Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ferroelektrizität

Es existieren 32 Symmetrieklassen für Kristalle mit den Symmetriesystemen triklin, tetragonal, hexagonal, monoklin, orthorombisch, trigonal und kubisch.^[7] Von diesen besitzen 11 ein Symmetriezentrum und haben daher keine polaren Eigenschaften. Von den restlichen sind 20 *piezoelektrisch*, d.h. sie zeigen eine elektrische Polarität unter äußerem Druck bzw. eine Dehnung durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung. Eine ausgezeichnete polare Achse haben 10 dieser Klassen. Sie besitzen eine *spontane Polarisation* \mathbf{P}_{s} (= Dipolmoment pro Volumeneinheit). Diese ist im allgemeinen temperaturabhängig, d.h. man beobachtet einen Ladungstransport von oder zu der Oberfläche eines Kristalls aufgrund einer Änderung der Temperatur. Daher bezeichnet man solche Systeme als *pyroelektrisch*. Die Ursache für die spontane Polarisation sind die nicht deckungsgleichen Ladungsschwerpunkte von positiven und negativen Ionen in solch einem Kristall.

In vielen Kristallen ist es möglich, die spontane Polarisation mit einem äußeren elektrischen Feld **E** umzukehren. Diese Systeme bezeichnet man als *ferroelektrisch*. Ein typisches Merkmal für Ferroelektrika sind die bekannten Hystereseschleifen, also der richtungsabhängige Verlauf der Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes im ferroelektrischen Zustand (Abb. 2.1.1). Bei einem normalen Dielektrikum tritt dagegen gewöhnlich keine Hysterese auf, wenn man das Feld steigert und dann wieder verringert. Üblicherweise verschwindet die Ferroelektrizität oberhalb einer Übergangstemperatur T_C aufgrund eines strukturellen Phasenübergangs des Systems. Oberhalb dieser Temperatur ist das System im *paraelektrischen* Zustand.



Abbildung 2.1.1: Typische Hystereseschleife für Ferroelektrika.

Mit der Änderung der Symmetrieeigenschaften beim Übergang ist der Verlust der spontanen Polarisation verbunden. In diesem Fall tritt gewöhnlich keine Hysterese mehr auf. Das nächste Kapitel beschäftigt sich ausführlich mit dem ferroelektrischen Phasenübergang. Unterhalb von T_C gibt es mindestens zwei Richtungen, in die sich die spontane Polarisation ausrichten kann. Energetisch betrachtet sind diese beide Richtungen äquivalent. Eine Vorzugsrichtung kann jedoch z.B. mit einem äußeren elektrischen Feld in das System eingebracht werden. Um die Depolarisationsenergie des Systems zu minimieren, zerfällt ein Kristall üblicherweise in Bereiche mit einheitlicher Polarisation, die sogenannten *Domänen* (siehe Kapitel 2.4). Die dabei entstehende Domänenstruktur führt in der Regel zu einer vollständigen Kompensation der Polarisation im System, d.h. der pyroelektrische Effekt wird sehr klein.

2.2 Kontinuierliche Phasenübergänge in der Ginzburg-Landau-Theorie

Die makroskopische Beschreibung ferroelektrischer Phasenübergänge ist durch die thermodynamische Betrachtung der freien Energie möglich. In einem polarisierbaren Isolator ist die geeignete Größe die elastische, freie Enthalpie G

$$dG = -SdT + \boldsymbol{e}_{ij}d\boldsymbol{s}_{ij} + E_i dP_i, \qquad (2.2.1)$$

mit den intensiven Zustandsgrößen *T* (Temperatur), s_{ij} (mechanische Spannung) und E_i (elektrisches Feld). Die Entropie *S*, die Dehnung e_{ij} und die spontane Polarisation P_i sind extensive Größen. Die absoluten Minima des Potentials beschreiben die Gleichgewichtszustände des Systems, d.h. die Zustandsgleichung (Extremwertbedingung)

$$E(P,T) = \left(\frac{\partial G(P,T)}{\partial P}\right)_{T} \stackrel{!}{=} 0$$
(2.2.2)

und die Stabilitätsbedingung (Minimumforderung)

$$\left(\frac{\partial^2 G(P,T)}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial E(P,T)}{\partial P}\right)_T = \boldsymbol{e}_0 \cdot \boldsymbol{c}^{-1}(P,T) \stackrel{!}{>} 0 \qquad (2.2.3)$$

müssen erfüllt sein. e_0 ist die Permeabilität des Vakuums.

In der Regel ist es allerdings nicht möglich, die freie Enthalpie oder ein anderes thermodynamisches Potential in einem realen System absolut zu bestimmen. Das übliche Konzept ist es daher, das Potential in Abweichungsterme vom Ordnungsparameter *P* im ursprünglichen Zustand $P_i = 0$ zu entwickeln:^[30,31]

$$G(P,T) = \int g(P(\mathbf{r}),T) d^{3}r =$$

= $\int \left(g_{0}(\mathbf{r}) + \frac{A(T)}{2}P^{2}(\mathbf{r}) + \frac{B(T)}{4}P^{4}(\mathbf{r}) + \frac{D(T)}{2}(\nabla P(\mathbf{r}))^{2} - E(\mathbf{r})P(\mathbf{r}) \right) d^{3}r^{-1}$ (2.2.4)

g(P,T) ist die Enthalpiedichte mit dem im allgemeinen ortsabhängigen Ordnungsparameter $P(\mathbf{r})$. Dabei sollen die Einschränkungen gelten, daß alle Spannungen verschwinden und die nichtpolare Phase zentrosymmetrisch ist, d.h.

$$\int P(\mathbf{r}) \mathrm{d}^{3} r \quad \begin{cases} = 0 & \text{für} \quad T > T_{C} \\ \neq 0 & \text{für} \quad T < T_{C} \end{cases}$$
(2.2.5)

Dieser Ausdruck erfüllt die Symmetriebedingungen der nichtpolaren Phase. Es können nur gerade Potenzen des Ordnungsparameters auftreten, d.h die $\pm P$ -Zustände sind energetisch entartet. Dies gilt jedoch nicht bei einem äußeren Feld *E*, mit dem eine Vorzugsrichtung in das System eingeführt wird. Aus diesem Grund können nur ungerade Potenzen der Polarisation im Feldterm auftreten, wobei nichtlineare Terme an dieser Stelle vernachlässigt werden sollen. Der Gradiententerm in Gl. 2.2.4 stabilisiert das System mit D > 0 gegen Fluktuationen. Der Ordnungsparameter ist die spontane Polarisation *P*, die der Einfachheit halber entlang einer der kristallographischen Achsen stehen soll. Das konjugierte Feld zum Ordnungsparameter ist das externe elektrische Feld *E*, das ebenfalls in diese Richtung beschränkt bleiben soll. Im Fall des SBN sind diese Einschränkungen erfüllt, da es sich um ein uniaxiales System mit der polaren *c*-Achse in der kristallographischen *z*-Richtung handelt. Zunächst sollen der Ordnungsparameter und das konjugierte Feld auch ortsunabhängig sein. Alle diese Einschränkungen sind nicht zwingend erforderlich, vereinfachen die freie Enthalpiedichte *g* aber zu dem einfachen Polynom

$$g(P,T) = g_0 + \frac{A}{2}P^2 + \frac{B}{4}P^4 + \frac{C}{6}P^6 - EP. \qquad (2.2.6)$$

Die Koeffizienten A, B und C sind im allgemeinen temperaturabhängig, für die einfachste Beschreibung von ferroelektrischen Phasenübergängen 1. und 2. Art können B und C aber als temperaturunabhängig angenommen werden. In diesem Fall regelt $A(T) = A_0(T - T_0)$ die Temperaturabhängigkeit des Potentials. Die Form des Potentials und damit die Art des Phasenübergangs wird durch das Vorzeichen von B bestimmt. Für B < 0 erhält man einen Phasenübergang 1. Art mit einem Sprung des Ordnungsparameters bei $T_c \neq T_0$, wobei C aus Stabilitätsgründen ein positives Vorzeichen haben muß. B > 0 ergibt einen stetigen Phasenübergang 2. Art mit $T_C = T_0$ und erlaubt C = 0. Dies ergibt sich direkt aus Gl. 2.2.2 und 2.2.3. Terme höherer Ordnung sind nicht erforderlich, da sie zu keinen neuen physikalischen Eigenschaften des Potentials führen. In Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes liegt das Minimum der spontanen Polarisation *P* für $T \ge T_C$ bei Null und für $T < T_C$ bei

$$P = \pm \sqrt{\frac{A_0 (T_c - T)}{B}}.$$
 (2.2.7)

Aus Gl. 2.2.7 ergibt sich auch sofort das Temperaturverhalten der spontanen Polarisation. Im Gegensatz zum Phasenübergang 1. Art geht sie am Übergang kontinuierlich gegen Null (Abb. 2.2.1b).



Abbildung 2.2.1: (a) Die freie Enthalpiedichte nach Gl. 2.2.6 als Funktion der Polarisation für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile kennzeichnen die Minima. (b) Die spontane Polarisation als Funktion der Temperatur. (c) Inverse Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.2.1 Räumliche Fluktuationen und kritische Exponenten

Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters im kritischen Bereich erhält man direkt durch Einsetzen der Gl. 2.2.6 in Gl. 2.2.3:

$$P(T)^{(E=0)} \pm \sqrt{\frac{A}{B}} = \pm \sqrt{\frac{A_0}{B}} |T - T_C|^{1/2} \qquad (T < T_C).$$
(2.2.8)

Der kritische Exponent des Ordnungsparameters ist also $b = \frac{1}{2}$. Die isotherme Suszeptibilität erhält man aus der Stabilitätsbedingung (Gl. 2.2.3). Mit Gl. 2.2.8 ergibt sich für eine Annäherung aus der Tieftemperaturphase an T_C

$$\boldsymbol{c}^{-}(T) = \frac{\boldsymbol{e}_{0}}{2A_{0}} |T - T_{C}|^{-1} \qquad (T < T_{C})$$
(2.2.9)

und

$$\boldsymbol{c}^{+}(T) = \frac{\boldsymbol{e}_{0}}{A_{0}} |T - T_{C}|^{-1} \qquad (T > T_{C})$$

für eine Annäherung aus der Hochtemperaturphase. Der kritische Exponent ist also $g^- = g^+ = 1$. Das Verhältnis der kritischen Amplituden liefert den typischen Wert $\frac{c^+}{c^-} = \frac{1}{2}$. (siehe Abb. 2.2.1c). Die Wärmekapazität *C* ist gegeben durch

$$C = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{E=0}$$

$$\Rightarrow C_{E=0} \left(T = T_C^{(-)} \right) = C_{E=0} \left(T = T_C^{(+)} \right) + T_C \frac{4A_0^2}{B}$$
(2.2.10)

Durch Lösen der Gl. 2.2.10 findet man einen endlichen Sprung in der Wärmekapazität bei $T = T_c$. Dies entspricht einem kritischen Exponenten $\mathbf{a}^+ = \mathbf{a}^- = 0$.

Die kritischen Exponenten n und h leiten sich aus der Korrelationsfunktion des Ordnungsparameters ab. Diese beschreibt die Abweichungen des Ordnungsparameters von seinem Mittelwert (Fluktuationen) an den Orten r und r':

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \langle P(\mathbf{r})P(\mathbf{r}')\rangle - \langle P(\mathbf{r})\rangle\langle P(\mathbf{r}')\rangle =$$

= $\langle (P(\mathbf{r}) - \langle P(\mathbf{r})\rangle)(P(\mathbf{r}') - \langle P(\mathbf{r}')\rangle)\rangle$ (2.2.11)

Um die Korrelationsfunktion zu berechnen, muß wieder auf die ortsabhängige Beschreibung zurückgegriffen werden (Gl. 2.2.4). Minimieren der Gl. 2.2.4 liefert das konjugierte Feld *E*, das sich nun variieren läßt:

$$dE(\mathbf{r}) = \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dE(\mathbf{r}') d^{3}r =$$

$$= \frac{1}{k_{B}T} \left[A + 3B \langle P(\mathbf{r}) \rangle^{2} - D\Delta_{r} \right] \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dE(\mathbf{r}') d^{3}r'$$
(2.2.12)

Hierbei wurde das sogenannte *Fluktuations-Dissipations-Theorem*, $\mathbf{d}\langle P(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{k_B T} \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{d} E(\mathbf{r}') \mathrm{d}^3 \mathbf{r}'$, benutzt. Die Gl. 2.2.12 führt schließlich zur Bestimmungsgleichung der Korrelationsfunktion, $(A + 3B\langle P(\mathbf{r})\rangle^2 - D\Delta_r)g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = k_B T \mathbf{d}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Durch Lösen dieser Gleichung ergeben sich die Korrelationsfunktion und die Korrelationslänge **x**, die im kritischen Bereich die folgende Form haben:

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{k_B T}{4pD(T)} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\mathbf{x}(T)}\right)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{d-2+h}}$$
(2.2.13)

$$\mathbf{x}^{+}(T) = \sqrt{\frac{D(T)}{A_{0}}} |T - T_{C}|^{-1/2} \qquad (T > T_{C})$$
(2.2.1)

$$\mathbf{x}^{-}(T) = \sqrt{\frac{D(T)}{2A_0}} |T - T_c|^{-1/2} \qquad (T < T_c).$$

Der kritische Exponent der Korrelationsfunktion ist damit $\mathbf{n}^+ = \mathbf{n}^- = \frac{1}{2}$. Wegen der Divergenz der Korrelationslänge bei $T = T_C$ vereinfacht sich die Korrelationfunktion in Gl. 2.2.13 zu einer Potenzfunktion:

mit

4)

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{k_B T}{4\mathbf{p}D(T_C)} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{d-2+h}}.$$
(2.2.15)

d ist die Gitterdimension. h ist ein Korrekturexponent, der ausdrückt wie das System für $T = T_C$ vom klassischen Verhalten (Ornstein-Zernike-Verhalten) abweicht. Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie ist der Exponent h = 3 - d = 0.

2.2.2 Gültigkeit der Ginzburg-Landau-Theorie

Die Ginzburg-Landau-Theorie ist eine der wenigen, die sich streng lösen läßt. Es gelten jedoch einige gravierende Einschränkungen. So ist zu beachten, daß die Fluktuationen des Ordnungsparameters im Ansatz der Ginzburg-Landau-Theorie (Gl. 2.2.4) nicht direkt enthalten sind, da Terme vom Typ $P(\mathbf{r})P(\mathbf{r'})$ fehlen (siehe Gl. 2.2.11). Die Fluktuationen werden nur über das Fluktuations-Dissipations-Theorem eingeführt (siehe Kapitel 2.2.1). Außerdem muß der wahrscheinlichste Ordnungsparameter bei starken Fluktuationen nicht notwendigerweise mit dessen Mittelwert im Gleichgewicht übereinstimmen. Dies wurde aber bei der gesamten bisherigen Betrachtung vorausgesetzt.

Für die Ginzburg-Landau-Theorie muß also gelten, daß die Fluktuationen für alle Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|$ innerhalb der Korrelationslänge klein gegenüber dem thermischen Mittelwert des Ordnungsparameters sind:

$$\left\langle \left(P - \left\langle P \right\rangle\right)^2 \right\rangle^2 \stackrel{!}{\ll} \left\langle P \right\rangle^2.$$
 (2.2.16)

Daraus folgt mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem (siehe oben) sowie Gl. 2.2.14, 2.2.9 und 2.2.8 am Phasenübergang die Bedingung für die Gültigkeit der Ginzburg-Landau-Theorie (*Ginzburg-Kriterium*):

$$\frac{\boldsymbol{e}_{0}B\boldsymbol{k}_{B}}{2A_{0}^{2}T_{C}\boldsymbol{x}_{0}^{d}} << 1.$$
(2.2.17)

Diese Gleichung ist exakt, wenn die Korrelationslänge $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}(T=0)$ unendlich ist. Da dies meist nicht der Fall ist, kann dieses Kriterium für d < 4 (= obere kritische Dimension) in der Regel nicht erfüllt werden. Aus diesem Grund ist die Ginzburg-Landau-Theorie zur Beschreibung von realen Systemen oft nicht geeignet. Eine Ausnahme bilden hier z.B. die Supraleiter, bei denen \mathbf{x}_0 sehr groß ist, so daß dieses Kriterium auch für d = 3 bis dicht an T_C heran erfüllt werden kann.

In ähnlicher Weise sollten sich auch Ferroelektrika mit langreichweitiger dipolarer Wechselwirkung verhalten. Es ist jedoch plausibel, daß dieses Argument bei starker intrinsischer Unordnung nicht mehr gültig sein kann. Bei Relaxor-Ferroelektrika mit genügend großer Ladungsunordnung wie SBN beträgt \mathbf{x}_0 mit Sicherheit nur einige Nanometer, so daß Gl. 2.2.17 nicht erfüllt werden kann. Dies ist der Grund dafür, daß "nicht-klassisches" kritisches Verhalten in diesen Systemen beobachtet werden kann (siehe Kapitel 2.3). Als weitere Einschränkung ist zu erwähnen, daß die Fluktuationen als isotrop angenommen wurden. Diese Annahme ist z.B. für uniaxiale Systeme wie SBN nicht erfüllt. Die Anisotropie müßte hier im Fluktuations-Dissipations-Theorem mit berücksichtigt werden.

2.3 Relaxoreigenschaften von Ferroelektrika

Ein ferroelektrischer Relaxor ist durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

(i) Das Maximum der Permeabilität, $\mathbf{c} = \mathbf{c}' + i\mathbf{c}''$, zeigt eine erhebliche Abhängigkeit von der Meßfrequenz.^[1,2] Abb. 2.3.1 zeigt dieses Verhalten am Beispiel des SBN:Ce_x. In Abb. 2.3.1(a) ist der Realteil der Permeabilität, \mathbf{c}'_{33} , aufgetragen. Er ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Systems. Die sehr runden Maxima verschieben sich mit steigenden Meßfrequenzen zu höheren Temperaturen und nehmen im Wert deutlich ab. Dieser Effekt läßt sich noch steigern, indem man die Ce³⁺-Dotierung des Systems erhöht. Dadurch wird zusätzlich eine lokale Ladungsunordnung in das SBN eingebracht, was die Relaxoreigenschaften des Systems erhöht (siehe Kapitel 3). Ein analoges Verhalten zeigen die Imaginärteile der Permeabilität, \mathbf{c}''_{33} , (Abb. 2.3.1b), die mit den dielektrischen Verlusten gleichzusetzen sind.



Abbildung 2.3.1: Suszeptibilitätskomponenten c'_{33} (a) und c''_{33} (b) von SBN:Ce_x, x = 0, 0,0066, 0,0113 und 0,0207, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Meßfrequenz.^[32]

(ii) Oberhalb des Phasenübergangs beobachtet man noch eine lokale Polarisation.^[1,2] Diese korrelierten Bereiche werden auch als *Nanocluster* bezeichnet. Bei SBN ist dieser sogenannte *Precursorbereich* in einem Temperaturbereich von ca. 100 K oberhalb von T_C anzutreffen (siehe Kapitel 5.2).

(iii) Nach dem Abkühlen im Nullfeld findet man einen strukturellen Symmetriebruch in der polaren Phase. Eine makroskopische spontane Polarisation wird aufgrund von mikroskopischen Domänenstrukturen jedoch nicht beobachtet.^[1,2] Diese sogenannten *Nanodomänen* entstehen beim Abkühlen am Phasenübergang aus den polaren Clustern und weisen unterhalb von T_C eine extrem verlangsamte Dynamik auf. Man spricht in diesem Fall auch vom "Einfrieren" der Domänen. Daraus erklärt sich auch, daß die Hochtemperatur-Relaxor-Phase ergodisch ist, die polare Tieftemperaturphase jedoch nicht.

Die letzten beiden Aspekte des Relaxorverhaltens werden in der vorliegenden Arbeit (u.a. in Kapitel 6) eingehend untersucht. Es wurde die Vermutung untermauert, daß die Entstehung der Nanocluster im Precursorbereich durch einen Zufallsfeld-Mechanismus als Konsequenz der lokalen Ladungsunordnung beschrieben werden kann. So hat es sich gezeigt, daß SBN:Ce_x der gleichen Universalitätsklasse wie das dreidimensionale Zufallsfeld-Ising-Modell angehört (siehe Kapitel 5). Daher soll dieses Modell im nächsten Kapitel beschrieben werden.

2.3.1 Das Zufallsfeld-Ising-Modell (RFIM)

Das Zufallsfeld-Ising-Modell (random-field Ising model, RFIM)^[17-20] wird durch die folgende Hamilton-Funktion definiert:

$$\widetilde{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \sum_i (H+h_i) S_i , \qquad (2.3.1)$$

wobei die erste Summe nur über die nächsten Nachbarn ausgeführt werden soll. Der erste Term beschreibt die ferroische Wechselwirkung der Spins (bzw. Pseudospins) $S_{i,j} = \pm 1$. Im ferroelektrischen Fall entspricht das der Wechselwirkung der lokalen Dipolmomente. J > 0 ist dabei die Wechselwirkungskonstante. H ist das zum Ordnungsparameter konjugierte Feld, bei einem ferroelektrischen System also das äußere, elektrische Feld E. h_i sind die eingefrorenen lokalen Zufallsfelder. Da sie keine Vorzugsrichtung in das System einbauen dürfen, gilt $\langle h_i \rangle = 0$ und $\langle h_i^2 \rangle \neq 0$. Dieser Anteil am zweiten Term beschreibt bei magnetischen Systemen die Zeeman-Energie.

Im Fall des SBN sind diese Zufallsfelder auf die ungeordnete Struktur bzw. die durch die Dotierung hervorgerufene Ladungsunordnung zurückzuführen (siehe Kapitel 3). Es ist anzunehmen, daß sie einer gaußförmigen Verteilung gehorchen,

$$P(h_i) = \sqrt{\frac{1}{2\boldsymbol{p}\boldsymbol{s}^2}} \cdot \exp\left(-\frac{h_i^2}{2\boldsymbol{s}^2}\right), \qquad (2.3.2)$$

wobei 2*s* die Halbwertsbreite der Verteilung ist. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes, H = 0, existiert ein langreichweitig geordneter Grundzustand für d > d_l = 2. Dies ergibt sich aus einer Energiebilanzierung bei der Bildung von Domänen. Bei einer Domänengröße *L* ist der Energieverlust durch die Domänenwand proportional zu *L*^{d-1} und der Energiegewinn durch die Bildung der Domänen aufgrund der Zufallsfelder proportional zu *L*^{d/2}. Durch Minimierung der Gesamtenergie (siehe Kapitel 2.2 und 2.4) ergibt sich damit die untere kritische Dimension d_l = 2.^[17] Bis zu dieser Dimension wird die langreichweitige Ordnung durch die Zufallsfelder zerstört.

2.4 Ferroelektrische Domänen

Da SBN ein uniaxiales System ist, sind dort nur 180° -Domänen zu erwarten. Die anschließende Betrachtung soll sich auf diesen Fall beschränken, wobei eine periodische Domänenstruktur mit einer einheitlichen Domänenbreite *d* angenommen werden soll (Abb. 2.4.1). Für den Fall, daß statische, ferroelektrische Domänen im System existieren, muß Gl. 2.2.6 modifiziert werden,^[7]

$$G(P,T) = G_0 + \int \left(\frac{A}{2}P^2 + \frac{B}{4}P^4\right) dV + W_W + W_E.$$
 (2.4.1)

 W_W ist die Energie, die für eine Domänenwand aufgebracht werden muß. Sie ist proportional zur Fläche der Domänenwand,

$$W_{W} = \left(\frac{\mathbf{s}}{d}\right) \cdot V, \qquad (2.4.2)$$

wobei s/d die lineare Energiedichte der Wand pro Volumeneinheit ist. W_E ist die Energie aufgrund von depolarisierenden Feldern, hervorgerufen durch nicht kompensierte Polarisationsladungen an den Kristalloberflächen,

$$W_E = \frac{1}{2} \int \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \, \mathrm{d}V = \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{e}}{\mathbf{e}_0} L^2 P^2 \mathrm{d}V \,. \tag{2.4.3}$$

 $\mathbf{D} = e \mathbf{e}_0 \mathbf{E} = \mathbf{e}_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ist dabei die sogenannte dielektrische Verschiebung.



Abbildung 2.4.1: Periodische Streifendomänenstruktur. Die Pfeile markieren die Polarisationsrichtungen.

Das depolarisierende Feld ist gegeben durch $\mathbf{E} = -L/\boldsymbol{e}_0 \cdot \mathbf{P}$, wobei *L* der depolarisierende Faktor ist. Im Gleichgewicht sind die Polarisationsladungsdichten an den Kristalloberflächen durch freie Ladungsträger kompensiert, so daß keine depolarisierenden Felder auftreten. In einem Isolator in einer isolierten Umgebung wird dieses Gleichgewicht jedoch nur sehr langsam erreicht und die Energie W_E kann sehr große Werte annehmen. Dem entgeht der Kristall, indem er Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung ausbildet. Ist das Gleichgewicht erreicht und alle depolari-

sierenden Felder sind kompensiert, sollte der Monodomänenzustand die energetisch günstigste Konfiguration darstellen. Im allgemeinen wird dieser Gleichgewichtszustand aber selten erreicht. Dies hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. der Kristallsymmetrie, der elektrischen Leitfähigkeit, der Defektstruktur und natürlich der Vorbehandlung sowie der Geometrie der Probe.

Für die in Abb. 2.4.1 gezeigte Struktur läßt sich W_E berechnen:^[33,34]

$$W_E = 3.4 \cdot \frac{dP_0^2}{(\boldsymbol{e}_a \boldsymbol{e}_c)^{1/2} t} V.$$
(2.4.4)

Dabei ist P_0 die Sättigungspolarisation. Man mißt sie im Kern der Domäne, weit weg von den Domänenwänden und der Kristalloberfläche. e_a und e_c sind die dielektrischen Konstanten senkrecht und parallel zur Polarisationsrichtung. Beim SBN entsprechen sie in der Matrix-Notation e_{11} und e_{33} . Durch Minimieren der Energie $W_E + W_W$ erhält man die Domänenbreite *d* im Gleichgewicht,

$$d = 0.54 \cdot \left(\frac{\mathbf{s} \left(\mathbf{e}_{a} \mathbf{e}_{c}\right)^{1/2} t}{P_{0}^{2}}\right)^{1/2}.$$
 (2.4.5)

Für Ferroelektrika gilt dabei üblicherweise, daß $(e_a e_c)^{1/2} >> 1$ ist. P_0 muß aus der Gl. 2.4.1 bestimmt werden. Die Breite der Domänen ist also proportional zur Wurzel aus der Kristalldicke *t*. Dies kann auch tatsächlich im Experiment beobachtet werden.^[34] Größere Domänen als in Gl. 2.4.5 werden durch die depolarisierenden Felder unterdrückt und kleinere durch die ansteigende Domänenwandenergie. Verringert man dagegen die Kristalldicke bis in die Größenordnung der Domänen minimiert werden. In diesem Fall wird die Ferroelektrizität des Systems zerstört.^[35] Diese untere Grenze ist sehr stark von der Kristallsymmetrie und –geometrie abhängig und ist z.B. Thema aktueller Forschung im Bereich moderner Speichertechnologien.^[36,37]

Bei dieser Betrachtung wurde der Einfluß von freien Ladungsträgern vernachlässigt. Wie bereits oben erwähnt, haben diese einen entscheidenden Einfluß auf die Kompensation der depolarisierenden Felder. Da dies ein zeitabhängiger Prozeß ist, sind beim Abkühlen aus der paraelektrischen Phase in die ferroelektrische um so größere Domänen zu erwarten, je größer die Leitfähigkeit des Systems ist. Außerdem werden die Ladungsträger auch zur Kompensation von 180°-Domänenwänden im Volumen des Kristalls benötigt. Bei diesen reziproken Domänen stehen an den Wänden Polarisationsladungsdichten gleichen Vorzeichens gegeneinander und müssen durch freie Ladungsträger mit entgegengesetztem Vorzeichen kompensiert werden. Anderenfalls sind diese Domänenkonfigurationen nicht stabil.

Die Zufallsfelder des SBN haben ebenfalls einen großen Einfluß auf die Domänengröße und -form. Zum einen verringern sie die Domänengrößen und führen vor allem zu einer Domänengrößenverteilung, da nun zusätzliche, lokale Felder im System existieren, welche die Bildung von lokalen Domänen unterstützen. Zum anderen werden die glatten Domänenwände aufgerauht, ebenfalls aufgrund der Konfiguration der lokalen Zufallsfelder (siehe Kapitel 6).