicalaid.com/element.php?symbol=Zr>.
- [16] Chen, Z.; Ney, M.M. (2009): The method of weighted residuals: a general approach to deriving time- and frequency-domain numerical methods. *IEEE Antennas and Propagation Magazine* 51, S. 51 - 70.
- [17] Chen, H.-S.; Pei, Y.-M.; Liu, B.; Fang, D.-F. (2013): Rate dependent heat generation in single cycle of domain switching of lead zirconate titanate via in-situ spontaneous temperature measurement. *Appl. Phys. Lett.* 102, 242912.
- [18] Chen, H.-S.; Pei, Y.-M.; Wei, Y.-J.; Liu, B.; Fang, D.-F. (2015): Crack instability of ferroelectric solids under alternative electric loading. *J. Mech. Phys. Solids* 81, S. 75 - 90.

- [19] Cypress Semiconductor Corp. (o.J.). F-RAM (Nonvolatile Ferroelectric RAM). Abgerufen 05. August 2019, von <http://www.cypress.com/products/f-ram-nonvolatile-ferroelectric-ram>.
- [20] Denzler, M. D. (2004): Lebensdauer und Zuverlässigkeit dynamisch betriebener piezokeramischer Biegeumwandler. Dissertationssammenschrift, Universität Göttingen. Cuvillier Verlag Göttingen, ISBN: 3-86537-116-7.
- [21] Dittmer, R.; Webber, K. G.; Aulbach, E.; Jo, W.; Tan, X.; Rödel, J. (2013): Optimal working regime of lead-zirconate-titanate for actuation applications. *Acta Materialia* 61, S. 1350 - 1358.
- [22] Du, N.; Yu, S. (2006): Thermal effects of cracked piezoelectric materials under cycling electric-loading. *Key Eng. Mater.* 312, S. 35-40.
- [23] Dusthakar, D. K.; Menzel, A.; Svendsen, B. (2015): A laminate-based modelling approach for rate-dependent switching in ferroelectric materials. Veröffentlicht in 86th Annual Meeting of the International Association of Applied Mathematics and Mechanics (GAMM). *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics* 15, S. 3 - 6.
- [24] Enderlein, M. (2007): Finite Elemente Verfahren zur bruchmechanischen Analyse von Rissen in piezoelektrischen Strukturen bei transienter elektromechanischer Belastung. Dissertationssammenschrift, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Mechanik und Fluidodynamik. Veröffentlicht in *imfd*, Heft 1. ISBN: 978-3-86012-335-5.
- [25] Engelbrecht, R. (2014): *Nichtlineare Faseroptik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-40967-7.
- [26] Fähler, S. (2018) *Energy Technology - Special Issue: Ferroic Cooling*. *Energy Technol.* 8/2018.
- [27] Fähler, S.; Röbber, U. K.; Kastner, O.; Eckert, J.; Eggeler, G.; Emmerich, H.; Entel, P.; Müller, S.; Quandt, E.; Albe, K. (2012): Caloric effects in ferroic materials: New concepts for cooling. *adv. Eng. Mat.* 14(10).
- [28] Feldtkeller, E. (1973): *Dielektrische und magnetische Materialeigenschaften I*. Bibliographisches Institut AG, Mannheim.

- [29] Feynman, R.P.; Leighton, R.B.; Sands, M. (2001): Elektromagnetismus und Struktur der Materie. Feynman-Vorlesungen über Physik, Band 2. 3., durchges. Auflage, Oldenbourg, München. ISBN: 3-486-25589-4.
- [30] Finlayson, B. A. (1972): The method of weighted residuals and variational principles. Academic Press, New York.
- [31] Fließbach, T.; Walliser, H. (2012): Arbeitsbuch zur Theoretischen Physik - Repetitorium und Übungsbuch. Springer Spektrum, 3. Auflage, DOI: 10.1007/978-3-8274-2833-2.
- [32] Föll, H. (2019): Grundlagen der Materialwissenschaft für Elektro- und Informationstechniker. Christian-Albrechts-Universität Kiel, Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft. Abgerufen 29. Januar 2020 von https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw_for_et/kap_3/backbone/r3_1_3.html.
- [33] Föll, H. (2019): Advanced Materials B. Universität Kiel. Vorlesung. Abgerufen am 21.05.2020 von https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/admat_en/kap_3/advanced/t3_6_4.html
- [34] Franke, K.; Pascual, J.-I. (2009): Experimentalphysik IV. Skript zur Vorlesung, FU Berlin, Sommersemester 2009. Abgerufen am 21. Oktober 2013 von http://users.physik.fu-berlin.de/~pascual/Vorlesung/SS09/slides/EPIV-09SSSolSt_K2-Structure.pdf.
- [35] Fridtjov, I. (2008): Continuum Mechanics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-540-74298-2.
- [36] Gauckler, L.; Helbig, J.; Schönholzer, U. (2001): Ingenieurkeramik III - Funktionskeramik. Professur für nichtmetallische Werkstoffe ETH Zyrich.
- [37] Gellmann, R. (2016): Bruch- und schädigungsmechanische Modelle tetragonaler Ferroelektrika und Finite-Elemente-Analyse eines Mehrschichtaktors. Dissertationszusammenschrift, Universität Kassel, Institut für Mechanik. Veröffentlicht in Kassel university press, Bericht 2/2016. ISBN: 978-3-7376-5031-1.
- [38] Gellmann, R.; Ricoeur, A. (2012): Extended semi-analytical investigations of crack growth resistance behavior in ferroelectric materials. Acta. Mech. 223, S 2357-2368.

- [39] Gellmann, R.; Ricoeur, A. (2016): Continuum damage model for ferroelectric materials and its application to multilayer actuators. *Smart Materials and Structures* 25.
- [40] Gottstein, G. (2013): *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 4. Auflage, Springer, S. 11 - 69.
- [41] Görnandt, A.; Gabbert, U. (2002): Finite element analysis of thermopiezoelectric smart structures. *Acta Mech.* 154, S. 129 - 140.
- [42] Gridnev, S.A.; Darinskii, B.M.; Prasolov, B.N. (1983): Internal friction mechanism in improper ferroelectric-ferroelastic $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Ferroelectrics* 48, S. 169-173.
- [43] Griffiths, D.J. (2017): *Introduction to Electrodynamics*. Cambridge University press, 4. Auflage. ISBN-10: 1108420419.
- [44] Griffiths, D. J. (2018): *Elektrodynamik - Eine Einführung*. 4. Auflage. Pearson Deutschland GmbH. EAN: 9783863268435.
- [45] Hahn, T. (1992): *Space group symmetry - Volume A. International tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 3. Auflage, Boston, London.
- [46] Harten, U. (2009): *Physik: Eine Einführung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer, EAN / ISBN-13: 9783540891000.
- [47] Hauptmann, S. (1998): *Starthilfe Chemie*. 2. Auflage. B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig.
- [48] Heidrich, C. (2018). Aufgerufen am 24. März 2020 von https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/opus4-wuerzburg/frontdoor/deliver/index/docId/561/file/5_Theoretische_Grundlagen.pdf
- [49] Helrich, C.S. (2012): *The Classical Theorie of fields - Electromagnetism*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-23205-3.
- [50] Hoffmann, H.-G.; Spindler, J. (2013): *Werkstoffe in der Elektrotechnik*. 8. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. eISBN: 978-3-446-43748-7, Print ISBN: 978-3-446-43220-8.

- [51] Hooker, M. W. (1998) Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between -150 and 250°C. NASA/CR-1998-208708. Lockheed Martin Engineering and Sciences Co., Hampton.
- [52] Holland, R.; EerNisse, E. P. (1968): Variational Evaluation of Admittances of Multielectroded Three-Dimensional Piezoelectric Structures. IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics 15, S. 119 - 132.
- [53] Huber, J. E.; Fleck, N.A.; Landis, C. M.; McMeeking, R. M. (1999): A constitutive model for ferroelectric polycrystals. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 47:1663-1697.
- [54] Hwang, S. C.; Lynch, C. S.; McMeeking, R. M. (1995): Ferroelectric / ferroelastic interactions and a polarization switching model. Acta Metallurgica et Materialia 43, S. 2073 - 2084.
- [55] Hwang, S. C.; McMeeking, R. M. (1998): A finite element model for ferroelectric polycrystals. Ferroelectrics 211, S. 177 - 194.
- [56] Hwang, S. C.; Waser, R. (2000): Study of electrical and mechanical contribution to switching in ferroelectric / ferroelastic polycrystals. Acta Metallurgica et Materialia 43, S. 2073 - 2084.
- [57] Ihringer, J. (o.J.): Kristallstruktur. Skript zur Vorlesung, Universität Tübingen. Abgerufen am 21. Oktober 2013 von <http://www.unituebingen.de/meso/sssript/kristallstruktur.pdf>.
- [58] Ikezaki, Y.; Takahashi, Y.; Furukawa, T. (2008): Effects of ferroelectric heating on the switching characteristics in VDF/TrFE copolymer thin films. In: 13th International Symposium on Electrets, IEEE Xplore, Tokyo, Japan.
- [59] Ivers-Tiffée, E.; Von Münch, W. (2007): Werkstoffe der Elektrotechnik. 10. Auflage, B.G. Teuber Verlag / GWV Fachverlage GmbH.
- [60] Jaffe, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H. (1971): Piezoelectric ceramics. London: Academic Press.
- [61] Jaffe, B.; Roth, R. S.; Marzullo, S. (1955): Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate- Lead Zirconate-Lead Oxide:

- Tin Oxide and Lead Titanate-Lead Hafnate. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 55(5), S. 239-254.
- [62] Janolin, P.E.; Fraisse, B.; Dkhil, B.; LeMarrec, F.; Ringgaard, E. (2007): Domain structure sequence in ferroelectric $\text{PB}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin film on MgO. *Appl. Phys. Lett.* 90, 162906.
- [63] Jiang, Y.; Fang, D. (2007): Crack tip domain switching in ferroelectric single crystal under alternating electric fields *Scr. Mater.* 57, S. 745-738.
- [64] Jiang, X.; Huang, W.; Zhang, S. (2013): Flexoelectric nano-generator: Materials, structures and devices. *Nano Energy* 2, S. 1079-1092.
- [65] Jou, D.; Casas-Vázquez, J.; Lebon, G. (1996): *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, Berlin.
- [66] Kamlah, M.; Liskowsky, A. C.; McMeeking, R. M.; Balke, H. (2005): Finite element simulation of a polycrystalline ferroelectric based on a multidomain single crystal switching model. *International Journal of Solids and Structures* 42(9/10), S. 2949 - 2964.
- [67] Karapuzha, A.S.; James, N.K.; Khanbareh, H.; van der Zwaag, S.; Groen, W.A. (2016): Structure, dielectric and piezoelectric properties of donor doped PZT ceramics across the phase diagram. *Ferroelectrics*, 504:1, S. 160-171, DOI: 10.1080/00150193.2016.1240571.
- [68] Khatib, O. E.; Kozinov, S.; Kuna, M. (2019): A micro-macro scale approach for thermal effects in ferroelectrics. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 31, S. 1439 - 1452.
- [69] Kim, S.-J. (2010): A constitutive model for thermo-electro-mechanical behavior of ferroelectric polycrystals near room temperature. *International Journal of Solids and Structures* 48, S. 1318 - 1329.
- [70] Kleber, W.; Bausch, H.-J.; Böhm, J.; Klimm, D. (2010): *Einführung in die Kristallographie*. 19. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München.
- [71] Kozinov, S.; Kuna, M. (2018): Mechanically induced ferroelectric domain evolution during crack propagation. *Smart Mater. Struct.* 28(2).

- [72] Landau, L.; Lifshitz, E. (1962): The Classical Theorie of Fields. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- [73] Lange, S. (2017): Untersuchung des konstitutiven Verhaltens ferroelektrischer, ferromagnetischer und multiferroischer Festkörper bei mehrachsiger multiphysikalischer Beanspruchung auf Basis kondensierter Modelle. Dissertationssammenschrift, Universität Kassel, Institut für Mechanik. Veröffentlicht in Kassel university press, Bericht 1/2017. ISBN: 978-3-7376-0342-3.
- [74] Lange, S.; Ricoeur, A. (2015): A condensed microelectromechanical approach for modeling tetragonal ferroelectrics. International Journal of Solids and Structures 54, S. 100 - 110.
- [75] Lines, M. E.; Glass, A. M. (1977): Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford University Press, Oxford New York.
- [76] Li, Q.; Ricoeur, A.; Enderlein, M.; Kuna, M. (2010): Evaluation of electro-mechanical coupling effect by microstructural modeling of domain switching in ferroelectrics. Mechanics Research Communications 37, S. 332-336.
- [77] Li, Y.W.; Zhou, X.L.; Miao, H.C.; Cai, H.R.; Li, F.X. (2013): Mechanism of crystal-symmetry dependent deformation in ferroelectric ceramics: Experiments versus model. J. Appl. Phys. 113, 214111.
- [78] Liu, M. (2002): Eine thermodynamische Elektrodynamik. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1617-9439/2/1212-49.
- [79] Lurie, A. I. (1990): Nonlinear theory of elasticity. North-Holland, Volume 36. eBook ISBN: 9780444597236.
- [80] Lynch, C. S. (1996): The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT. Acta Materialia 44, S. 450 - 456.
- [81] Lynch, C.S.; Chen, L.; McMeeking, R.M. (1995): Crack growth in ferroelectric ceramics driven by cyclic polarization switching. J. Intell. Mater. Syst. Struct. 6, S. 191-198.
- [82] Mang, H.; Hofstetter, G. (2008): Festigkeitslehre. 3. Auflage. Springer-Verlag, Wien.

- [83] Marsilius, M.-M. (2011): Schaltverhalten ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien. Dissertationszusammenschrift, Technische Universität Darmstadt, D17.
- [84] Mauck, L. D.; Lynch, C. S. (2003): Thermo-electro-mechanical behavior of ferroelectric materials - part I: A computational micromechanical model versus experimental results. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 14, S- 587 - 602.
- [85] Meleshina, V.A.; Indenbom, V.L.; Bagdasarov, Kh.S.; Polkhovskaya, T.M. (1973): Domain boundaries, antiphase boundaries, and dislocations in gadolinium molybdate single crystals. *Kristallografiya*, 18, S. 1218-1226.
- [86] Merkel, R. (2014): Konstitutive Modellierung ferroelektrischer PZT-Keramiken an der morphotropen Phasengrenze. Diplom II-Arbeit. Universität Kassel, Institut für Mechanik - Technische Mechanik.
- [87] Michelitsch, T.; Kreher, W. S. (1998): A simple model for the nonlinear material behavior of ferroelectrics. *Acta Materialia* 46, S. 5085 - 5094.
- [88] Miehe, C. (1988): Zur numerischen Behandlung thermomechanischer Prozesse. Forschungsbericht aus dem Bereich der Mechanik F88/6, Universität Hannover, Hannover.
- [89] Milne, I.; Ritchie, R.O.; Karihaloo, B.L. (2003): *Comprehensive Structural Integrity*, Elsevier, S. 677.
- [90] Mischenko, A. S.; Zhang, Q.; Scott, J. F.; Whatmore, R. W.; Mathur, N. D. (2006): Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. *Science* 311(5765), S. 1270 - 1271.
- [91] Molin, C.; Sanlialp, M.; Shvarsman, V. V.; Lupascu, D. C.; Neumeister, P.; Schönecker, A.; Gebhardt, S. (2015): Effect of dopants on the electrocaloric effect of $0.92 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.08PbTiO_3 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2065 - 2071.
- [92] Münch, J. (2007): Reaktionstechnische Untersuchungen zur selektiven Desorption durch Mikrowellenstrahlung bei heterogen katalysierten Reaktionen am Beispiel der Hydroxylierung von Benzen mit N_2O . Dissertationszusammenschrift. Universität Erlangen-Nürnberg.

- [93] Münster, G. (2019): Von der Quantentheorie zum Standardmodell - Eine Einführung in die Teilchenphysik. DE GRUYTER, Studium, ISBN: 978-3-11-063853-0.
- [94] Noheda, B.; Cox, D. E.; Shirane, G.; Gonzalo, J. A.; Cross, L. E.; Park, S.-E. (1999): A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters* 74(14). DOI:10.1063/1.123756.
- [95] Oguntala, G; Sobamowo, G. (2016): Galerkin's method of weighted residual for a convective straight fin with temperature-dependent conductivity and internal heat generation. *international Journal of Engineering and Technology* 6, S. 432 - 442.
- [96] Panofski, W.; Phillips, M. (1962): *Classical Electricity and Magnetism*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- [97] Parkus, H. (1970): *Variational prinziplles in thermo- and magneto-elasticity*. Springer, Vienna.
- [98] Pathak, A.; McMeeking, R. M. (2008): Three-dimensional finite element simulations of ferroelectric polycrystals under electrical and mechanical loading. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56(2), S. 663 - 683.
- [99] Preisach, F. (1935): Über die magnetische Nachwirkung. *Zeitschrift für Physik* 94, S 277 - 302.
- [100] Ricoeur, A. (2006): *Theoretische Untersuchungen zum Bruchverhalten ferroelektrischer Keramiken bei elektromechanischer Beanspruchung*. Habilitationsschrift. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- [101] Ricoeur, A.; Lange, S. (2019): Constitutive modeling of polycrystalline multiconstituent and multiphase ferroic materials based on a condensed approach. *Archive of Applied Mechanics* (89), Seite 973–994.
- [102] Ricoeur, A.; Wingen, M. (2020): A monolithic variational approach towards coupled electrodynamic - thermomechanical problems and related weak formulations. Under review.

- [103] Robert Bosch GmbH (o.J.). Common-Rail-System mit Piezo-Injektoren. Abgerufen 05. August 2019, von <https://www.bosch-mobility-solutions.de/de/produkte-und-services/pkw-und-leichte-nutzfahrzeuge/antriebssysteme/common-rail-system-piezo/>.
- [104] Roberts, S. (1947): Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. Phys. Rev. 71, S. 890 - 895.
- [105] Röhr, C. (2008): Festkörperchemie. Vorlesung. Universität Freiburg - Institut für Anorganische und Analytische Chemie. Abgerufen am 12. Februar 2020 von http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_3_2.xhtml.
- [106] Rubinacci, G.; Tamburrino, A.; Ventres, S.; Villone, F. (2000): Macroscopic electrodynamic modelling of superconductors. Cryogenics 40, S. 671 - 676.
- [107] Rutherford: Lexikon der Elemente. Abgerufen am 28. Januar 2020 von http://www.uniterra.de/rutherford/tab_bohr.htm.
- [108] Sachse, H. (1956): Ferroelektrika. Herausgegeben von W. Meissner. Springer-Verlag / Berlin, Göttingen, Heidelberg. ISBN-13:978-3-540-02089-9. DOI: 10.1007/978-3-642-94683-7.
- [109] Salmang, H.; Scholze, H. (2007): Keramik. 7. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-540-63273-3.
- [110] Sanlialp, M. (2017): Elektrokalorischer Effekt in bleifreien Relaxorkeramiken. Dissertationszusammenschrift, Universität Duisburg-Essen.
- [111] Scholehwar, T. (2010): Charakterisierung der Struktur- Gefüge- Eigenschaftsbeziehungen von piezokeramischen Werkstoffen des Systems PZT/SKN. Dissertationszusammenschrift. Kooperation der Technischen Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaften und Fraunhofer IKTS.
- [112] Senousy, M. S.; Rajapakse, R. K. N. D.; Gadala, M. S. (2009): A temperature-dependent two-step domain-switching model for ferroelectric materials. Acta Materialia 57(20), S. 6135 - 6145.

- [113] Shang, F.; Kuna, M.; Scherzer, M. (2002): A Finite Element Procedure for Three-dimensional Analyses of Thermopiezoelectric Structures in Static Applications. *Technische Mechanik*, Band 22, Heft 3, S- 235 - 243.
- [114] Shang, F.; Kuna, M.; Scherzer, M. (2003): Development of finite element techniques for three-dimensional analyses of thermo-piezoelectric materials. *J. Eng. Mater. Technol.* 125, S. 18 - 21.
- [115] Sieniutycz, S. (1994): Conservation laws in variational thermo-hydraulics. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [116] Sladek, J.; Sladek, V.; Zhang, C.; Solec, P. (2007): Application of the MLPG to thermo-piezoelectricity. *Comput. Model. Eng. Sci.* 22, S. 217 - 233.
- [117] Song, Y.C.;Soh, A.K.; Ni, Y. (2007): Phase field simulation of crack tip domain switching in ferroelectrics. *J.Phys. D Appl. Phys.* 40, S. 1175-1182.
- [118] Sonin, A.S.; Strukow, B.A. (1974): Einführung in die Ferroelektrizität. *Mathematik und Physik*. Bd. 140. 1. deutsche Ausgabe, Berlin. Akademie-Verlag.
- [119] Suchaneck, G.; Pakhomov, O.; Gerlach, G. (2017): Refrigeration: Electrocaloric Cooling. *InTech*, Rijeka, S. 19 - 43.
- [120] Sungtaek Ju, Y. (2010): Solid-State Refrigeration Based on the Electrocaloric Effect for Electronics Cooling. *J. Electron. Packag.* 132(4): 041004.
- [121] Sutter, U. J. (2005): Domäneneffekte in ferroelektrischen PZT-Keramiken. *Dissertationszusammenschrift*. Universität Karlsruhe, Fakultät für Maschinenbau. Abgerufen am 12. Februar 2020 von <https://d-nb.info/1003715656/34>.
- [122] Tao, L. (1966): On variational principles for electromagnetic theorie. *Journal of Mathematical Physics* 7, S. 526 - 530.
- [123] Tipler, P. A.; Mosca, G. (2009): *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. 6. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. EAN / ISBN-13: 9783827419453.
- [124] Utschig, T. (2005): Wechselwirkung ferroelektrischer Domänenwände mit geladenen und ungeladenen Defekten. *Dissertationszusammenschrift*, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften. Ab-

- gerufen am 20.04.2020 von <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/epda/000550/>.
- [125] Valasek, J. (1922): Piezo-Electric Activity of Rochelle Salt under Various Conditions. Phys. Rev. 19, S. 478-491. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.19.478>.
- [126] Wang, J.; Yang, T., Wei, K.; Yao, X. (2013): Temperature-electric field hysteresis loop of electrocaloric effect in ferroelectricity-Direct measurement and analysis of electrocaloric effect: I. Appl. Phys. Lett. 102, 152907. doi: [10.1063/1.4801997](https://doi.org/10.1063/1.4801997).
- [127] Warkentin, A. (2018): Erweiterung der kondensierten Methode zur numerischen Analyse polykristalliner Ferroelektrika durch Berücksichtigung nichtlinearer bilateraler kalorisch-elektromechanischer Kopplungen. Masterarbeit, Universität Kassel, Institut für Mechanik.
- [128] Warkentin, A.; Ricoeur, A. (2020): A semi-analytical scale bridging approach towards polycrystalline ferroelectrics with mutual nonlinear caloric-electromechanical couplings. International Journal of Solids and Structures 200-201, S. 286-296.
- [129] Warkentin, A.; Ricoeur, A. (2020): Experimental investigations of viscoelastic and ferroelectric heating in PZT-5H. Under review in Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics (PAMM). Eingereicht im Juli 2020.
- [130] Wen, B.; Zhang, Y.; Liu, X.; Ma, L.; Wang, X. (2012): Temperature-dependent ferroelectric hysteresis properties of modified lead zirconate titanate ceramics. Journal of Materials Science 47, S. 4299 - 4304.
- [131] Wentz, J.L.; Kennedy, L.Z. (1964): Primary Pyroelectric Effect in the PZT 95/5 Ceramic. Journal of Applied Physics 35, 1767.
- [132] Wingen, M. (2014): Berechnung und Simulation von röntgenographischen Beugungsspektren in Abhängigkeit unterschiedlicher Wellenlängen. Diplom II-Arbeit, Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik - Metallische Werkstoffe.

- [133] Wingen, M. (2012): Nichtlineare konstitutive Modellierung elektrischer Ferroika. Studienarbeit, Universität Kassel, Institut für Mechanik - Technische Mechanik.
- [134] Wingen, M.; Ricoeur, A. (2019): Caloric aspects of nonlinear ferroelectric constitutive behavior: modeling and simulation. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 31, S. 549 - 568.
- [135] Wittrock (2015): Wärmeleitfähigkeit (λ) der Elemente in [J/smK] bei 25°C. Abgerufen am 04.05.2020 von http://www.wittrock-web.de/pse_leit_th.html.
- [136] Yu, S.-W.; Du, N.; Gu, B.; Feng, X.-Q. (2005): Thermal effects on fracture of piezoelectric materials. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 16, S. 567-572.
- [137] Zhang, T.; Li, W.; Hou, Y.; Yu, Y.; Cao, W. Feng, Y.; Fei, W. (2016): Positive/negative electrocaloric effect induced by defect dipoles in PZT ferroelectric bilayer thin films. *RSC Advances* 76, S. 71818 - 72864.
- [138] Zhang, Y.; Li, J.; Fang, D. (2013): Fracture analysis of ferroelectric single crystals: domain switching near crack tip and electric field induced crack propagation. *J. Mech. Phys. Solids* 61, S. 114-130.
- [139] Zhang, Q. M.; Wang, H.; Zhao, J. (1995): Effect of driving field and temperature on the response behavior of ferroelectric actuator and sensor materials. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 6, S. 84 - 93.
- [140] Zheng, J.; Takahashi, S.; Yoshikawa, S.; Uchino, K.; De Vries, H. (1996): Heat generation in multilayer piezoelectric actuator. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, S. 3193 - 3198.
- [141] Zhou, D.; Kamlah, M. (2005): Dielectric and piezoelectric performance of soft PZT piezoceramics under simultaneous alternating electromechanical loading. *Journal of the European Ceramic Society* 25, S. 2415 - 2420.
- [142] Ziegler, R. (1999): Geometrische Kristallmorphologie auf projektiver Grundlage - Zur Komplementarität von Morphologie und Strukturtheorie. *Forschungsinstitut am Goetheanum, Institute for Contextual Science, Dornach, Schweiz, Heft 71.*

ISBN 978-3-7376-1006-3



9 783737 610063 >