

Dielektrisches Großsignalverhalten hochreiner Lock-in-Phasen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Tilo Hauke

geb. am: 30.05.1968 in: Zeitz

Gutachterin bzw. Gutachter

1. Prof. Dr. H. Beige

2. Prof. Dr. S. Trimper

3. Prof. Dr. L. Bohatý

Halle (Saale), 28. Mai 1999

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Verzeichnis der in der Arbeit verwendeten Formelzeichen	III
1 EINLEITUNG	1
1.1 Motivation der Arbeit	1
1.2 Überblick über die Arbeit	2
2 FERROELEKTRIKA UND NICHTLINEARE DYNAMIK	3
2.1 Ferroelektrische Phasenumwandlungen	3
2.1.1 Grundlegende Eigenschaften von Ferroelektrika	3
2.1.2 LANDAU-Theorie ferroelektrischer Phasenumwandlungen	4
2.1.3 Domänen und Umschaltverhalten	7
2.2 Rb_2ZnCl_4 - ein Ferroelektrikum mit incommensurabler Zwischenphase	10
2.2.1 Incommensurable Phasenumwandlungen	10
2.2.2 LANDAU-Theorie incommensurabler Phasenumwandlungen	11
2.2.3 Dielektrische Eigenschaften und Umschaltverhalten	14
2.2.4 Direkte Beobachtung der Domänenwände	18
2.3 Phänomene der Nichtlinearen Dynamik	19
2.3.1 Grundlegende Begriffe der Nichtlinearen Dynamik	19
2.3.2 Der dielektrisch nichtlineare Serienschwingkreis	21
3 MEßMETHODEN	24
3.1 Messung von Polarisaton und Stromdichte	24
3.2 Messungen im nichtlinearen Serienschwingkreis	26
4 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND MODELLIERUNG	27
4.1 Grundmodell	27
4.1.1 Die Differentialgleichung für das Umschaltverhalten	27
4.1.2 Verteilung des Domänenwandabstandes	30
4.2 Wechselwirkung zwischen Domänenwänden	33
4.2.1 Rekonstruktion der Masterkurve	33
4.2.2 Untersuchung der Masterkurve	37
4.2.3 Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Domänenwänden ..	45

4.3 Umschaltdynamik	58
4.3.1 Bedeutung der Feldstärkeanstiegsgeschwindigkeit	58
4.3.2 Rekonstruktion der Viskositätsfunktion	60
4.3.3 Modellierung dynamischer Hysteresekurven	62
4.3.4 Temperaturabhängigkeit der Umschaltdynamik	72
4.4 Untersuchungen im nichtlinearen Serienschwingkreis	77
4.4.1 Die Bewegungsgleichung im nichtlinearen Serienschwingkreis	77
4.4.2 Reduktion auf den Potenzreihenansatz	80
4.4.3 Berücksichtigung einer Verteilung des Domänenwandabstands	84
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	88
LITERATURVERZEICHNIS	90
ANHANG	93

Verzeichnis der in der Arbeit verwendeten Formelzeichen

A, B	Koeffizienten des LANDAU-		schmelzen der Domänenwände
C	Potentials	E_{\max}	maximale Feldstärke
A_P	Probenfläche	E_{NL}	Feldstärke über der Probe
a_1, a_2	Koeffizienten der Masterkurve in der Polarisationsformulierung	ΔE	Abstand eines Punktes der Hysteresekurve von der Masterkurve
α, β, δ	Koeffizienten des LANDAU-	ϵ	Dielektrizitätskonstante (DK)
γ, κ, ζ	Potentials von IC-Phasen	ϵ_∞	optische DK
α_i, γ_i	Koeffizienten der Potenzreihenentwicklung	F	Kraft
b	Koeffizient der abstoßenden Wechselwirkung	F_{DW}	abstoßende Kraft zwischen den Domänenwänden
b_1, b_2	Koeffizienten der Ein-Nachbar-Näherung	F_{el}	treibende Kraft
b_{St}	Breite eines Stripples	F_{Pin}	Pinningkraft
β	Viskositätskoeffizient	F_{res}	resultierende Kraft
C_{NL}	nichtlineare Kapazität der ferroelektrischen Probe	$F_{res,Def}$	Beitrag der Defekte zur rücktreibenden Kraft auf eine Wand
C_M	Kapazität der Meßbeschaltung	$F_{res,qs}$	resultierende Kraft im quasistatischen Fall
C_{ST}	Kapazität des SAWYER-TOWER-Kondensators	F_S	Bildungsenergie einer Discommensuration
c_1, c_2	Koeffizienten der Masterkurve in der Positionsformulierung	F_{Vis}	Reibungskraft, Viskositätsfunktion
c_{Probe}	Wärmekapazität der Probe	f	freie Energiedichte, Frequenz
c_{mol}	molare Wärmekapazität	\bar{f}	mittlere freie Energiedichte
χ_0	optische Suszeptibilität	f_{qs}	Grenzfrequenz des quasistatischen Gebietes
\vec{D}, D	dielektrische Verschiebung	f_R	Relaxationsfrequenz
d_p	Probendicke	G	GIBBSsches Potential
E	elektrisches Feld	G_0	temperaturunabhängiger Anteil des Potentials
E^*	Feldstärke nach Rekonstruktion der Masterkurve	g_i	Häufigkeit eines Bereichs
E_{1N}	Gültigkeitsbereich der Ein-Nachbar-Näherung	\vec{H}	Vektorfunktion
E_C	Koerzitivfeldstärke	H_{ij}, h_i	Hilfsgrößen
$E_{C,qs}$	quasistatische Koerzitivfeldstärke	j	Stromdichte
E_{dyn}	Feldstärke, bei der ein Wechsel vom quasistatischen zum dynamischen Verhalten erfolgt	j_{max}	maximale Stromdichte während des Umschaltens
E_{jmax}	Feldstärke der maximalen Stromdichte	K	CURIE-Konstante
E_G	Grenzfeldstärke für das Ver-	K_1, K_2	Koeffizienten einer linearen Regression
		\vec{k}	Modulationsvektor der IC-Modulation
		L_0	Spuleninduktivität

l_p	Länge der Probe in Richtung der IC-Modulation		elektrische Verluste
l_{st}	Länge eines Stripples	t	Zeit
μ	Domänenwandbeweglichkeit	t_S	Schaltzeit in Rechteckfeldern
N	Domänenwandanzahl	θ	kritischer Exponent
N_{Def}	Defektkonzentration	U_0, ω	Amplitude, Kreisfrequenz der Anregungsspannung
n_{DW}	Domänenwanddichte	U_{Cm}	Spannungsabfall über dem Meßkondensator
\bar{n}_{DW}	Erwartungswert der Domänenwanddichte	U_{ext}	externe Anregungsspannung
n_s	Solitonendichte	U_{Lo}	Spannungsabfall über der Spule
Δn_{12}	Doppelbrechungsindex	$U_{meß}$	Spannungsabfall über der Meßbeschaltung
P	dielektrische Polarisierung	U_p	Spannungsabfall über der Probe
P_0	spontane Polarisierung	U_{Rm}	Spannungsabfall über dem Meßwiderstand
P_G	Polarisierung, bei der benachbarte Domänenwände sich berühren	v_{DW}	Domänenwandgeschwindigkeit
P_R	remanente Polarisierung	v_∞, E_A	Koeffizienten im JANTA-Ansatz
$P_{R,qs}$	quasistatische remanente Polarisierung	W_B	Bildungsenergie der Domänenwände
ΔP_a	absoluter Fehler der Ein-Nachbar-Näherung	W_{DW}	Energie der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Wänden
p	Vervielfachung der Elementarzelle während der Lock-in Phasenumwandlung	W_{el}	Gewinn an elektrischer Energie
\bar{p}	Parametersatz	W_{Ver}	in Wärme umgesetzte elektrische Arbeit
Q	Ordnungsparameter	w	Weite einer Domänenwand
R_M	Widerstand der Meßbeschaltung	x	Ortskoordinate, Auslenkung einer Domänenwand
r, φ	Komponenten der Polarkoordinaten des Ordnungsparameters	x_0	Abstand der Discommensurationen bzw. Domänenwände
r_0	Betrag des Ordnungsparameters in der CAA	x_+, x_-	Weite der Domänen mit zu paralleler bzw. antiparalleler Polarisierung
S	Normierungskonstante	\bar{x}_0	allgemein Koordinaten
s	Steifigkeit einer Wand	x_{0m}	Wandabstand mit der größten Wahrscheinlichkeit
T	Temperatur	\bar{x}_0	Erwartungswert des Domänenwandabstandes
T^*	Temperatur (≈ 160 K), bei der Anomalien auftreten	x_G	Domänenwandposition, bei der benachbarte Wände sich berühren
T_0	Phasenumwandlungstemperatur	$x_{R,qs}$	remanente Domänenwandposition im quasistatischen Fall
T_C	Curietemperatur	\bar{z}	Vektor der Positionen und Geschwindigkeiten der Wände
T_i	Temperatur der Phasenumwandlung paraelektrisch - IC-Phase		
T_{Impuls}	Impulslänge		
T_P	Periodendauer		
ΔT_{Ver}	Erwärmung der Probe durch di-		

1 EINLEITUNG

1.1 Motivation der Arbeit

Ferroelektrika beschäftigen bereits seit einigen Jahrzehnten sowohl die Grundlagenforschung als auch die Materialentwicklung. Ihre vielen hervorragenden Eigenschaften machen sie für industrielle Anwendungen sehr attraktiv. Unter anderem beeinflusst durch die Entwicklung nicht-flüchtiger ferroelektrischer Speicher wurde in den letzten Jahren den nichtlinearen Eigenschaften, insbesondere dem dielektrischen Umschaltverhalten, verstärktes Interesse gewidmet. Die für das Umschaltverhalten verantwortlichen Prozesse sind jedoch sehr komplex, und es gelang bisher nur in Einzelfällen eine gute quantitative Modellierung der experimentellen Daten.

Daher ist es naheliegend, zunächst Systeme zu untersuchen, bei denen der Umschaltprozeß auf möglichst einfache Weise vonstatten geht. So haben viele Dielektrika vom A_2BX_4 -Typ, wie z.B. Rb_2ZnCl_4 -Kristalle, in ihrer ferroelektrischen Phase eine eindimensionale Domänenstruktur. Diese resultiert aus der incommensurablen Modulation der der ferroelektrischen Phase vorangehenden IC-Phase. Die Eigenschaften solcher Kristalle sind allerdings stark von der Konzentration an Defekten abhängig, und so sind trotz der einfachen Domänenstruktur das Umschaltverhalten und die dielektrischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten hochreinen Rb_2ZnCl_4 -Kristalle nur zum Teil verstanden.

Eine neuartige Herangehensweise zur experimentellen Untersuchung von nichtlinearen Materialeigenschaften ergibt sich durch die Integration eines Ferroelektrikums in einen nichtlinearen Serienschwingkreis. Dieses System zeigt viele bekannte Phänomene der nichtlinearen Dynamik wie Bifurkationen und chaotisches Verhalten. Durch die sehr empfindliche Reaktion dieser Meßmethode auf geringste Parameteränderungen ist es zugleich ein leistungsstarkes und hochempfindliches Detektionssystem für Veränderungen von Materialeigenschaften. In der Vergangenheit wurden bereits phänomenologische Modelle entwickelt, die das experimentelle Verhalten des nichtlinearen Serienschwingkreises sehr gut beschreiben. Die Korrelation der Koeffizienten dieses phänomenologischen Ansatzes mit materialspezifischen Parametern ist jedoch ein noch nicht vollständig gelöstes Problem.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Modell zur Beschreibung des quasistatischen und dynamischen Umschaltverhaltens von Ferroelektrika mit eindimensionaler Domänenstruktur aufzustellen. Das Modell wird experimentell am Beispiel von hochreinen Rb_2ZnCl_4 -Kristallen überprüft. Aus dem Vergleich von Modell und experimentellen Ergebnissen werden weitere Erkenntnisse über die in diesen Kristallen ablaufenden Prozesse gewonnen. Die Anwendung dieses Modells auf den nichtlinearen Serienschwingkreis demonstriert die erfolgreiche Verknüpfbarkeit von Materialparametern mit aus der phänomenologischen Beschreibung erhaltenen Koeffizienten.

1.2 Überblick über die Arbeit

Nach der Einleitung wird im Kapitel 2 der aktuelle Stand der Forschung vorgestellt. Im ersten Teil wird ein Überblick über die Eigenschaften von Ferroelektrika gegeben, Domänenstruktur und Modelle zum Umschaltverhalten bilden Schwerpunkte. Der zweite Teil beschäftigt sich mit incommensurablen und Lock-in Phasen, insbesondere der Domänenstruktur dieser Kristalle und ihrer Bedeutung für die dielektrischen Eigenschaften und das Umschaltverhalten. Der dritte Teil behandelt grundlegende Phänomene der Nichtlinearen Dynamik und die Bedeutung der Ferroelektrika für dieses Forschungsgebiet.

Im Kapitel 3 werden die verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt.

Zu Beginn des Kapitels 4 wird ein Modell für das Umschaltverhalten von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen bei beliebigen Anregungsbedingungen aufgestellt. Dabei werden Schwankungen von Probenparametern innerhalb des Kristalls mitberücksichtigt.

Im Kapitel 4. 2 wird aus den experimentellen Hysteresekurven eine "Masterkurve" rekonstruiert, die die Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden widerspiegelt. Unter Ausnutzung dieser Rekonstruktion wird der Temperaturverlauf verschiedener Probenparameter, wie z.B. der Domänenwanddichte, bestimmt und diskutiert.

Das Kapitel 4. 3 beschäftigt sich mit der Dynamik des Umschaltverhaltens. Die numerischen Lösungen der Modellgleichung werden bezüglich ihrer Wiedergabe der Form der Hysteresekurven und der Frequenzabhängigkeit von Koerzitivfeldstärke und remanenter Polarisation untersucht. Ein analytisch lösbares, vereinfachendes Modell wird verwendet, um die beobachteten Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten der charakteristischen Größen qualitativ zu verstehen.

Die Ergebnisse der Kapitel 4. 2 und 4. 3 werden im letzten Teil des Kapitels 4 auf das Verhalten von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen im nichtlinearen Serienschwingkreis übertragen. Die aufgestellte Modellgleichung wird zum einen numerisch gelöst, zum anderen durch vereinfachende Annahmen auf einen bereits bekannten Ansatz reduziert. Beide Lösungen werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Abschließend werden die Ergebnisse im Kapitel 5 zusammengefaßt und Ideen zur Fortsetzung dieser Arbeit vorgestellt.

2 FERROELEKTRIKA UND NICHTLINEARE DYNAMIK

2.1 Ferroelektrische Phasenumwandlungen

2.1.1 Grundlegende Eigenschaften von Ferroelektrika

Unter den 32 Kristallklassen gibt es 21 nichtzentrosymmetrische, von denen wiederum elf singular polar Richtungen aufweisen /1/. In solchen Kristallen kann auch ohne ein äußeres elektrisches Feld E eine elektrische Polarisierung P existieren, man spricht in diesem Fall von einer spontanen elektrischen Polarisierung P_0 ¹. Da diese sich im allgemeinen mit der Temperatur T ändert, werden derartige Kristalle als Pyroelektrika bezeichnet. Eine Untergruppe der Pyroelektrika sind die ferroelektrischen Kristalle. Diese sind spontan polarisierte Dielektrika, innerhalb derer sich Gebiete mit unterschiedlicher Richtung der spontanen Polarisierung ausbilden /1, 2/.

In den meisten Fällen tritt eine Phasenfolge paraelektrische Hochtemperaturphase - ferroelektrische Tieftemperaturphase auf. Es können, wie im BaTiO₃, auch Phasenumwandlungen zwischen mehreren ferroelektrischen Phasen auftreten.

In der ferroelektrischen Phase kann die spontane Polarisierung mehrere gleichberechtigte Orientierungen einnehmen. Allgemein ist die Zahl der möglichen Orientierungen der spontanen Polarisierung gleich dem Verhältnis der Zahl der Symmetrieelemente der paraelektrischen zu derjenigen der ferroelektrischen Phase /2, 3/. Ist das Auftreten von P_0 nur in einer Richtung (mit zwei verschiedenen Orientierungen) möglich, so spricht man von einem einachsigen oder uniaxialen Ferroelektrikum, andernfalls von einem mehrachsigen Ferroelektrikum.

In der paraelektrischen Phase wird dicht oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur T_0 oft ein CURIE-WEISS-Gesetz für die Dielektrizitätskonstante ϵ gefunden /4/:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{K}{T - T_C} . \quad (2.1)$$

Dabei sind T_C die CURIE-Temperatur, K die CURIE-Konstante und ϵ_{∞} die optische Dielektrizitätskonstante. T_C und T_0 liegen nahe beieinander oder sind bei einer Phasenumwandlung zweiter Art sogar gleich, so daß ϵ in der Nähe von T_0 stark wächst und theoretisch unendlich groß werden kann. Oft hat die Dielektrizitätskonstante mit sinkender Temperatur noch bis weit in die ferroelektrische Phase einen hohen Wert.

Wenn die Orientierung der spontanen Polarisierung mit experimentell erreichbaren Feldstärken umgeschaltet werden kann, tritt als typisches Merkmal eines Ferroelektrikums die in Abb. 2. 1 schematisch dargestellte dielektrische Hysterese auf /2/: Wird ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld an den Kristall angelegt, findet man einen nichtlinearen und hysteretischen

¹ Im weiteren soll auf die explizite Bezeichnung "elektrisch" verzichtet werden, so daß unter Polarisierung die elektrische Polarisierung, unter Feld das elektrische Feld usw. zu verstehen sind. Auch auf die explizite Kennzeichnung vektorieller und tensorieller Größen wird soweit wie möglich verzichtet

Zusammenhang zwischen Polarisation und Feldstärke.

Zur grundlegenden Beschreibung der dielektrischen Hysterese (kurz Hysterese) werden einige charakteristische Größen angegeben: Die Koerzitivfeldstärke E_C ist die Feldstärke, bei der $P = 0$ ist; die remanente Polarisation P_R ist die Polarisation bei $E = 0$. Die spontane Polarisation P_0 kann durch eine Extrapolation des bei großen Feldstärken linearen Verlaufs der Kurve auf die P -Achse gewonnen werden. Diesen hysteresefreien Bereich bei hohen Feldstärken bezeichnet man als Sättigungszweig oder kurz Sättigung. Im Gegensatz zur spontanen Polarisation hängen die Koerzitivfeldstärke und die remanente Polarisation von den Anregungsbedingungen wie Form, Frequenz und Amplitude des externen Feldes ab.

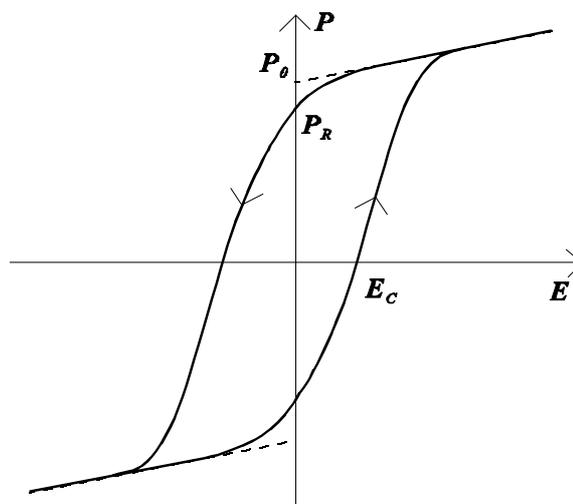


Abb. 2. 1 Schematische Darstellung der dielektrischen Hysterese

2. 1. 2 LANDAU-Theorie ferroelektrischer Phasenumwandlungen

Umwandlungen aus einer paraelektrischen in eine ferroelektrische Phase können im Rahmen der LANDAU-Theorie verstanden werden /5, 6/. Bei einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung ändert sich die Anordnung der Atome im Kristall stetig, und die Symmetrie des Kristalls ändert sich am Umwandlungspunkt sprunghaft. Zur Beschreibung dieses Ordnungsprozesses wird ein Ordnungsparameter Q eingeführt, der in der höhersymmetrischen paraelektrischen Phase gleich null und in der niedersymmetrischen ferroelektrischen Phase von null verschieden sein soll. Kann die Polarisation selbst als Ordnungsparameter verwendet werden, so spricht man von einem eigentlichen Ferroelektrikum. Ist dies nicht der Fall, wird der Kristall als uneigentliches Ferroelektrikum bezeichnet. In der Umgebung der Phasenumwandlungstemperatur ist der Ordnungsparameter klein. Dann kann eine thermodynamische Potentialfunktion des Kristalls, z.B. das GIBBSsche Potential G , in eine Potenzreihe nach Q entwickelt werden:

$$G = G_0 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{i!} \frac{\partial^i G}{\partial Q^i} Q^i . \quad (2. 2)$$

Wegen der Symmetrieeigenschaften der paraelektrischen Phase muß G gegenüber einer Inversion von Q invariant sein, so daß die Glieder mit ungeradem i in Gl. 2. 2 verschwinden müssen. Die übrigbleibenden Koeffizienten geradzahlgiger Ordnung, die als A , B , C ($i = 2, 4, 6$) usw. bezeichnet werden, sind temperatur- und druckabhängig.

Für eine Beschreibung des Verhaltens einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung ist es hinreichend, Gl. 2. 2 bis zum Glied vierter Ordnung zu entwickeln. Zur Sicherung der Existenz eines globalen Minimums des Potentials muß B positiv sein. Dieser Koeffizient wird als temperaturunabhängig angenommen. Der erste Koeffizient, A , wird in eine Potenzreihe nach T entwickelt und die Entwicklung nach dem ersten, linearen Glied abgebrochen:

$$A = A_0(T - T_0) . \quad (2. 3)$$

Für eigentliche Ferroelektrika ergibt sich dann aus Gl. 2. 2

$$G = G_0 + A_0(T - T_0)P^2 + BP^4 . \quad (2. 4)$$

Wird zunächst vorausgesetzt, daß kein externes Feld vorhanden ist, kann der thermodynamische Gleichgewichtswert für P aus der Minimierung des Potentials ermittelt werden:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = E = 2A_0(T - T_0)P + 4BP^3 = 0 , \quad (2. 5)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial^2 P} = \frac{1}{\epsilon} = 2A_0(T - T_0) + 12BP^2 > 0 . \quad (2. 6)$$

Es ergibt sich sowohl oberhalb als auch unterhalb von T_0 ein CURIE-WEISS-Gesetz für ϵ , und T_0 und T_C sind identisch. In der paraelektrischen Phase ist nur der Zustand mit $P = 0$ stabil. Dagegen existieren in der ferroelektrischen Phase zwei stabile Zustände mit gleichem, von null verschiedenem Betrag, aber unterschiedlichen Vorzeichen der spontanen Polarisation P_0 .

Ein nichtverschwindendes Feld in Gl. 2. 5 führt zu einer kubischen Beziehung zwischen E und P , der formal eine dielektrische Hysterese zugeordnet werden kann. Diese Beziehung ist in Abb. 2. 2 graphisch dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dem Zusammenhang nach Gl. 2. 5. Es wurde angenommen, daß sich der Kristall in der ferroelektrischen Phase befindet, d.h., es gilt $T < T_0$.

Betrachtet man das Potential, so lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

Im globalen Minimum haben P und E immer das gleiche Vorzeichen, und nur für $E = 0$ kann die Polarisation die beiden energetisch gleichberechtigten Zustände $+P_0$ und $-P_0$ annehmen. Dann wird die Kurve in der Reihenfolge I \rightarrow II \rightarrow V \rightarrow IV durchlaufen, und die Koerzitivfeldstärke ist somit gleich 0.

Lokale Minima sind dagegen auch auf den Abschnitten II \rightarrow III und V \rightarrow VI vorhanden. Sie entsprechen metastabilen Zuständen. Den

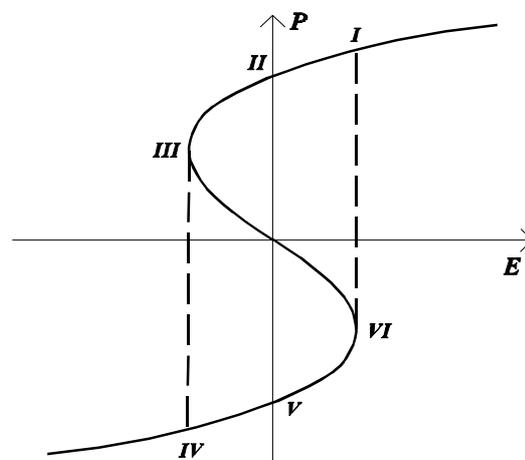


Abb. 2. 2 Zusammenhang zwischen P und E bei einem Ferroelektrikum mit Phasenumwandlung zweiter Ordnung

Stabilitätsgrenzen dieser Zustände kann eine formale Koerzitivfeldstärke zugeordnet werden (Abschnitte VI \rightarrow I und III \rightarrow IV). Diese läßt sich aus dem Verschwinden der zweiten partiellen Ableitungen des Potentials nach der Polarisierung (Gl. 2. 6) ermitteln:

$$E_C = \pm \frac{4}{3} A \sqrt{-\frac{A}{6B}} . \quad (2. 7)$$

In diesem Fall wird die Hystereseurve in der Reihenfolge I \rightarrow III \rightarrow IV \rightarrow VI durchlaufen.

Aus der Anwendung der LANDAU-Theorie für Phasenumwandlungen zweiter Ordnung können also Aussagen über die Stabilitätsgrenzen eines homogen polarisierten Zustands des Kristalls gegenüber einem äußeren elektrischen Feld gewonnen werden.

Die LANDAU-Theorie ist unter bestimmten Voraussetzungen auch auf Phasenumwandlungen erster Ordnung anwendbar. Gehen bei einer solchen Phasenumwandlung die Symmetrieeigenschaften der einen Phase unmittelbar aus denen der anderen hervor, können die Eigenschaften des Kristalls beiderseits des Umwandlungspunktes mit ein- und derselben Potentialfunktion beschrieben werden. Dies bedeutet mikroskopisch, daß die geordnete Phase aus der ungeordneten durch eine kleine, aber sprunghafte Verzerrung des Gitters hervorgeht /2/. Genau dann können Phasenumwandlungen erster Ordnung mit der LANDAU-Theorie beschrieben werden. Der Koeffizient B hat ein negatives Vorzeichen, und in Gl. 2. 2 müssen Glieder bis zu sechster Ordnung (C positiv) berücksichtigt werden:

$$G = G_0 + AP^2 + BP^4 + CP^6 . \quad (2. 8)$$

Ebenso wie bei einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung kann aus Gl. 2. 8 ein CURIE-WEISS-Gesetz für die Dielektrizitätskonstante abgeleitet werden. Hier stimmen jedoch T_0 und T_C nicht miteinander überein. Für $T < T_0$ ist wiederum eine der dielektrischen Hysterese ähnliche Beziehung zwischen Polarisierung und Feldstärke ableitbar, wobei sich eine durch die Koeffizienten A , B und C bestimmte formale Koerzitivfeldstärke ergibt.

Die LANDAU-Theorie vermag eine Reihe von experimentellen Resultaten wie die Eigenschaften der paraelektrischen Phase, Unterschiede zwischen Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung oder die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung in der ferroelektrischen Phase zu beschreiben. Im allgemeinen versagt diese Theorie jedoch bei der quantitativen Beschreibung von in der ferroelektrischen Phase auftretenden Phänomenen. Dies trifft insbesondere auf die Wiedergabe der dielektrischen Hysteresekurven zu.

2. 1. 3 Domänen und Umschaltverhalten

In der LANDAU-Theorie wird angenommen, daß der Kristall in der ferroelektrischen Phase vollständig in einer der möglichen Richtungen polarisiert ist. Tatsächlich spaltet der Kristall jedoch in Domänen auf. Domänen sind homogen polarisierte Gebiete innerhalb des Kristalls. Sie unterscheiden sich in der Richtung der spontanen Polarisation und sind durch Bereiche getrennt, in denen sich die Polarisation kontinuierlich ändert. Diese Bereiche werden Domänenwände oder kurz Wände genannt. Die Geometrie, Größe und Lagebeziehungen der Domänen und der Wände wird als Domänenstruktur bezeichnet.

Eine Ursache für das Aufspalten in Domänen ist die Existenz depolarisierender Felder. Die an der Oberfläche eines eindomänigen Kristalls entstehenden Ladungen würden zu starken elektrischen Feldern führen. Durch die Aufspaltung in Domänen kann die Stärke dieses energetisch ungünstigen Feldes vermindert werden. Jedoch kostet die Bildung von Domänenwänden oft ebenfalls Energie, so daß im einfachsten Fall die Domänenstruktur durch das Gleichgewicht zwischen der Wandenergie und der Energie des depolarisierenden Feldes bedingt ist /2/.

Im Experiment ist der Kristall meist mit Elektroden bedeckt und kurzgeschlossen, so daß keine depolarisierenden Felder auftreten können. Jedoch entstehen auch in diesem Fall allein durch die unterschiedliche Keimbildung in den einzelnen Regionen des Kristalls verschiedene Domänen /1/.

Im allgemeinen wird die Ausbildung der Domänenstruktur durch eine Vielzahl weiterer Faktoren bestimmt, von denen hier zwei wesentliche vorgestellt werden.

- Sind im Kristall keine Raumladungen vorhanden, liefern die MAXWELLSchen Gleichungen

$$\operatorname{div} \vec{P} \approx \operatorname{div} \vec{D} = 0, \quad (2. 9)$$

wobei hier die für Ferroelektrika meist gut erfüllte Beziehung $\vec{P} \approx \vec{D}$ ausgenutzt wurde (\vec{D} ...dielektrische Verschiebung). Aus dieser Bedingung ergibt sich z.B., daß 180°-Wände und 90°-Wände² senkrecht bzw. im Winkel von 45° zur Richtung der spontanen Polarisation der jeweiligen Domänen stehen müssen.

- In der ferroelektrischen Phase entsteht zusätzlich zur spontanen Polarisation immer eine spontane Dehnung. Unterscheiden sich die spontanen Dehnungen benachbarter Domänen, so führt dies zu mechanischen Spannungen innerhalb der Domänenwände, die deren Bildungsenergie erhöhen und damit die Ausbildung der Domänenstruktur beeinflussen.

Die Domänenstruktur beeinflußt in starkem Maße die makroskopischen Eigenschaften des Kristalls, z.B. die Dielektrizitätskonstanten und die elastischen Nachgiebigkeiten. Eine besonders große Rolle spielen die Domänen für die Polarisationsumkehr, die fast immer über eine

² Eine Winkelbezeichnung vor "Wand" besagt, daß sich die Richtungen der spontanen Polarisation der beiden durch die Wand getrennten Domänen um diesen Winkel unterscheiden.

Nukleation von günstig orientierten Domänen, deren Wachstum und Verschmelzen verläuft.

Es existieren Modelle auf der Basis einfacher Annahmen für diese Prozesse, die das Umschaltverhalten beschreiben und charakteristische Beziehungen wie die Frequenz- und Feldstärkeabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke und der Umschaltzeit vorhersagen /7, 8, 9/.

Eine einfache, geometrisch - statistische Theorie ist die KOLMOGOROV-AVRAMI-Theorie /10, 11/, die von ISHIBASHI und TAKAGI /12/ speziell auf uniaxiale Ferroelektrika angewandt wurde. Diese Theorie nimmt an, daß die Nukleation beim Anlegen eines elektrischen Feldes schlagartig vonstatten geht. Unmittelbar nach ihrem Entstehen erstrecken sich die Domänen sofort durch die ganze Dicke des Kristalls. Dabei werden der homogene Fall, bei dem die Nukleation mit einer konstanten Wahrscheinlichkeit pro Flächen- und Zeiteinheit vonstatten geht, und der inhomogene Fall, bei dem alle Domänen unmittelbar bei Einschalten des Feldes nukleiert werden, unterschieden. Für das der Nukleation folgende seitliche Wachstum der Domänenwände werden ebenfalls zwei verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen. Zum einen können sich streifenförmige Domänen nach ihrem Entstehen in einer lateralen Richtung bereits durch den ganzen Kristall erstrecken, so daß sich die Domänenwände nur in einer Richtung weiterbewegen (Dimensionalität 1). Zum anderen werden die Domänen als zunächst punktförmig angenommen, um anschließend in zwei Richtungen kreisförmig weiterzuwachsen (Dimensionalität 2). Die Wandgeschwindigkeit wird als konstant und feldstärkeunabhängig angenommen. Mit diesen Annahmen können Aussagen über die Schaltzeiten in Rechteckfeldern getroffen werden, die teils gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen /12/.

Obwohl die KOLMOGOROV-AVRAMI-Theorie gegenüber der LANDAU-Theorie eine verbesserte Beschreibung des Umschaltverhaltens liefert, sind ihre Annahmen meist zu einfach, um eine gute quantitative Wiedergabe von Hysteresekurven zu ermöglichen.

Daher wurden erweiterte Ansätze untersucht: Zum Beispiel ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Wandgeschwindigkeit v_{DW} und Feldstärke aus dem eindimensionalen P^4 -Modell eine Proportionalität /13/. Andererseits benutzte JANTA für numerische Berechnungen von Hysteresekurven eine empirische Abhängigkeit /14, 15/

$$v_{DW} = v_{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{E}\right), \quad (2. 10)$$

wobei v_{∞} und E_A Koeffizienten sind.

Zwischen Domänenwänden und Kristalldefekten wird häufig eine anziehende Wechselwirkung, das sogenannte "Pinning", beobachtet. Theoretische Untersuchungen der Dynamik getriebener Grenzflächen, als die Domänenwände angesehen werden können, liefern einige interessante Ergebnisse. Für treibende Kräfte, die etwas größer als eine Pinningkraft F_{pin} sind, wird zwischen v_{DW} und auf die Wand wirkender Kraft F ein kritisches Verhalten vorhergesagt:

$$v_{DW} = \begin{cases} 0 & F \leq F_{Pin} \\ \sim (F - F_{Pin})^\theta & F \geq F_{Pin} \end{cases} \quad (2.11)$$

Der Exponent θ kann dabei sowohl kleiner /16/ als auch größer eins sein /17/. Für sehr große Kräfte wird wiederum eine (angenommene) Proportionalität zwischen F und v_{DW} erwartet, jedoch werden über das Verhalten im “Cross-Over”-Bereich zwischen den beiden Gebieten nur wenige Aussagen getroffen.

SHUR und Mitarbeiter führten sehr ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Umschaltverhalten verschiedener Ferroelektrika durch /18, 19, 20/. Dabei wurden insbesondere die Nukleationsmechanismen der Domänen näher betrachtet. Die in situ Beobachtung der Veränderung der Domänenstruktur während des Umschaltens zeigte, daß selbst bei ein- und demselben Kristall z.B. in Abhängigkeit von der Feldstärke unterschiedliche Prozesse dominieren, welche vollkommen verschiedenen Gesetzen unterworfen sind. Die numerischen und analytischen Berechnungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Verläufen von Polarisierung und Schaltstrom. Jedoch kann in Anbetracht der Vielzahl von auftretenden Koeffizienten und den je nach untersuchtem System variierenden Mechanismen kein allgemeingültiges Modell zur Beschreibung des Umschaltverhaltens abgeleitet werden.

2.2 Rb₂ZnCl₄ - ein Ferroelektrikum mit incommensurabler Zwischenphase

2.2.1 Incommensurable Phasenumwandlungen

Eine besondere Gruppe unter den Phasenumwandlungen paraelektrisch - ferroelektrisch sind die Phasenumwandlungen mit incommensurabler Zwischenphase (IC-Phase). Dabei geht der Kristall beim Abkühlen unterhalb einer Temperatur T_i aus der paraelektrischen Phase zunächst in eine incommensurable Phase über. In dieser ist eine physikalische Größe des Kristalls räumlich moduliert, wobei der Wellenvektor \vec{k} der Modulation in keinem rationalen Verhältnis zum reziproken Gitterabstand steht. Damit geht in mindestens einer der Kristallrichtungen die Translationssymmetrie verloren, und man kann in der IC-Phase im eigentlichen Sinne nicht mehr von einem Kristall sprechen. Bei einer Temperatur $T_L < T_i$ findet eine "Lock-in" Phasenumwandlung statt, bei der \vec{k} bei einem rationalen Vielfachen (p -fachen) des ursprünglichen reziproken Gitterabstandes einrastet. In der als Lock-in Phase bezeichneten Tieftemperaturphase zeigt der Kristall wieder in allen Richtungen eine Translationssymmetrie.

Incommensurable Phasen sind keineswegs auf Kristalle mit anschließender ferroelektrischer Phase beschränkt. Andere bekannte Materialien mit einer IC-Modulation sind die "charge density wave" - Systeme oder der Quarz. Im weiteren wird sich jedoch auf Dielektrika vom A₂BX₄-Typ (A = K, Rb, NH₄, ...; B = Se, Be, Cu, Zn, Co, ...; X = Cl, Br, F, ...) beschränkt, die häufig eine Sequenz paraelektrische Phase → eindimensional modulierte IC-Phase → ferroelektrische oder ferroelastische Lock-in Phase aufweisen.

Der Wellenvektor \vec{k} der Modulation liegt auch in der IC-Phase nahe beim p -fachen des reziproken Gittervektors der paraelektrischen Phase. Über die Differenz zwischen diesen beiden Vektoren wird ein Misfitparameter δ_{Mf} definiert, durch den sich die IC-Modulation gut charakterisieren läßt. Unter Verwendung des Misfitparameters ergibt sich für den Wellenvektor der Modulation der Ausdruck (hier sei die \vec{a}_1 -Achse der paraelektrischen Phase mit dem Gitterabstand a_1 die Modulationsrichtung)

$$\vec{k} = 2\pi \left((1 - \delta_{Mf}) \frac{p}{a_1}, 0, 0 \right)^T. \quad (2.12)$$

Der Misfitparameter läßt sich gut mit Hilfe röntgenographischer /21, 22/ oder radiospektroskopischer Untersuchungsmethoden /23-27/ bestimmen. In Rb₂ZnCl₄ springt δ_{Mf} unterhalb T_i auf 0.028 /24/. Er sinkt bei weiterem Kühlen und fällt bei Annäherung an T_L stetig oder sprunghaft auf null /24/. In der IC-Phase wird zwischen Kühlen und Heizen eine thermische Hysterese von δ_{Mf} gefunden /22/, deren Weite stark von der Konzentration an Verunreinigungen abhängt. Diese thermische Hysterese und der Einfluß von Defekten sind eine universelle Erscheinung in IC-Systemen, sie wurden z.B. auch in charge density wave - Systemen beobachtet /28/.

2. 2. 2 LANDAU-Theorie incommensurabler Phasenumwandlungen

Eine Folge paraelektrische Phase \rightarrow IC-Phase \rightarrow Lock-in Phase kann thermodynamisch im Rahmen der LANDAU-Theorie beschrieben werden. Der Ordnungsparameter $Q(x)$ ist dabei komplex und ortsabhängig. Für uneigentliche Ferroelektrika wie Rb_2ZnCl_4 ist die Polarisation ein sekundärer Ordnungsparameter, und die freie Energiedichte $f(x)$ kann durch

$$f(x) = \frac{\alpha}{2} Q Q^* + \frac{\beta}{4} (Q Q^*)^2 - i \frac{\delta}{2} \left(Q \frac{dQ^*}{dx} - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{\kappa}{2} \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} - \frac{\gamma}{2} (Q^{2p} + Q^{*2p}) + \xi (Q^p + Q^{*p}) P + \frac{P^2}{2\chi_0} - PE \quad (2. 13)$$

dargestellt werden (Q^* ...konjugiert komplexer Ordnungsparameter) /29, 30/. Der Koeffizient $\alpha = \alpha_0(T - T_L)$ wird als temperaturabhängig, dagegen die optische Suszeptibilität χ_0 und die übrigen mit griechischen Buchstaben bezeichneten Koeffizienten als konstant angenommen. Im folgenden wird nur der für Rb_2ZnCl_4 relevante Fall $p = 3$ betrachtet.

In der Entwicklung der freien Energiedichte können auch weitere Summanden, z.B. proportional zu $(Q Q^*)^3$ /31/ und $Q Q^* P^2$ /32/ berücksichtigt werden. Jedoch führt dies für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Phänomene zu keinen relevanten Unterschieden. Daher wird die freie Energiedichte in der in Gl. 2. 13 gegebenen Form weiterbetrachtet.

Der dritte Summand in Gl. 2. 13, der LIFSHITZ-Term, "treibt" die Phasenumwandlung paraelektrisch - incommensurabel, wohingegen die Anisotropie-Terme, nämlich fünfter und sechster Summand, für die Lock-in Phasenumwandlung verantwortlich sind.

Es erweist sich als günstig, den Ordnungsparameter in Polarkoordinaten darzustellen:

$$Q(x) = r(x) \exp(i\varphi(x)). \quad (2. 14)$$

Die Einführung dieser Koordinaten in Gl. 2. 13 ergibt

$$f(x) = \frac{\alpha}{2} r^2 + \frac{\beta}{4} r^4 - \delta r^2 \varphi' + \frac{\kappa}{2} (r'^2 + r^2 \varphi'^2) - \gamma r^6 \cos(6\varphi) + 2\xi r^3 P \cos(3\varphi) + \frac{P^2}{2\chi_0} - PE. \quad (2. 15)$$

Ein Strich bedeutet die Ableitung der jeweiligen Größe nach der Ortskoordinate x . Die Polarisation kann durch eine Minimierung der mittleren freien Energiedichte \bar{f} nach P eliminiert werden (l_p ist die Länge der Probe in Modulationsrichtung):

$$\bar{f} = \frac{1}{l_p} \int_0^{l_p} f(x) dx \quad (2. 16)$$

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial P} = 0 \quad \Rightarrow \quad P = -2\chi_0 \xi r^3 \cos(3\varphi) + \chi_0 E. \quad (2.17)$$

Man erhält für die freie Energiedichte

$$f(x) = \frac{\alpha}{2} r^2 + \frac{\beta}{4} r^4 - \delta r^2 \varphi' + \frac{\kappa}{2} (r'^2 + r^2 \varphi'^2) + \gamma r^6 + \frac{1}{2} \chi_0 (2\xi r^3 \cos(3\varphi) - E)^2. \quad (2.18)$$

Die bei einer weiteren Minimierung nach $r(x)$ und $\varphi(x)$ entstehenden Gleichungen lassen sich nur im Fall der "constant amplitude approximation" (CAA) analytisch lösen. Diese nimmt an, daß die Phase φ eine räumliche Modulation aufweist, der Betrag des Ordnungsparameters $r = r_0$ dagegen konstant ist. Diese Näherung beschreibt viele experimentelle Ergebnisse recht gut, obwohl ein Verlassen der CAA zu drastischen Effekten wie einem Wechsel von einer kontinuierlichen zu einer diskontinuierlichen Lock-in Phasenumwandlung führen kann /33/. Einige wesentliche mit der CAA erhaltene Resultate sollen vorgestellt werden:

In der IC-Phase können für $p < 4$ und kleine Feldstärken die Anisotropie-Terme dicht unterhalb T_i vernachlässigt werden /30/. Man erhält aus Gl. 2. 18

$$\varphi' = \frac{\delta}{\kappa}, \quad r_0^2 = \frac{\alpha_0}{\beta} (T_i - T), \quad T_i = T_L + \frac{\delta^2}{\alpha_0 \kappa}. \quad (2.19)$$

Sowohl der Ordnungsparameter (Gl. 2. 14) als auch die Polarisation (Gl. 2. 17) sind sinusförmig moduliert. Diese Modulation wird als plane-wave-Regime bezeichnet. Mit sinkender Temperatur treten zunehmend höhere Harmonische in der Modulation von φ auf, die dicht oberhalb T_L zur Ausbildung eines multi-soliton-Regimes führen. Es entsteht eine Struktur, die als ein System von Quasidomänen mit konstanter Phase φ und Polarisation aufgefaßt werden kann (Abb. 2. 3). Die Quasidomänen sind durch regulär angeordnete Discommensurationen mit dem Abstand x_0 getrennt, in denen sich φ sprunghaft um $\pi/3$ ändert /34, 35/. Während die Phase des Ordnungsparameters erst nach sechs "Sprüngen" wieder den gleichen Wert annimmt, hat die Polarisation nach Gl. 4. 17 nur zwei verschiedene mögliche Werte $+P_0$ und $-P_0$ (Abb. 4. 3). Deshalb können die Discommensurationen als 180°-Domänenwände angesehen werden.

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes wächst die Weite x_+ von

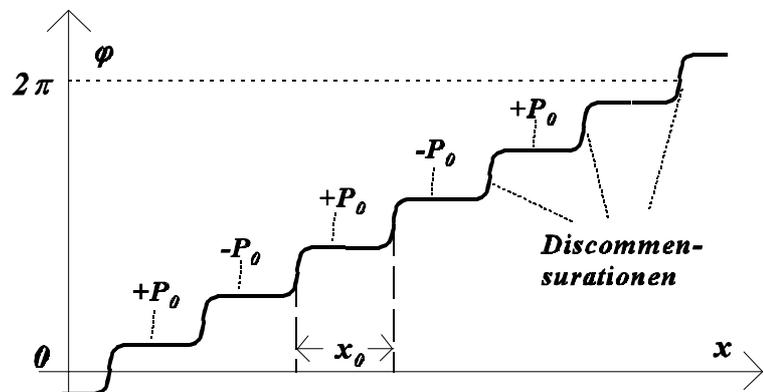


Abb. 2. 3 Modulation der Phase des Ordnungsparameters und der Polarisation im multi-soliton-Regime

Quasidomänen mit zum Feld paralleler Polarisation auf Kosten der Weite x_- der Quasidomänen mit zum Feld antiparalleler Polarisation. Die neue Periode des Discommensurationsgitters $2x_0$ und die makroskopische Polarisation des Kristalls sind /30/

$$2x_0 = x_+ + x_-, \quad P = P_0 \frac{x_+ - x_-}{2x_0}. \quad (2.20)$$

Die Bewegung der Discommensurationen unter einem elektrischen Feld liefert also Beiträge zur Polarisation des Kristalls. Die freie Energiedichte kann mit Hilfe der Weiten der Quasidomänen ausgedrückt werden /35/:

$$f(x) = \frac{1}{2x_0} \left(F_S + 4b \exp\left(-\frac{x_+}{w}\right) + 4b \exp\left(-\frac{x_-}{w}\right) + \frac{1}{2} P_0 E(x_+ - x_-) \right). \quad (2.21)$$

Dabei sind

$$F_S = -\frac{\pi}{3} \delta r_0^2 + \frac{4}{6} r_0^4 (\kappa \bar{\gamma})^{1/2}, \quad b = \frac{\pi}{3} \delta r_0^2, \quad w = \frac{2\kappa}{3\pi\delta}, \quad P_0 = 2\xi \chi_0 r_0^3, \quad \bar{\gamma} = \gamma + \xi^2 \chi_0. \quad (2.22)$$

F_S ist die Bildungsenergie einer Discommensuration und w ihre Weite /36, 37/. Der zweite und der dritte Summand in Gl. 2. 21 werden als abstoßende Wechselwirkung zwischen benachbarten Discommensurationen interpretiert.

In der Umgebung von T_L können b und w als konstant angesehen werden, und die Bildungsenergie der Discommensurationen ist eine lineare Funktion der Temperatur /30/:

$$F_S = -\mu(T - T_L). \quad (2.23)$$

Oberhalb T_L ist der Abstand zwischen den Discommensurationen proportional zu $\ln(T_L - T)$ und divergiert bei Annäherung an T_L /29, 32/. Die Dielektrizitätskonstante wird durch die Beiträge der Discommensurationen χ_ϕ dominiert und befolgt ein CURIE-WEISS-Gesetz /29, 30/. T_L und T_C fallen zusammen, und die Lock-in Phasenumwandlung ist von zweiter Ordnung:

$$\epsilon \approx \chi_\phi = \frac{\xi \chi_0 r_0^3 P_0}{2b\mu} \frac{1}{T - T_C}. \quad (2.24)$$

Unterhalb T_L ist die Bildungsenergie der Discommensurationen negativ, und in der Lock-in Phase wird ein eindomäniger Gleichgewichtszustand vorhergesagt ($x_0 \rightarrow \infty$). Das erfordert dicht oberhalb T_L beim Kühlen die Annihilation bzw. beim Heizen die Nukleation von Discommensurationen. Dabei muß die ursprüngliche Sequenz von sechs Quasidomänen erhalten bleiben. Für diesen Prozeß wurde ein sogenannter Stripplemechanismus vorgeschlagen³ /34/: Bei der

³ Strenggenommen wird zwischen Stripple und Antistrippl unterschieden, wobei der hier dargelegte Fall, bei dem sich die Discommensurationen außerhalb des kreisförmigen Liniendefekts befinden, als Antistrippl und der entgegengesetzte Fall als Strippl bezeichnet wird.

Annihilation vereinigen sich zunächst sechs Discommensurationen in einem kreisförmigen Liniendefekt. Dieser erreicht bei weiterem Wachstum den Rand des Kristalls, so daß zwei einzelne Stripple entstehen (Abb. 2. 4a). Durch weitere Wanderung in Richtung der Kristalloberfläche verschwinden diese schließlich aus dem Kristall. Die ursprüngliche periodische Sequenz von sechs Quasidomänen bleibt erhalten, und durch ihre gegenseitige Abstoßung formieren sich die restlichen Discommensurationen wieder zu einem regulären Gitter mit vergrößerter Periode x_0 . Ein analoger, umgekehrter Prozeß läuft bei der Nukleation von Discommensurationen während des Heizens ab (Abb. 2. 4b).

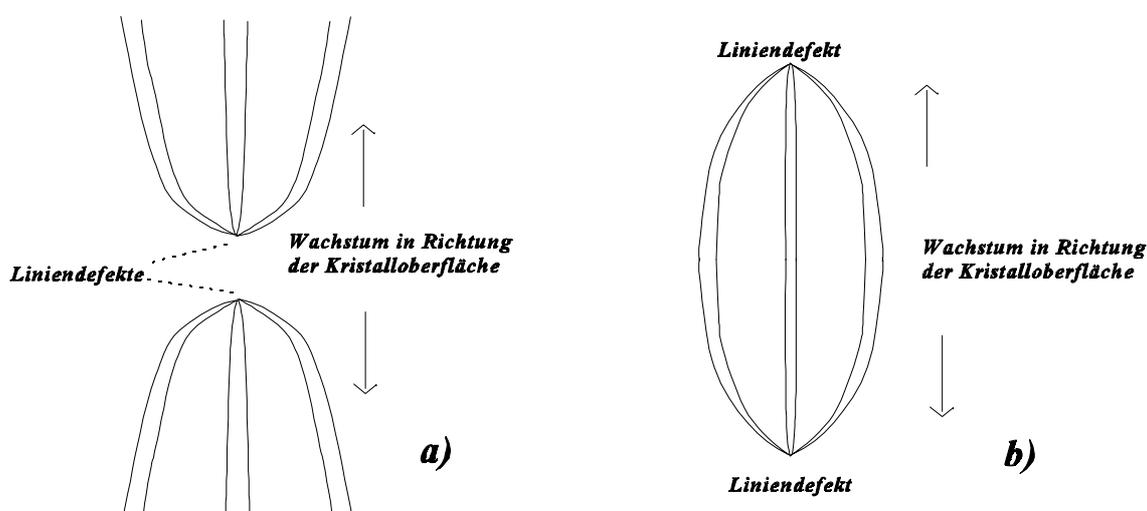


Abb. 2. 4 Annihilation bzw. Nukleation von Discommensurationen während der
a) IC - Lock-in Phasenumwandlung (Antistrippl) b) Lock-in - IC-Phasenumwandlung (Strippl)

Die Stripplprozesse ermöglichen damit das Erreichen des eindomänigen Gleichgewichtszustandes in der Lock-in Phase.

2. 2. 3 Dielektrische Eigenschaften und Umschaltverhalten

Bei Untersuchungen der Dielektrizitätskonstante und der spezifischen Wärmekapazität von Rb_2ZnCl_4 wurde von SAWADA gefunden, daß die Umwandlung in die IC-Phase bei $T_i = 302$ K und in die Lock-in Phase bei $T_L = 194$ K stattfindet /38, 39/ ⁴. Auf eine bei $T = 74$ K gefundene weitere Phasenumwandlung wird hier nicht weiter eingegangen /40, 41/. Die IC-Modulation tritt in Richtung der \vec{a}_1 -Achse der paraelektrischen Phase auf. Die ferroelektrische Achse der Lock-in Phase liegt in der \vec{a}_2 -Richtung. Daher wird im folgenden ϵ_{22} kurz mit ϵ , P_2 mit P usw. bezeichnet.

Dicht oberhalb T_L befolgt die statische Dielektrizitätskonstante ein CURIE-WEISS-Gesetz /32, 42/. Aus dem geringen Unterschied von nur 0.05 K zwischen T_C und T_L wurde auf eine

⁴ Die Angaben für T_i und T_L differieren in unterschiedlichen Publikationen um ca. 1 - 2 K.

Phasenumwandlung zweiter Ordnung geschlossen /32/. Dagegen ergab die Untersuchung der Doppelbrechung Δn_{12} , daß die Lock-in Phasenumwandlung von erster Ordnung ist /43/. Die Dielektrizitätskonstante zeigt oberhalb $T_L + 5$ K eine monodispersive Dispersion vom DEBYE-Typ, unterhalb dieser Temperatur eine polydispersive /44/. Die Hauptrelaxationszeit der Dispersion folgt einige Grad über T_L ebenfalls einem CURIE-WEISS-Gesetz /44/.

Die Dielektrizitätskonstante zeigt eine thermische Hysterese, deren Weite stark von der Reinheit des Kristalls abhängt /45, 46/. Diese thermische Hysterese wird auch beobachtet, wenn nur in der IC-Phase zyklert und die Lock-in Phase gar nicht erreicht wird /45/. Sie ist am deutlichsten in der Nähe von T_L ausgeprägt und eng mit der Hysterese des Misfitparameters δ_{Mf} verbunden /22/. Eine Erklärung wurde im Pinning der Discommensurationen und Stripple gefunden /45/: Die Einstellung des Gleichgewichtswertes von x_0 erfolgt über Strippleprozesse und Seitwärtsbewegung der Discommensurationen. Die Stripple und Discommensurationen können an Defekten gepinnt werden, so daß die Nukleation bzw. Annihilation von Discommensurationen behindert wird. Damit kann eine thermische Hysterese von x_0 und der Beiträge der Discommensurationen zur Dielektrizitätskonstante erklärt werden. Außer dem Pinning an Defekten ist auch ein Pinning am diskreten Atomgitter möglich /47/, jedoch spielt dieser Effekt gegenüber dem Pinning an Defekten nur eine untergeordnete Rolle /48/. So zeigte sich bei der Untersuchung von $(Rb_{1-x}K_x)_2ZnCl_4$ -Mischkristallen, daß ein Zusatz der jeweils fremden Atomsorte eine starke Verbreiterung der Hysterese von ϵ und δ_{Mf} bewirkt /49, 50, 51/.

Wird der Kristall oberhalb T_L bei konstanter Temperatur gealtert, so zeigen sich Alterungs- und "Memory"-Effekte, bei denen sich die Probe an den Zustand "erinnert", in dem sie gelagert wurde /42, 52/. Diese Phänomene werden mit der Ausbildung einer Defekt-Dichtewelle erklärt: Beim Lagern des Kristalls in der IC-Phase bilden sich durch die Modulation der Polarisation Stellen mit erhöhter Konzentration/Orientierung von polaren Defekten. Diese Stellen werden zu Pinningzentren für die Discommensurationen, und deren Beiträge zur Dielektrizitätskonstante nehmen ab.

Das Anlegen eines Gleichfeldes verschiebt die Lock-in Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen, wobei bei kleinen Feldstärken eine lineare Abhängigkeit beobachtet wird /45, 53, 54/. Dabei liegt die Dielektrizitätskonstante ϵ immer unter oder höchstens auf der Kurve, die bei einem niedrigeren Gleichfeld gefunden wird /53/. Diese Verschiebung der Phasenumwandlung kann im Rahmen der LANDAU-Theorie verstanden werden. Die Dielektrizitätskonstante würde allerdings bei einem perfekten Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes während der Lock-in Phasenumwandlung auch unter einem Gleichfeld divergieren /30/. Das experimentell beobachtete Verhalten kann aber erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Einstellung des Gleichgewichtswertes von x_0 zwar einem Gleichfeld, aber nicht einem kleinen Wechselfeld folgen kann /37/. Diese Annahme wird durch Untersuchungen der Dynamik der feldinduzierten Lock-in Phasenumwandlung unterstützt /55, 56/.

In der Lock-in Phase fällt die Dielektrizitätskonstante beim Kühlen mit der Temperatur und zeigt bei $T^* \approx 155$ K eine "Schulter" /45/. Unterhalb T^* fällt ϵ auf den niedrigsten und temperaturunabhängigen Wert. Beim Heizen steigt die Dielektrizitätskonstante bis kurz unterhalb T_L kaum an und zeigt erst während des Phasenübergangs wieder eine Anomalie. Dies wurde damit interpretiert, daß beim Kühlen einige Discommensurationen die Umwandlung in die Lock-in Phasen überleben und zu deren Domänenwänden werden. Durch die immer größer werdenden Abstände zwischen den Domänenwänden wird die Bildung von Stripplern immer unwahrscheinlicher, und die Anzahl der Domänenwände nimmt nur langsam weiter ab. Beim Heizen ist die Zahl der Domänenwände und ihr Beitrag zur Dielektrizitätskonstante konstant.

UNRUH und LEVSTIK untersuchten in der Lock-in Phase die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von einem Gleichfeld E_B /57, 58, 59/. Ist E_B größer als eine Pinningfeldstärke E_{Pin} , so ist ϵ proportional zu E_B^{-1} . Dies wurde damit erklärt, daß zwischen benachbarten Domänenwänden die gleiche exponentielle Abstoßung wie zwischen den Discommensurationen der IC-Phase (Gl. 2. 21) wirkt. Unterhalb ca. 160 K traten zunehmend Abweichungen von der Proportionalität zwischen ϵ und E_B^{-1} auf, die als ein Wechsel von einem exponentiell abstoßenden zu einem oszillierenden Potential interpretiert wurden. Ein oszillierendes Potential ergibt sich aus der LANDAU-Theorie bei einem Verlassen der CAA, es erlaubt die Entstehung gebundener Domänenpaare /30, 60, 61/. Experimentelle Hinweise auf eine solche Paarbildung wurden bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation mittels Pyrostrommessungen gewonnen /57/.

Bei der Untersuchung von mit $f = 50$ Hz gemessenen Hysteresekurven wurde gefunden, daß die Koerzitivfeldstärke mit sinkender Temperatur unterhalb T_L zunächst schwach und unterhalb $T^* \approx 160$ K stark ansteigt /38/. In letzterem Gebiet wird eine annähernd lineare Abhängigkeit $E_C(T)$ beobachtet. Die spontane Polarisation beträgt ca. $0.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei T_L und ca. $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei $T = 100$ K /45, 57/.

UNRUH und LEVSTIK untersuchten das Verhalten des Schaltstromes unter einem angelegten Rechteckfeld. Nach einem Maximum zu unmittelbarem Beginn des Umschaltens ergibt sich unter geeigneten Meßbedingungen ein Plateau, der Strom ist während einer größeren Zeitspanne nahezu konstant /57, 62/. Daraus wurde geschlossen, daß das Umschalten über Seitwärtsbewegung einer konstanten Zahl von Domänenwänden vonstatten geht. Mit dieser Annahme wurde die Schaltzeit t_S berechnet, wobei angenommen wurde, daß die Wandgeschwindigkeit v_{DW} eine lineare Funktion der Feldstärke ist:

$$v_{DW} = \mu(E - E_{Pin}), \quad \Rightarrow \quad t_S^{-1} = \frac{\mu}{x_0} (E - E_{Pin}). \quad (2. 25)$$

μ ist die Beweglichkeit einer Domänenwand. Durch die Pinningfeldstärke E_{Pin} wird das Pinning der Domänenwände an Defekten berücksichtigt; für $E < E_{Pin}$ ist keine Bewegung der Domänen-

wände möglich.

Außer bei kleinen Feldstärken befolgen die experimentell bestimmten Schaltzeiten ein Gesetz nach Gl. 2. 25. In reinem Rb_2ZnCl_4 ist E_{Pin} verschwindend gering /57, 62/. Dagegen bleibt die Pinningfeldstärke in $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ -Kristallen ($x = 1.5 \times 10^{-4}$) beim Kühlen unterhalb T_L bis etwa T^* konstant (ca. 0.25 kV/cm) und steigt unterhalb T^* drastisch an ($E_{Pin} > 1$ kV/cm bei $T = 150$ K) /62/. Wie die Pinningfeldstärke wächst auch die Koerzitivfeldstärke mit zunehmender Konzentration von Verunreinigungen /28/.

Ebenso wie für die Dielektrizitätskonstante werden im Umschaltverhalten Alterungs- und Trainingseffekte gefunden /28, 54/.

Um den vielfältigen Einfluß der Konzentration an Verunreinigen auf die Eigenschaften von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen zu untersuchen, wurden hochreine Kristalle mit verschiedenen Methoden wie dem Ziehen aus der Schmelze /46/, dem Zonenschmelzen /63, 64/ und verschiedenen Verfahren zum Ziehen aus einer übersättigten Lösung /63, 46/ präpariert. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn aus einer wäßrigen Lösung gezogene Kristalle mehrfach umkristallisiert werden. Ein wie der in dieser Arbeit verwendete zwölfmal umkristallisierter Kristall wies folgende Verunreinigungen auf /63, 64, 65/: Na 0.3 ppm (vorher 18 ppm), K 100 ppm (1800 ppm), Cs 0.3 ppm (40 ppm), Fe 9 ppm (10 ppm). Solche hochreinen Kristalle zeigen gegenüber Standardqualitätskristallen stark veränderte Eigenschaften:

- Die thermische Hysterese von ϵ in der Nähe der Lock-in Phasenumwandlung beträgt nur noch 0.2 K gegenüber 0.8 K bis 2.4 K in Standardqualitätskristallen /63, 65/.
- Die Relaxationsfrequenz der dielektrischen Dispersion von ϵ in der Umgebung der Lock-in Phasenumwandlung wird stark erniedrigt. Gleichzeitig ist ϵ wesentlich größer als in Standardqualitätskristallen und erreicht Werte bis zu mehreren 1000 /65, 66/.
- Die Schaltzeiten zwischen feldinduzierter Lock-in - und IC-Phase liegen um eine Größenordnung niedriger /56, 63/.
- In der Lock-in Phase zeigt ϵ beim Kühlen einen langen "Schwanz", während des Heizens wächst ϵ wieder an und erreicht fast den Wert der Kühlkurve /36/. Dies wurde als eine mögliche Nukleation von Domänenwänden während des Heizens gedeutet /36/. Nimmt man jedoch an, daß sich die Domänenwände in einem durch ihre gegenseitige Abstoßung und die Wechselwirkung mit den Defekten bestimmten Potential bewegt, kann der Anstieg von ϵ auch bei einer konstanten Anzahl von Domänenwänden erklärt werden /67/.
- Dicht unterhalb T_L haben die Hysteresekurven die charakteristische "Schwanenhalsform" /69/. Diese sehr schmalen Kurven haben eine geringe Koerzitivfeldstärke von ca. 10 V/cm und eine geringe remanente Polarisation $P_R \approx 30\text{-}50\%$ P_0 . Es wurde vermutet, daß die Abstoßung zwischen den Domänenwänden die Ursache für dieses "Rückschalten" ist /69/.

Diese Ergebnisse zeigen, daß in hochreinen Kristallen das Pinning an Defekten stark abgeschwächt ist /63, 64/. Jedoch hat in den derzeit reinsten verfügbaren Kristallen die Wechselwirkung von Domänenwänden mit Defekten immer noch einen bedeutenden Einfluß.

2. 2. 4 Direkte Beobachtung der Domänenwände

Von BESTGEN wurden in Rb_2ZnCl_4 -Kristallen mittels Rastertunnelelektronenmikroskopie Domänenwände bzw. Discommensurationen beobachtet /68/. Die Untersuchungen wurden an ca. 100 nm dünnen Standardqualitätskristallen durchgeführt, so daß sich die kaum zu beantwortende Frage erhebt, inwieweit die Ergebnisse auf hochreine, dickere Kristalle übertragen werden können. Oberhalb 165 K waren die Domänenwände wellig und annähernd parallel zueinander. Ihr durchschnittlicher Abstand lag bei einigen hundert Nanometern. Bei tiefen Temperaturen wurden die Domänenwände glatt, und auch in diesem Bereich wurden noch Stripple gefunden. Beim Heizen erhöhte sich oberhalb T_L die Anzahl der Domänenwände bzw. Discommensurationen, bis sie ab ca. 208 K nicht mehr beobachtet werden konnten. Ihre Breite von ca. 10 nm war nahezu temperaturunabhängig. Die quantitativen Ergebnisse insbesondere in der Lock-in Phase waren stark von der Probenqualität abhängig.

TSUDA fand bei $T = 133$ K eine größere Anzahl Stripple, die immer aus sechs einzelnen Discommensurationen bestanden /70/. Diese befanden sich an den Kristallrändern und reichten nur rund $0.5 \mu\text{m}$ in den Kristall hinein.

Weder wurde eine Annihilation zweier benachbarter Wände noch ein Ende einer einzelnen Wand

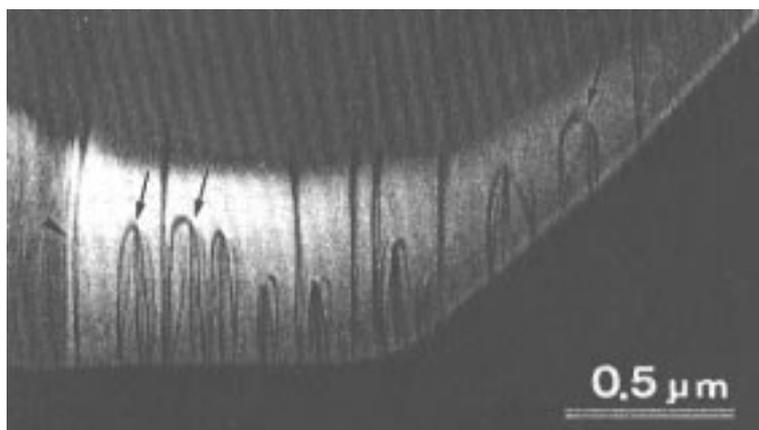


Abb. 2. 5 TEM-Aufnahme von Domänenwänden und Stripplern in einem Rb_2ZnCl_4 -Kristall bei $T = 133$ K, nach /70/

innerhalb des Kristalls gefunden. Es wurde sowohl innerhalb der Stripple als auch bei einzelnen Domänenwänden eine Paarbildung beobachtet. Da diese jedoch immer nur Domänen einer Richtung bevorzugte, wurde als Ursache ein lokales elektrisches Feld infolge einer Aufladung angenommen.

Zwischen den Discommensurationen bzw. Domänenwänden wurde eine abstoßende Wechselwirkung beobachtet /71/. Deren Reichweite betrug ca. 10 nm zwischen den Discommensurationen eines Paares und ca. 40 - 70 nm zwischen den Paaren. Sie liegt damit in der Größenordnung des durchschnittlichen Abstandes zwischen den Paaren von Domänenwänden in der Lock-in Phase, der je nach Probenqualität zu 200 - 500 nm bestimmt wurde.

2.3 Phänomene der Nichtlinearen Dynamik

2.3.1 Grundlegende Begriffe der Nichtlinearen Dynamik

Ein dynamisches System kann im zeitkontinuierlichen Fall häufig durch ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{H}(\vec{x}, \vec{p}, t) \quad (2.26)$$

beschrieben werden oder in ein solches System überführt werden /72/. Dabei stellt der Vektor \vec{x} den Zustand des Systems dar (\vec{H} ist somit eine Vektorfunktion), die Komponenten des Vektors \vec{p} sind die das System charakterisierenden Parameter. Alle möglichen Werte von \vec{x} werden als Phasenraum und einzelne Punkte in diesem Raum als Phasenpunkte bezeichnet. Existiert zu einem Startwert \vec{x}_0 eine eindeutige Lösung von Gl. 2. 26, so läßt sich die Bewegung $\vec{x}(t)$ im Phasenraum durch eine Trajektorie beschreiben. Man kann sich auf die Untersuchung autonomer Systeme (t kommt nicht explizit in \vec{H} vor) beschränken, da jedes nichtautonome System (t kommt explizit in \vec{H} vor) in ein autonomes System überführt werden kann, indem die Zeit t als zusätzliche Komponente von \vec{x} aufgefaßt wird.

Wesentliches Interesse gilt Systemen mit einer periodischen äußeren Anregung. Häufig interessiert man sich dabei nur für das asymptotische Verhalten bei $t \rightarrow \infty$, das einem eingeschwungenen Zustand entspricht. Ist auch die zugehörige Trajektorie periodisch, d.h. $\vec{x}(t) = \vec{x}(t+T_p)$ für alle t , so spricht man von einem periodischen Orbit. Dabei muß die Periode des Orbits, der kleinstmögliche Wert für T_p , nicht unbedingt der Periode der äußeren Anregung entsprechen. Neben periodischen Orbits existieren bei bestimmten Sätzen von \vec{p} , \vec{x}_0 nicht-periodische Lösungen, sogenannte chaotische Attraktoren. In diesen Fällen streben eng benachbarte Trajektorien in einem Gebiet des Phasenraumes mit zunehmender Zeit exponentiell auseinander. Zur Charakterisierung chaotischer und regulärer Attraktoren existieren eine ganze Reihe von statischen und dynamischen Maßen wie LYAPUNOV-Exponenten, fraktale Dimensionen oder Entropien.

Ein Vorgang wird als nichtlinear bezeichnet, wenn der zwischen Einwirkung und Reaktion vermittelnde Koeffizient von der Einwirkung selbst abhängt /73/. Dies ist in Gl. 2. 26 dann der Fall, wenn die Funktion \vec{H} nicht durch eine einfache Linearkombination der Komponenten von \vec{x} dargestellt werden kann. In der Praxis sind nahezu alle Vorgänge in der Natur nichtlinear. Beeinflussen die nichtlinearen Beiträge wesentlich das Verhalten des Systems, so kann eine Vielzahl interessanter Phänomene, wie Bifurkationen und chaotisches Verhalten, auftreten, wobei eine empfindliche Abhängigkeit des Systemverhaltens von den Anfangsbedingungen und Parametern beobachtet wird. Eine Bifurkation ist eine qualitative Änderung der Trajektorie bei Veränderung eines Parameters \vec{p} , z.B. der Übergang von einem Orbit mit der Periode T_p zu einem Orbit mit der Periode $2T_p$ bei Änderung der Anregungsfrequenz.

Chaotische Zustände sind nicht unbedingt an komplizierte Zusammenhänge gebunden, bereits einfache Rekursionsgleichungen, wie z.B. die der logistischen Abbildung, ermöglichen das Auftreten von Chaos /72/ .

Da eine graphische Abbildung einer Trajektorie bei mehrdimensionalem \vec{x} kompliziert oder gar unmöglich ist, werden häufig reduzierte Darstellungen verwendet. Einige davon sollen hier vorgestellt werden.

Bei einer *Zeitreihe* wird der zeitliche Verlauf einer Koordinate, z.B. $x_1(t)$, dargestellt⁵. Aus experimentell bestimmten Zeitreihen können zusätzliche Informationen wie die Existenz von Subharmonischen im Spektrum, LYAPUNOV-Exponenten, fraktale Dimensionen oder Entropien gewonnen werden /72/.

Ein *Phasenporträt* ist die Darstellung der einzelnen Komponenten des Flußvektors gegeneinander, z.B. x_1 als Funktion von x_2 .

So ergibt sich für den harmonischen Oszillator, der durch die Gleichung $\ddot{x} = -k x + f(t)$ beschrieben wird, im Phasenporträt $\dot{x}(x)$ eine Ellipse. Für stark nichtlineare Systeme ergeben sich dagegen wesentlich kompliziertere Graphen. In Abb. 2. 6 ist z.B. das Verhalten von Triglycinsulfat im dielektrisch nichtlinearen Serienschwingkreis dargestellt.

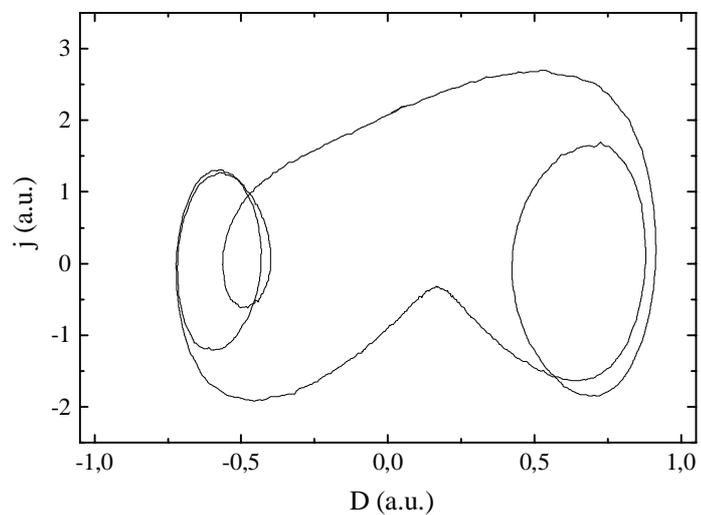


Abb. 2. 6 Typisches Phasenporträt eines ferroelektrischen Triglycinsulfat - Kristalls im nichtlinearen Serienschwingkreis, nach /81/

POINCARÉ-Schnitte sind um eine Dimension erniedrigte Phasenporträts. Sie werden über Hyperebenen im Phasenraum mit einer um eins kleineren Dimensionalität als der Phasenraum selbst konstruiert. Die Menge aller Punkte, an denen die Trajektorie diese Hyperebenen durchstößt, wird als POINCARÉ-Schnitt bezeichnet. In dieser Darstellung ist die Periodizität des Attraktors für eindimensionale Systeme leicht ablesbar. Für den einperiodischen Zustand (T_P ist gleich der Periode des Anregungssignals) erhält man einen Punkt, für den zweiperiodischen zwei Punkte usw. Im chaotischen Fall ergibt sich eine Menge von unendlich vielen Punkten, aus der beispielsweise die fraktale Dimension des Attraktors oder instabile Fixpunkte bestimmt werden können /72/.

⁵ Indizes bezeichnen die einzelnen Komponenten des Vektors \vec{x} .

2.3.2 Der dielektrisch nichtlineare Serienschwingkreis

Ein einfaches nichtlineares System ist der dielektrisch nichtlineare Serienschwingkreis. Dieser besteht im wesentlichen aus einer linearen Spule und einem Ferroelektrikum als nichtlinearer Kapazität (Abb. 2. 7). Zur experimentellen Charakterisierung werden ein Kondensator und ein Widerstand als Meßbesaltung in Serie zum eigentlichen Schwingkreis geschaltet, an denen Signale proportional zu Probenladung bzw. -strom abgenommen werden können.

Das System wird durch eine in der Regel sinusförmige externe Spannung U_{ext} angeregt. Durch geeignete Wahl der Größen R_M und C_M kann die Spannung über der Meßbesaltung klein gehalten werden, so daß das eigentlich untersuchte System lineare Spule und nichtlineare Kapazität nur gering durch die Messung beeinflusst wird.

Die Probe mit der Dicke d_P ist mit Elektroden der Fläche A_P versehen. Meßbar und im Schwingkreis wirksam ist daher nur die senkrecht zu den Elektroden stehende Komponente der dielektrischen Verschiebung D der Probe [74]. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei den verwendeten Proben und Spannungen gegenüber dem Verschiebungsstrom vernachlässigbar. Dann ist die Stromdichte j gleich der ersten zeitlichen Ableitung von D . Außer der Zeit sind D und j auch die beiden einzigen Komponenten des Zustandsvektors \vec{x} . Somit können zur Charakterisierung das Phasenporträt $j(D)$ oder die zwei Zeitreihen $j(t)$ und $D(t)$ herangezogen werden.

Die das Verhalten des Systems bestimmenden Parameter \vec{p} werden in zwei Gruppen eingeteilt. Zur ersten Gruppe gehören die vom Experimentator beeinflussbaren Größen. Dies ist vor allem die externe Spannung, die im Fall der harmonischen Anregung durch ihre Kreisfrequenz ω und ihre Amplitude U_0 bestimmt ist. Weiterhin gehören dazu die Temperatur sowie in praktisch beschränktem Maße die Probengeometrie und die Induktivität L_0 der Spule. Die zweite Gruppe sind die das Ferroelektrikum charakterisierenden Größen, die als Probenparameter bezeichnet werden.

Unter Verwendung der KIRCHHOFFSchen Gesetze ergibt sich für den nichtlinearen Serienschwingkreis die Gleichung

$$A_P L_0 \frac{dj}{dt} = d_P E_{NL}(D, j) - U_{ext}(t). \quad (2.27)$$

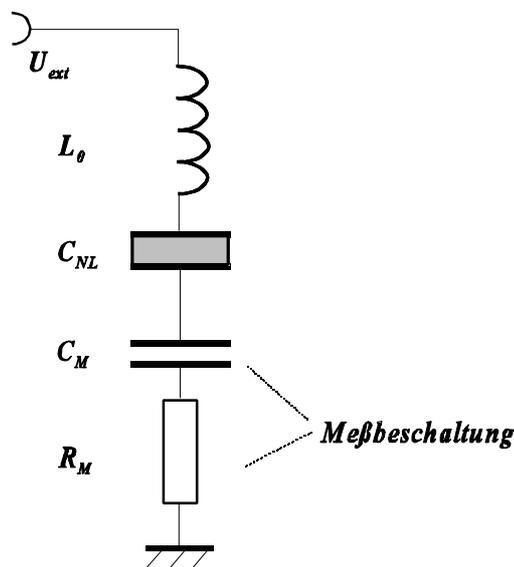


Abb. 2. 7 Ersatzschaltbild des dielektrisch nichtlinearen Serienschwingkreises

E_{NL} ist dabei die nichtlineare Feldstärke über der Probe. Die Spannung über der Meßbeschaltung wurde hier der Einfachheit halber vernachlässigt, sie kann jedoch problemlos berücksichtigt werden /73, 74/.

Physikalisch interessante Phänomene werden in Parameterbereichen gefunden, in denen zumindest eine teilweise Umpolarisation der Probe stattfindet. Zur mathematischen Darstellung von $E_{NL} = f(\mathbf{D}, \mathbf{j})$ müssen verschiedene Modelle für das Umschaltverhalten verwendet werden, die sich je nach untersuchtem Material voneinander unterscheiden. Bisher wurden nur allgemeine phänomenologische Ansätze zur Modellierung des Verhaltens im nichtlinearen Serienschwingkreis genutzt. Diese beschreiben die ferroelektrische Probe durch Ersatzschaltbilder in Form von Parallel- und Serienschaltungen nichtlinearer Widerstände und Kondensatoren /74/. Die Spannungen über den Einzelementen werden in Potenzreihen nach \mathbf{D} und \mathbf{j} entwickelt. Dadurch wird eine mathematische Behandlung von Gl. 2. 27 möglich. Auf die Berücksichtigung der realen Eigenschaften der als linear und verlustfrei angenommen Luftspule und auf die Ersatzschaltbilder wird nicht im genauen eingegangen. Hier sollen nur Grundzüge dargelegt werden.

Aus der LANDAU-Theorie eigentlicher Ferroelektrika (vgl. Kap. 2. 1. 2) ist die Überlegung motiviert, die Feldstärke E_{NL} über der Probe in eine Potenzreihe nach \mathbf{D} zu entwickeln /73/. Im einfachsten Fall erfolgt die Entwicklung bis zur dritten Potenz. Aus Symmetriegründen darf die zweite Potenz nicht auftreten:

$$E_{NL} = \alpha_1 \mathbf{D} + \alpha_3 \mathbf{D}^3. \quad (2. 28)$$

Die auftretenden Koeffizienten sind nicht mit den Koeffizienten des LANDAU-Potentials identisch, da die LANDAU-Theorie ja gerade bei der Beschreibung des Umschaltverhaltens versagt (vgl. Kap. 2. 1. 2). Man erhält für Gl. 2. 27

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \frac{d_P}{L_0 A_P} (\alpha_1 \mathbf{D} + \alpha_3 \mathbf{D}^3) - \frac{1}{L_0 A_P} U_{ext}(t). \quad (2. 29)$$

Diese nichtgewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung entspricht der theoretisch gut untersuchten DUFFING-Gleichung. Es ist zu erwarten, daß das experimentelle System ebenso wie diese Gleichung Orbits verschiedener Periodizität sowie Chaos zeigt. Tatsächlich werden z.B. bei Verwendung von Triglycinsulfat oder Betainarsenat als nichtlineare Kapazität viele typische Phänomene wie symmetriebrechende Bifurkationen, Periodenverdopplungen, Chaos und periodische Fenster im Chaos beobachtet /75, 76/.

Von großer Bedeutung ist die hohe Empfindlichkeit des Systems gegenüber den Probenparametern (in obigem Beispiel α_1 und α_3). Dies äußert sich experimentell in

- unterschiedlichen Wegen ins Chaos für unterschiedliche Stoffe. So zeigt Triglycinsulfat die typische Abfolge von Periodenverdopplungen (bei Variation von ω), während bei BaTiO₃ ein plötzlicher Sprung aus einem einperiodigen in einen chaotischen Zustand gefunden wird /73/.

- einem starken Einfluß von Dotierungen des jeweiligen Materials auf Phasenporträt und Zeitreihen /77/.
- einer hohen Empfindlichkeit gegenüber Alterungs- und Ermüdungserscheinungen /78, 79/.

Aufgrund dieser Abhängigkeiten kann das Verhalten einer Probe im nichtlinearen Serienschwingkreis zur Materialcharakterisierung herangezogen werden, wobei im wesentlichen zwei Aufgaben zu lösen sind. Zum einen müssen aus einer Messung geeigneter Form, z.B. einer Zeitreihe, die Probenparameter des jeweils zugrunde gelegten Modells möglichst eindeutig und genau ermittelt werden. Dies gelingt im Fall periodischer Orbits mit Hilfe einer Methode, die auf einer Fehlerminimierung nach einer FOURIER-Transformation basiert /74, 80/. Mit Hilfe einer Chaossteuerung, durch die das System aus einem beliebigen chaotischen in einen periodischen Zustand gebracht werden kann, läßt sich diese Methode auch auf den chaotischen Fall erweitern, ohne daß durch die Steuerung selbst die ermittelten Modellparameter beeinflußt werden /81/. Zum anderen müssen die Probenparameter selbst mit mikroskopischen oder makroskopischen Prozessen in der Probe verknüpft werden, um über diese Vorgänge Aussagen treffen zu können. Hierbei muß im Einzelfall verschieden vorgegangen werden, um den unterschiedlichen Materialien bzw. Materialgruppen Rechnung zu tragen.

Im nichtlinearen Serienschwingkreis wurden bisher gewöhnliche Ferroelektrika mit Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung, dünne ferroelektrische Schichten sowie ferroelektrische Flüssigkristalle untersucht. Das Verhalten eines Ferroelektrikums mit IC-Zwischenphase ist bislang nicht bekannt.

3 MEßMETHODEN

3.1 Messung von Polarisation und Stromdichte

Zur experimentellen Untersuchung des Umschaltverhaltens wurden die Polarisations-Feldstärke- und die Stromdichte-Feldstärke-Kurven herangezogen. Dazu wurde der in Abb. 3.1 gezeigte Meßplatz verwendet.

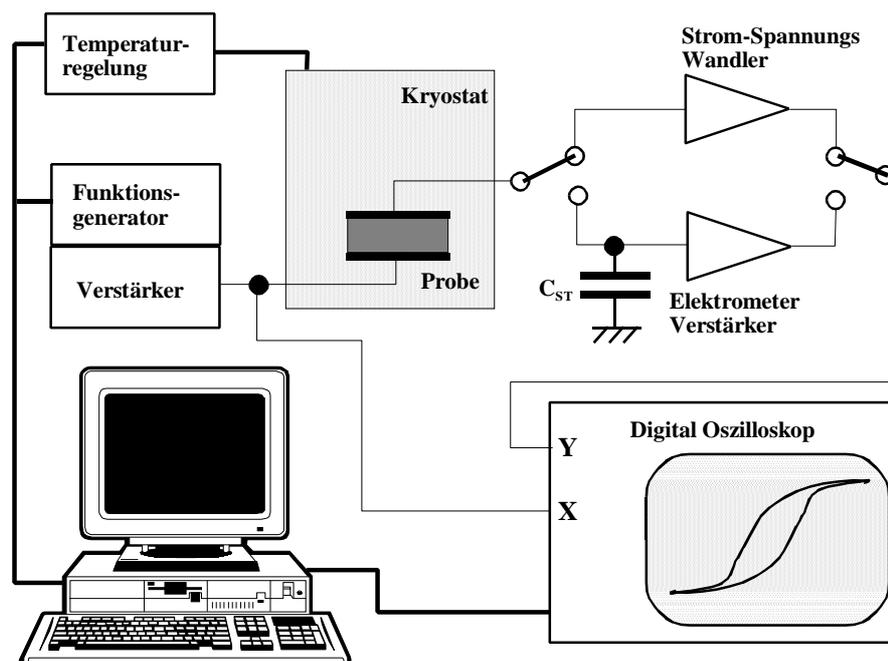


Abb. 3.1 Schema des Meßplatzes zur Untersuchung des Umschaltverhaltens

Die Polarisation wurde mittels einer SAWYER-TOWER-Schaltung ($C_{ST} = 47 \text{ nF}$) bestimmt und parallel zur Probenspannung mit einem Digitaloszilloskop HP 54600A aufgezeichnet. Zwischen Kondensator und Oszilloskop wurde ein Elektrometerverstärker geschaltet, um bei niedrigen Frequenzen eine Verfälschung der Ergebnisse durch den Eingangswiderstand des Oszilloskops ($1 \text{ M}\Omega$) zu vermeiden. Damit konnten zuverlässige Meßergebnisse für Frequenzen zwischen 0.02 Hz und 50 kHz erhalten werden. Der Spannungsabfall am SAWYER-TOWER-Kondensator war dabei für typische Probengeometrien kleiner als 1 V . Bei Frequenzen $f < 0.02 \text{ Hz}$ wurde die Polarisation mit einem Hysteresekurvenschreiber gemessen /82/, der den Probenstrom zunächst gehoppert verstärkt und anschließend integriert. Die Stromdichte wurde mit Hilfe eines Strom-Spannungs-Wandlers gemessen und wiederum mit dem Digitaloszilloskop aufgezeichnet. Da sich der Umschaltstrom mit abnehmender Frequenz stark verringert, konnten zuverlässige Messungen nur für Frequenzen $f > 10 \text{ Hz}$ durchgeführt werden. Zwei rechnergesteuerte Meßstellenumschalter dienten dazu, die Probe entweder an den SAWYER-TOWER-Kondensator oder an den Strom-Spannungs-Wandler zu legen sowie das zu untersuchende Signal mit dem zweiten Kanal

des Oszilloskops zu verbinden. Die Probenspannung wurde mittels eines digitalen Funktionsgenerators und eines Verstärkers erzeugt. Die Temperaturregelung des Kryostaten, in dem sich die Proben befanden, erfolgte durch einen Computer. Mittels eines elektrisch isoliert an einer Probenseite angebrachten Thermowiderstandes wurde die Temperatur der Probe bestimmt. Der Temperaturmeßfehler war kleiner ca. 0.01 K für kleine Temperaturänderungen und in der Größenordnung von 1 K im gesamten untersuchten Temperaturintervall.

Bei höheren Meßfrequenzen und -spannungen führten die dielektrischen Verluste zu einer starken Erwärmung der Probe. Deshalb wurde bei diesen Messungen ein Impulsverfahren angewandt (Abb. 3. 2). Die Spannung wurde für eine Dauer von 20 bis 50 Meßperioden $T_P = f^{-1}$ an die Probe gelegt. Die Amplitude wurde linear bis zum Maximalwert erhöht und am Ende des Impulses wieder auf 0 gesenkt. Die Aufzeichnung einer Periode von Polarisation bzw. Stromdichte erfolgte nach mehreren Einschwingperioden. Aus dem Meßsignal konnte die in der Probe in Wärme umgesetzte elektrische Arbeit W_{Ver} und daraus die Erwärmung ΔT_{Ver} der Probe während der Impulszeit T_{Impuls} berechnet werden:

$$W_{Ver} = f T_{Impuls} \int_0^{T_P} U I dt \quad \text{bzw.} \quad W_{Ver} = f T_{Impuls} \int_0^{T_P} U dQ, \quad \Delta T_{Ver} = \frac{W}{c_{Probe}} . \quad (3. 1)$$

In die Bestimmung der Wärmekapazität c_{Probe} der Probe gingen Probenvolumen, -dichte und molare Wärmekapazität c_{mol} ein. Für letztere wurde im Temperaturbereich $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ eine Abschätzung $100 \text{ kJ/mol} < c_{mol} < 160 \text{ kJ/mol}$ gewählt /22/. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurden mehrere Impulse nacheinander angelegt und die Ergebnisse gemittelt. Durch eine

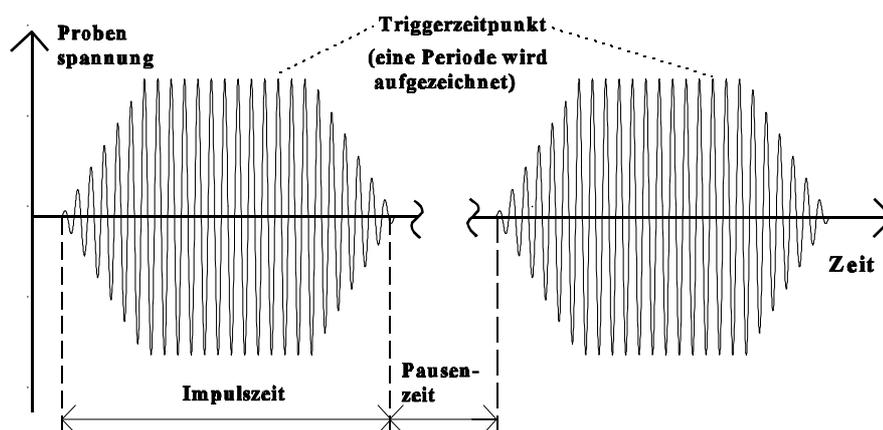


Abb. 3. 2 Verfahren zum Vermeiden einer dielektrischen Erwärmung der Probe

Abstimmung von Impuls- und Pausenzeit konnte sichergestellt werden, daß die Probe sich um weniger als 0.05 K pro Minute erwärmte. Von der entsprechenden Wärmemenge wird angenommen, daß sie an die Umgebung abgegeben wurde und die Messungen somit isotherm verliefen. Mit dem Impulsverfahren konnte keine dielektrische Erwärmung der Probe nachgewiesen werden.

3.2 Messungen im nichtlinearen Serienschwingkreis

Die Charakterisierung einer Probe im nichtlinearen Serienschwingkreis erfordert die gleichzeitige Aufnahme mehrerer Signale, z.B. von Probenspannung, -polarisation und -strom. Es müssen Zeitreihen mit möglichst vielen Punkten über einige Perioden des Anregungssignals erfaßt werden. Zu diesem Zweck stand ein vollautomatisierter Meßplatz auf der Basis eines HP-VXI-Systems zur Verfügung /83/. Es können Daten mit einer Abtastgeschwindigkeit von 20 MSa/s mit einer Auflösung von 12 bit erfaßt werden. Die maximale Speichertiefe beträgt 500.000 Datenpunkte pro Messung bei einer Auflösung von 12 bit. Die Probenpolarisation wurde über den Spannungsabfall an einem Serienkondensator C_M und der Probenstrom über den Spannungsabfall an einem Serienwiderstand R_M bestimmt. Die Bedingungen $c_M \gg c_{NL}$ und $R_M \ll (2\pi f C_M)^{-1}$ gewährleiten einerseits unverfälschte Meßsignale und schließen andererseits einen Einfluß der Meßbeschaltung auf das untersuchte System Probe - Spule weitgehend aus.

Besondere Aufmerksamkeit mußte bei den Untersuchungen im nichtlinearen Serienschwingkreis dem Kryostaten gewidmet werden. Bei ersten Versuchen zeigte sich, daß die Kapazität der Probenzuleitungen gegen Masse eine entscheidende Rolle spielt (Abb. 3.3). Bei den gewöhnlich verwendeten Kryostaten betragen die Kapazitäten C_H und C_R der Probenhin- bzw. Probenrückleitung jeweils etwa 60 pF. Demgegenüber steht eine typische differentielle Probenkapazität von einigen 100 pF bzw. im Sättigungsbereich der Hysteresekurve von nur ca. 10 pF. Während die

Kapazität C_R nur eine geringfügige Vergrößerung des Meßkondensators bewirkt, ist die Kapazität C_H parallel zur Probe geschaltet und verfälscht in starkem Maße die Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde in einem speziellen Kryostaten diese Zuleitung durch eine nicht abgeschirmte Leitung ersetzt. Deren Kapazität gegen Masse lag in der Größenordnung von 2 pF. Es wird angenommen, daß das untersuchte System Spule - Probe davon unbeeinflußt blieb. Das Signal-Rausch-Verhältnis wurde dadurch jedoch deutlich verschlechtert.

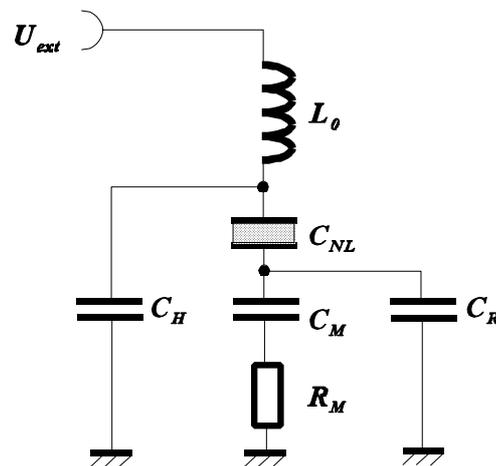


Abb. 3.3 Ersatzschaltbild des Meßsystems unter Berücksichtigung der Zuleitungskapazitäten C_H und C_R

4 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND MODELLIERUNG

4.1 Grundmodell

4.1.1 Die Differentialgleichung für das Umschaltverhalten

In diesem Kapitel wird ausgehend von den im Kapitel 2. 2 vorgestellten Ergebnissen ein Modell zur Beschreibung des dielektrischen Umschaltverhaltens von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen für beliebige Anreibungsbedingungen aufgestellt. Die Voraussetzungen dieses Modells sind im Einzelnen:

1. Die Domänenwände der Lock-in-Phase sind die überlebenden Discommensurationen der IC-Phase. Genau wie diese sind sie zu jedem Zeitpunkt, also auch während ihrer Bewegung, eben und parallel zueinander angeordnet.
2. Zwischen benachbarten Domänenwänden wirkt die gleiche abstoßende Wechselwirkung wie zwischen den Discommensurationen der IC-Phase.
3. Während des Umschaltens findet weder eine Nukleation noch eine Annihilation von Domänenwänden statt, so daß von einer konstanten Domänenwandanzahl N ausgegangen werden kann. Strippleprozesse tragen nicht zum Umschaltprozeß bei.
4. Die Polarisationsumkehr erfolgt ausschließlich über die Seitwärtsbewegung der Domänenwände in Richtung der ursprünglichen IC-Modulation. Es ist denkbar, daß die Bewegung über Nukleation von Keimen an der Wand und deren Wachstum verläuft. In diesem Fall wird der Wand eine effektive Ortskoordinate zugeordnet, die das arithmetische Mittel der Positionen der einzelnen Punkte der Domänenwand ist. Dadurch kann das Problem weiterhin eindimensional gehalten werden.
5. Auf eine sich bewegende Domänenwand wirkt eine Reibungskraft, die nur von der Wandgeschwindigkeit abhängt.

Es erweist sich als günstig, eine Koordinate x einzuführen, die die Auslenkung einer Bezugswand von ihrer Gleichgewichtsposition ohne äußeres elektrisches Feld bezeichnet (Abb. 4. 1). Unter Ausnutzung von Gl. 2. 20 erhält man zwischen x , x_0 und den im Kapitel 2. 2. 2 eingeführten Weiten x_+ und x_- der Domänen mit zum Feld paralleler bzw. antiparalleler Polarisation die Beziehungen

$$x_- = x_0 - 2x, \quad x_+ = x_0 + 2x. \quad (4. 1)$$

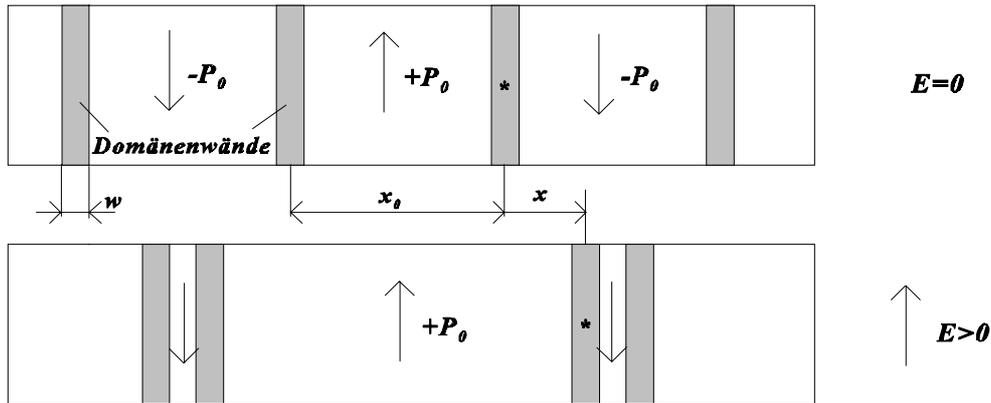


Abb. 4. 1 Anordnung der Domänenwände im Gleichgewicht:

oben: Ohne äußeres elektrisches Feld bewirkt die Abstoßung zwischen den Wänden eine reguläre Anordnung.

unten: Bei Anlegen eines elektrischen Feldes bewegen sich die Wände seitwärts. Domänen mit zum Feld paralleler Polarisation vergrößern sich, bis ein Gleichgewicht zwischen Wandabstoßung und treibender elektrischer Kraft erreicht ist.

Die in Abb. 4. 1 mit einem * gekennzeichnete Bezugswand ist dabei so gewählt, daß für $x > 0$ auch $x_+ > x_-$ und nach Gl. 2. 20 damit auch $P > 0$ gilt. Genauer ist P proportional zu x mit

$$P = 2P_0 \frac{x}{x_0}. \quad (4. 2)$$

Im nächsten Schritt wird die auf eine einzelne Domänenwand wirkende Kraft berechnet. Es reicht aus, die Kraft pro Wandflächeneinheit zu betrachten, da die Domänenwand als jederzeit eben angenommen wird. Obwohl dies formal einem Druck entspricht, soll diese Größe resultierende Kraft F_{res} genannt werden. Eine analoge Vereinbarung soll für die Reibungskraft gelten. Mit den Gln. 4. 1 und 2. 21 ergibt sich die Energiedichte zu

$$f = \frac{1}{2x_0} \left(4b \exp\left(-\frac{x_0}{w}\right) \left(\exp\left(-\frac{2x}{w}\right) + \exp\left(\frac{2x}{w}\right) \right) - 2P_0 E x \right). \quad (4. 3)$$

Die ausschließlich temperaturabhängige Bildungsenergie der Domänenwände wurde hier nicht berücksichtigt, da sie für das zu untersuchende dielektrische Umschaltverhalten keine Rolle spielt. Unter Ausnutzung der Beziehung $N = l_p / x_0$ ergibt sich daraus die freie Energie G des Kristalls (l_p ... Länge des Kristalls in Richtung der IC-Modulation, A_p ... dazu senkrechte Fläche)

$$G = A_p l_p f = A_p \frac{N}{2} \left(4b \exp\left(-\frac{x_0}{w}\right) \left(\exp\left(-\frac{2x}{w}\right) + \exp\left(\frac{2x}{w}\right) \right) - 2P_0 E x \right). \quad (4. 4)$$

Damit erhält man für die resultierende Kraft den Ausdruck

$$F_{res}(x, E) = -\frac{1}{NA_p} \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{8b}{w} \exp\left(-\frac{x_0}{w}\right) \sinh\left(-\frac{2x}{w}\right) + P_0 E = F_{DW}(x) + F_{el}(E). \quad (4. 5)$$

Die resultierende Kraft ist also die Summe aus der abstoßenden Kraft zwischen den Domänenwänden F_{DW} und der durch das elektrische Feld bestimmten treibenden Kraft F_{el} . Die treibende Kraft ist direkt proportional zum elektrischen Feld E .

Der resultierenden Kraft wirkt nach Voraussetzung 5 eine Reibungskraft F_{vis} entgegen, die nur von der Geschwindigkeit der Wand abhängt. Die Viskositätsfunktion, die konkrete Abhängigkeit der Reibungskraft von der Geschwindigkeit, soll zunächst nicht weiter spezifiziert werden, sie wird in den Kapiteln 4. 2 und 4. 3 beim Vergleich mit experimentellen Daten näher untersucht.

Die Summe aus Reibungskraft und resultierender Kraft muß verschwinden. Aus dieser Bedingung erhält man die Bewegungsgleichung für eine Domänenwand in Form einer Differentialgleichung erster Ordnung:

$$F_{vis}\left(\frac{dx}{dt}\right) = F_{DW}(x) + F_{el}(E). \quad (4.6)$$

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind nur die Stromdichte j und die Polarisation P der Messung zugänglich. Daher ist es zweckmäßig, mit Hilfe von Gl. 4. 2 die Position und die Geschwindigkeit der Domänenwand durch P und j zu ersetzen. Die jeweiligen Gleichungen sind äquivalent, sie werden im weiteren als Positions- (Gl. 4. 6) und Polarisationsformulierung (Gl. 4. 7) bezeichnet. Die Gl. 4. 8 beschreibt die Transformation zwischen Positions- und Polarisationsformulierung:

$$F_{vis,Pol}(j) = F_{DW,Pol}(P) + F_{el}(E), \quad (4.7)$$

$$P = \frac{2P_0}{x_0}x, \quad j = \frac{2P_0}{x_0} \frac{dx}{dt}, \quad x = \frac{x_0}{2P_0}P, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{x_0}{2P_0}j. \quad (4.8)$$

Der Einfachheit halber wird im weiteren auf die explizite Kennzeichnung Pol verzichtet. Die zu verwendende Formulierung ist dem entsprechenden Argument zugeordnet.

Die Reibungskraft F_{vis} ist im Idealfall vollkommen fehlender Reibung identisch null. Dann erhält man aus Gl. 4. 6

$$F_{DW}(x) = -F_{el}(E). \quad (4.9)$$

Die daraus resultierende Funktion $x(E)$ bzw. $P(E)$ wird im weiteren Masterkurve genannt. In der Polarisationsformulierung erhält man für die Masterkurve

$$P = a_1 \operatorname{arsinh}(a_2 E) = a_1 \ln\left(a_2 E + \sqrt{1 + a_2^2 E^2}\right) \quad \text{mit} \quad a_1 = \frac{wP_0}{x_0}, \quad a_2 = \frac{P_0 w}{8b} e^{\frac{x_0}{w}} \quad (4.10)$$

und die entsprechende Positionsformulierung lautet

$$x = c_1 \operatorname{arsinh}(c_2 E) \quad \text{mit} \quad c_1 = \frac{w}{2}, \quad c_2 = a_2 = \frac{P_0 w}{8b} e^{\frac{x_0}{w}}. \quad (4.11)$$

Die Polarisation ist also eine antisymmetrische, eineindeutige und damit hysteresefreie Funktion der Feldstärke.

Die Masterkurve ist durch die zwei Koeffizienten a_1 und a_2 bzw. c_1 und c_2 bestimmt, die ihrerseits wiederum von den vier Probenparametern P_0 , b , w und x_0 abhängen. Da experimentell nur Polarisation und Stromdichte gemessen werden können, sind prinzipiell nur die Koeffizienten a_1 und a_2 , aber nicht die c_1 und c_2 ermittelbar. Wenn keine weiteren Informationen zur Verfügung stehen, können deshalb aus der Kenntnis von a_1 und a_2 nur Verhältnisse zwischen jeweils drei der Probenparameter extrahiert werden. Dies ist auch an den beiden folgenden, voneinander unabhängigen Parameter-Transformationen zu sehen, die bei ihrer Ausführung a_1 und a_2 unverändert lassen:

$$P_0 \rightarrow rP_0, \quad w \rightarrow \frac{1}{r}w, \quad b \rightarrow \exp\left((r-1)\frac{x_0}{w}\right)b, \quad x_0 \dots \text{unverändert} \quad (4.12)$$

$$x_0 \rightarrow rx_0, \quad w \rightarrow rw, \quad b \rightarrow rb, \quad P_0 \dots \text{unverändert} . \quad (4.13)$$

Der Faktor r kann für die beiden Transformationen verschieden gewählt werden. Durch die Gl. 4. 12 und 4. 13 kann ein Satz von Parametern einem anderen mit beliebig vorgegebenen P_0 und x_0 zugeordnet werden, ohne daß sich die durch a_1 und a_2 bestimmte Masterkurve verändert. Im Kapitel 4. 2 wird gezeigt, daß man aus experimentellen Daten die spontane Polarisation unabhängig von den anderen Größen bestimmen kann. Dann ist es möglich, einem Koeffizientenpaar a_1 , a_2 (und P_0) eineindeutig einen Satz von auf x_0 normierten Parametern w/x_0 , b/x_0 zuzuordnen.

4. 1. 2 Verteilung des Domänenwandabstandes

Von den bisher eingeführten vier Probenparametern sind genau drei, nämlich b , w und P_0 thermodynamische Gleichgewichtsgrößen. Dagegen ist der Domänenwandabstand x_0 keine Gleichgewichtsgröße, denn bei einer Minimierung der freien Energiedichte (Gl. 2. 21) würde x_0 unterhalb T_L divergieren. Dies entspricht dem Verschwinden aller Domänenwände aus dem Kristall. Aus den im Kapitel 2. 2 genannten Gründen überlebt jedoch eine Anzahl von Discommensurationen die Lock-in Phasenumwandlung und wird zu den Domänenwänden der Lock-in Phase.

Da der Domänenwandabstand keine Gleichgewichtsgröße ist, muß er auch nicht innerhalb der Probe konstant sein⁶. Es ist denkbar, daß auch die Viskositätsfunktion F_{vis} z.B. aufgrund eines Gradienten der Defektkonzentration innerhalb der Probe nicht konstant ist. Dieses Problem wird aber nicht weiter untersucht.

Theoretisch wird für zufällig angeordnete Domänenwände eine POISSON-Verteilung des

⁶ Ist in der Probe ein Temperaturgradient vorhanden, können auch die Gleichgewichtsgrößen einen Gradienten und damit eine räumliche Verteilung besitzen. Dieser Fall wird nicht betrachtet.

Domänenwandabstandes mit einem Maximum bei $x_0 = 0$ erwartet /84/. Experimentell wurde eine Verteilung des Domänenwandabstandes z.B. bei Untersuchungen an NaNO_2 , einem eigentlichen Ferroelektrikum mit IC-Zwischenphase, gefunden /85/. Diese zeigte zwar für große Domänenwandabstände eine der POISSON-Verteilung ähnliche Form, jedoch lag das Maximum bei einem Wert x_{0m} mit $\bar{x}_0 > x_{0m} > 0$ ($\bar{x}_0 \dots$ Erwartungswert des Domänenwandabstandes).

Einerseits würde sich für vollkommen frei bewegliche Domänenwände nach einer genügend großen Anzahl von Umläufen der Hystereseurve ein innerhalb der Probe konstanter Wert x_0 einstellen. Andererseits ist es durchaus denkbar, daß die Domänenwände bestimmte Hindernisse wie Versetzungen oder Stripple nicht oder nur sehr schwer “überschreiten” können. Dann stellt sich zwar in den Probenbereichen zwischen zwei solchen Hindernissen ein konstanter Domänenwandabstand ein, jedoch kann dieser Wert in den einzelnen Bereichen verschieden sein. Daher muß davon ausgegangen werden, daß x_0 auch nach vielen Durchläufen der Hystereseurve innerhalb des Kristalls variiert. Ein experimentelles Indiz für das Auftreten einer Verteilung ist das in der Lock-in Phase beobachtete polydispersive Verhalten der Dielektrizitätskonstante /36, 44/. Dieses polydispersive Verhalten kann auf eine Verteilung der Kraftkonstante zurückgeführt werden, die in Rb_2ZnCl_4 auch vom Domänenwandabstand abhängt /36/.

Im Modell soll die Verteilung des Domänenwandabstandes durch eine Diskretisierung angenähert werden. Die Probe wird in m verschiedene Bereiche i mit jeweils konstantem x_{0i} aufgeteilt. Nach Lösung der jeweiligen Modellgleichung für die einzelnen Bereiche wird die durchschnittliche Probenpolarisation durch Mittelung über die Polarisation P_i der einzelnen Bereiche berechnet, wobei deren relative Häufigkeit $g(x_{0i})$ berücksichtigt wird

$$P = \sum_{i=1}^m g(x_{0i}) P_i = 2P_0 \sum_{i=1}^m g(x_{0i}) \frac{x_i}{x_{0i}}. \quad (4.14)$$

Die tatsächlich vorliegende Verteilung des Domänenwandabstandes in der Probe ist nicht bekannt. Es wird angenommen, daß die zu den x_{0i} korrespondierenden Domänenwanddichten n_{DWi} GAUß-verteilt mit dem Verteilungsparameter σ sind:

$$n_{DWi} = x_{0i}^{-1}, \quad g(n_{DWi}) = \frac{1}{S} \exp\left(-\frac{(n_{DWi} - \bar{n}_{DW})^2}{2\sigma^2}\right) \quad \forall i=1(1)m, \quad (4.15)$$

wobei die Normierungsgröße S aus der Bedingung

$$\sum_{i=1}^m g(n_{DWi}) = 1 \quad (4.16)$$

ermittelt wird. Aus numerischen Gründen wird jedoch für die Domänenwanddichte n_{DWi} eine obere und eine untere Schranke festgesetzt:

$$n_{DWi} = \left(1 - 2\sigma + 4\sigma \frac{i}{m}\right) \bar{n}_{DW} \quad i = 1(1)m. \quad (4.17)$$

Diese Verteilung bietet zwei Vorteile. Erstens ist der Parameter \bar{n}_{DW} der Erwartungswert der n_{DWi} , da die Verteilungsfunktion symmetrisch in $n_{DWi} - \bar{n}_{DW}$ ist, und zweitens ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung der Verteilungsfunktion der x_{0i} mit der experimentell in NaNO_2 gefundenen (ein langer "Schwanz" der Verteilungsfunktion für Werte mit $x_{0i} > x_{0m}$).

Dagegen sind prinzipielle Nachteile der Berücksichtigung einer Verteilung des Domänenwandabstandes, daß σ ein zusätzlicher Probenparameter ist und die Transformation Gl. 4. 12 nur noch für ein spezielles x_{0i} richtig bleibt. Aufgrund dieser Nachteile soll im folgenden, soweit vertretbar, eine Verteilung von x_0 nicht berücksichtigt werden. Dies hat den Vorteil, daß einige Gleichungen analytisch lösbar und die Resultate eindeutig bleiben. Muß dennoch eine Verteilung berücksichtigt werden, so soll sie nur zur Demonstration des Einflusses von Verteilungen von Probenparametern auf das Umschaltverhalten dienen.

4.2 Wechselwirkung zwischen Domänenwänden

4.2.1 Rekonstruktion der Masterkurve

Untersucht man das Umschaltverhalten von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen, findet man wie auch für viele andere Ferroelektrika eine starke Abhängigkeit der Form der Hysteresekurven von den Parametern der Anregungsspannung (siehe Kapitel 4. 3). Für Rb_2ZnCl_4 ist diese Abhängigkeit

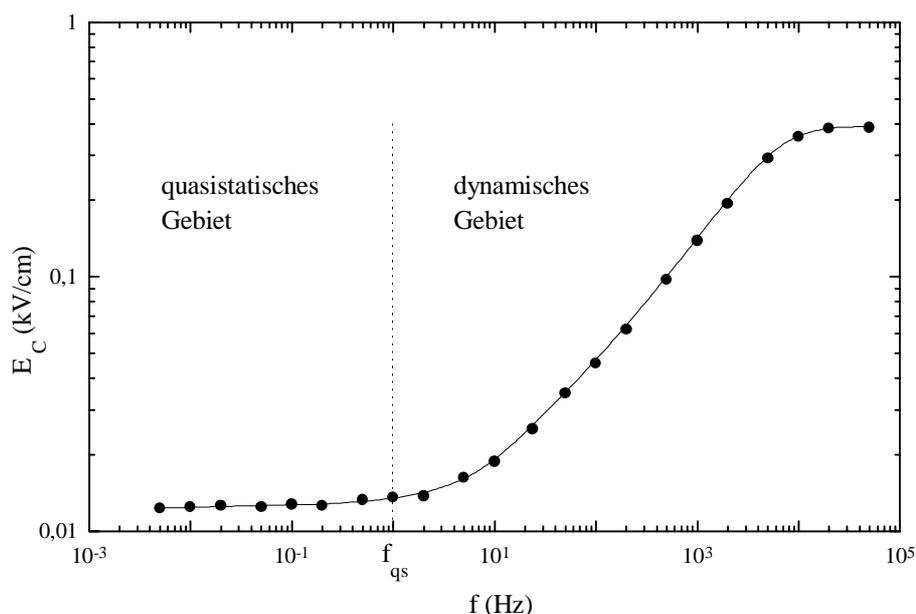


Abb. 4. 2 Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke ($T = 189$ K, Kühlen, $E_{max} = 0.4$ kV/cm)

bei allen Temperaturen qualitativ gleich, hier wird sich jedoch zunächst auf $T = 189$ K beschränkt. Die Abb. 4. 2 zeigt z.B. die Koerzitivfeldstärke als Funktion der Frequenz. Es ist eine deutliche Aufspaltung in zwei Gebiete zu erkennen, von denen in diesem Kapitel nur das quasistatische Gebiet bis zu einer Frequenz $f_{qs} \approx 1$ Hz betrachtet werden soll. Dieses Gebiet ist durch einen nahezu konstanten, frequenzunabhängigen Wert der Koerzitivfeldstärke gekennzeichnet, die nur noch um etwa 2% pro Frequenzdekade abfällt. Dabei liegt die Meßunsicherheit (ca. 0.003 kV/cm) bereits in der Größenordnung dieses Abfalls.

Diese Konstanz suggeriert, daß nicht nur die Koerzitivfeldstärke, sondern auch die Form der Hysteresekurven selbst sich nicht mehr verändert. Die Abb. 4. 3 zeigt, daß tatsächlich keine Unterschiede in der Kurvenform mehr gefunden werden. Solche sich mit der Frequenz nicht mehr verändernden Hysteresekurven werden im folgenden als quasistatische Hysteresekurven bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden die bei höheren Frequenzen gemessenen Hysteresekurven dynamische Hysteresekurven genannt. Jedoch können Teile der dynamischen Hysteresekurven den gleichen $P(E)$ -Verlauf wie quasistatische Hysteresekurven annehmen. Die Größe dieser

Bereiche ist von der Meßfrequenz abhängig. Im in Abb. 4. 3 gezeigten Beispiel ($f = 50 \text{ Hz}$) erstreckt sich der quasistatische Teil beim hinlaufenden Ast von ca. $E = 0.2 \text{ kV/cm}$ bis zur maximalen Feldstärke E_{max} , im rücklaufenden Ast von E_{max} bis ca. $E = 0.05 \text{ kV/cm}$.

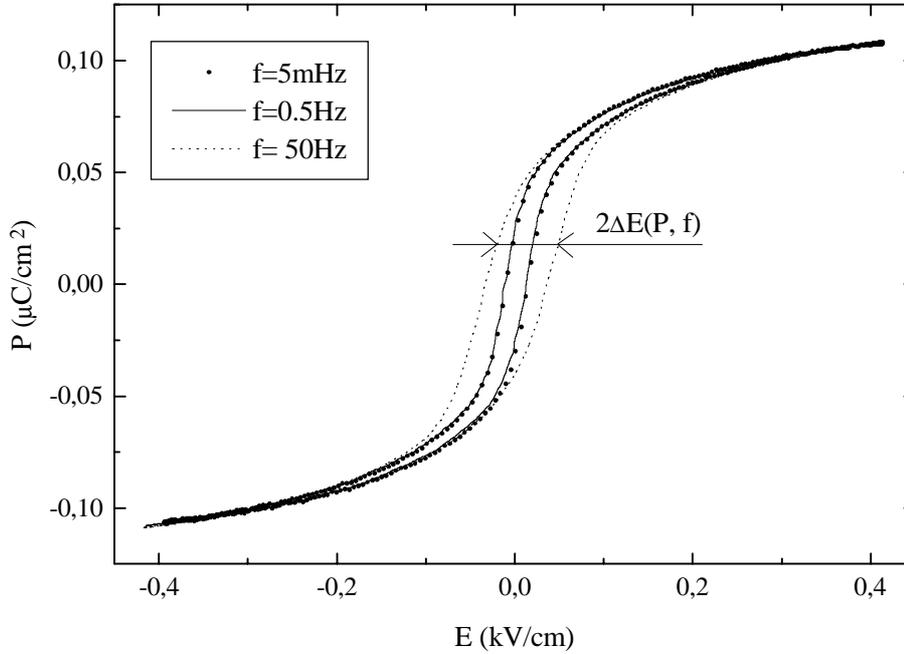


Abb. 4. 3 Zwei quasistatische Hysteresekurven ($f = 5 \text{ Hz}$, 5 mHz), zum Vergleich ist eine dynamische Hysteresekurve ($f = 50 \text{ Hz}$) eingezeichnet ($T = 189 \text{ K}$, Kühlen)

Für die weitere Betrachtung wird eine Größe ΔE definiert: $2\Delta E(P, f)$ ist der Abstand zwischen zwei Punkten gleicher Polarisation P einer Hysteresekurve (Abb. 4. 3). Eine genauere Betrachtung zeigt, daß im Gegensatz zu dynamischen Hysteresekurven die Größe $\Delta E(P, f)$ für quasistatische Hysteresekurven konstant ist. Sie hängt weder von der Polarisation noch von der Frequenz ab. Abweichungen von diesem Verhalten treten nur in der Nähe der Umkehrpunkte des elektrischen Feldes $+E_{max}$ und $-E_{max}$ auf. Auf diese Abweichungen wird erst später eingegangen (siehe S. 44). Es soll nun gezeigt werden, daß ΔE im quasistatischen Gebiet tatsächlich konstant ist:

Zunächst wird die Hysteresekurve in einen hinlaufenden (das elektrische Feld ändert sich von $-E_{max}$ nach $+E_{max}$) und einen rücklaufenden Ast (das elektrische Feld ändert sich von $+E_{max}$ nach $-E_{max}$) separiert. Auf die beiden Äste wird anschließend eine Transformation

$$P^{hin}(E^*) = P^{hin}(E - \Delta E) \quad \text{bzw.} \quad P^{rück}(E^*) = P^{rück}(E + \Delta E) \quad (4. 18)$$

mit konstantem Wert ΔE und E^* als neuem Argument der Funktion angewandt.

Die Abb. 4. 4 zeigt, daß $P^{hin}(E^*)$ und $P^{rück}(E^*)$ aufgrund der Konstanz von ΔE perfekt übereinander liegen.

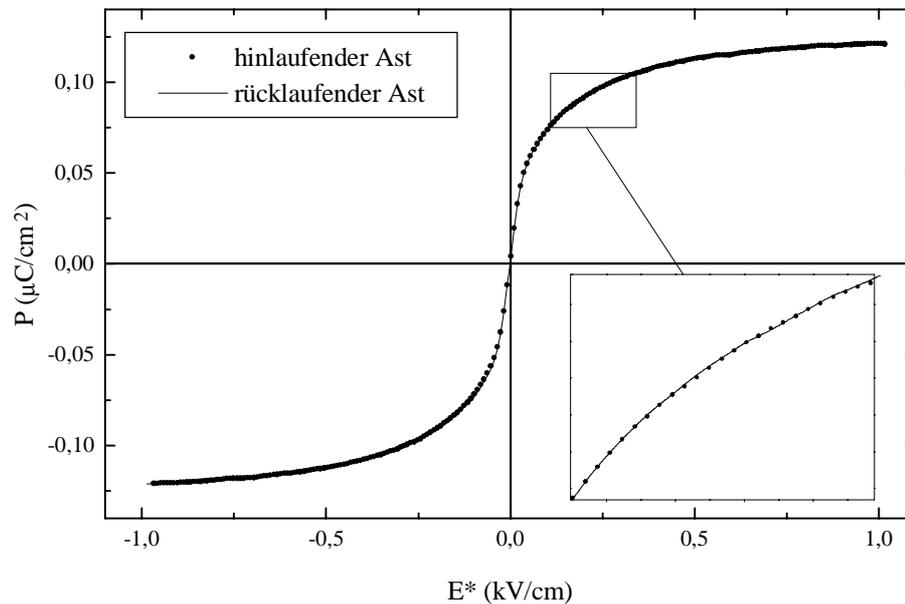


Abb. 4.4 Mit Gl. 4. 18 konstruierte Masterkurve ($\Delta E = 0.013$ kV/cm. $T = 189$ K)

Die durch diese Konstruktion erhaltene Kurve $P(E^*)$ hat zwei besondere Eigenschaften:

- $P(E^*)$ ist eine antisymmetrische Funktion: $P(-E^*) = -P(E^*)$, damit gilt außerdem $P(0)=0$,
- $P(E^*)$ ist streng monoton und daher auch eineindeutig.

Genau diese Eigenschaften werden von der Masterkurve (vgl. S. 30) erwartet. Man kann daher annehmen, daß $P(E^*)$ der Masterkurve entspricht. Bevor diese Vermutung im nächsten Kapitel näher untersucht wird, erfolgt noch eine Interpretation der Konstanz von ΔE . Dazu werden wiederum die beiden Äste der quasistatischen Hysteresekurve herangezogen, die um $\pm \Delta E$ gegenüber der Masterkurve verschoben sind. Nach Gl. 4. 5 ist die treibende elektrische Kraft F_{el} proportional zur Feldstärke E , und die resultierende Kraft im quasistatischen Fall $F_{res,qs}$ ist damit

$$\begin{aligned} F_{res,qs} &= F_{DW}(P) + F_{el}(E^* \pm \Delta E) \\ &= F_{DW}(P) + F_{el}(E^*) \pm F_{el}(\Delta E). \end{aligned} \quad (4. 19)$$

Es wurde angenommen, daß $P(E^*)$ die Masterkurve ist. Dann verschwindet aber nach Gl. 4. 9 die Summe der ersten beiden Terme in Gl. 4. 19. Die resultierende Kraft im quasistatischen Fall ist dann gleich dem letzten Term und damit ebenso wie ΔE konstant. Man kann die Größe dieser Kraft noch näher spezifizieren: Die quasistatischen Koerzitivfeldstärken $\pm E_{C,qs}$ sind durch die beiden Punkte der Hysteresekurve mit $P = 0$ gegeben. Also gilt in diesem Punkt wegen der Konstanz von ΔE auch in allen übrigen Punkten $\Delta E = E_{C,qs}$. Gl. 4. 19 vereinfacht sich damit zu

$$F_{res,qs} = F_{el}(\Delta E) = P_0 E_{C,qs} = \text{const.} \quad (4. 20)$$

Dieses Verhalten ist auf das Pinning der Domänenwände an Defekten zurückzuführen. Eine gepinnte Domänenwand reißt sich vom Pinningzentrum los, wenn die auf sie wirkende resultierende Kraft die Pinningkraft F_{Pin} überschreitet. Dann verläuft die Bewegung der Domänenwand während des Umschaltprozesses in der in Abb. 4. 5 schematisch dargestellten Weise.

Die Kurve A ist die Kurve, auf der die resultierende Kraft gleich der Pinningkraft ist. Hat eine Domänenwand eine Position, die auf der Kurve A liegt, so wird sie depinnt und bewegt sich in Richtung der Masterkurve (Abschnitte I). Trifft sie erneut auf einen Defekt, so wird sie auf der Kurve B wieder gepinnt. In dieser Position verharrt sie (Abschnitte II), bis das äußere elektrische Feld soweit erniedrigt wird, daß die Kurve A und die Position der Domänenwand wieder zusammenfallen. In diesem Moment wird sie wieder depinnt, und der Prozeß setzt sich fort.

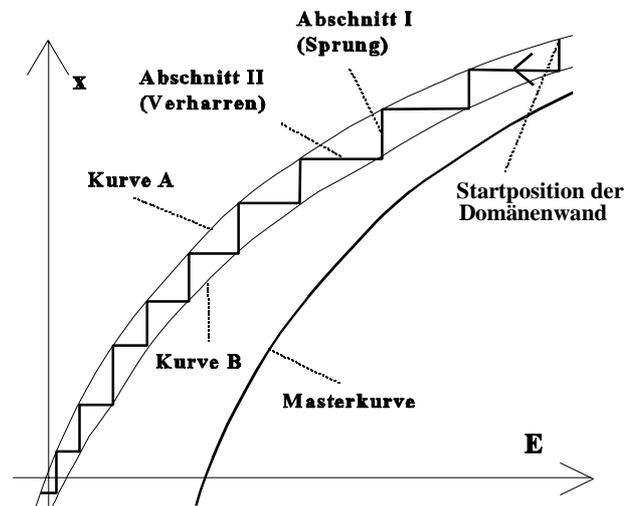


Abb. 4. 5 Schematische Darstellung der Bewegung einer Domänenwand im quasistatischen Fall

elektrische Feld soweit erniedrigt wird, daß die Kurve A und die Position der Domänenwand wieder zusammenfallen. In diesem Moment wird sie wieder depinnt, und der Prozeß setzt sich fort.

In dieser Interpretation erfolgt die Bewegung einer einzelnen Wand diskontinuierlich. Die Änderung der Hysteresekurve erscheint aber weiterhin kontinuierlich, da die gemessene Polarisation proportional zum arithmetischen Mittel über viele Domänenwandpositionen ist⁷. Außerdem ergibt sich, daß die in der Messung ermittelbare Kraft $F_{res,qs}$ nicht der Pinningkraft entspricht, sondern nur eine untere Schranke für F_{Pin} ist, denn die Positionen der einzelnen Domänenwände gehorchen der Bedingung $F_{res,qs} \leq F_{Pin}$, aber nicht $F_{res,qs} = F_{Pin}$.

Aus der experimentell beobachteten Konstanz von $\Delta E(P)$ ergibt sich, daß die "Sprungweiten" der Domänenwand gegenüber der während des Umschaltens insgesamt zurückgelegten Strecke sehr klein sind: Da die Defekte als gleichmäßig im Kristall verteilt angenommen werden, ist die durchschnittliche Sprungweite $\Delta \bar{x}$ unabhängig von der jeweiligen Wandposition. Die der mittleren Domänenwandposition entsprechenden Kurve $\bar{x}(E)$ ist dann gegenüber der Kurve A um $\Delta \bar{x}/2$ auf der Positionsachse verschoben (Abb. 4. 5). In diesem Fall würde aber die Verschiebung von $\bar{x}(E)$ gegenüber der Masterkurve in Richtung der Feldstärkeachse vom Anstieg $d\bar{x}/dE$ selbst

⁷ Diese Mittelung über verschiedene Positionen bedingt nicht die im Kapitel 4. 1. 2 eingeführte Verteilung des Domänenwandabstandes.

abhängen. Da dieser Anstieg aber wiederum von E bzw. \bar{x} abhängt, wäre ΔE eine Funktion der Domänenwandposition bzw. der Polarisation. Dies wird aber experimentell nicht beobachtet. Da nun die Kurve A die einzige Kurve ist, für die ΔE tatsächlich konstant ist, muß $\bar{x}(E)$ nahezu mit Kurve A zusammenfallen und $\Delta \bar{x}$ deshalb sehr klein sein. Das bedeutet, daß der durchschnittliche Abstand der Pinningzentren wesentlich kleiner als der Domänenwandabstand x_0 ist. Dann gilt aber auch

$$F_{Pin} = F_{res,qs}. \quad (4.21)$$

Es ist denkbar, daß die Domänenwände sich durch thermische Anregung bereits von Defekten losreißen können, bevor die resultierende Kraft die Pinningkraft überschreitet. Als unmittelbare Folge müßte die Koerzitivfeldstärke mit sinkender Frequenz weiter abnehmen. Dies ist eine mögliche Ursache für die, allerdings nur schwach ausgeprägte, Abnahme von E_c (vgl. Abb. 4. 2). Diese Abnahme ist meßtechnisch jedoch höchstens qualitativ nachzuweisen. Außerdem erhebt sich die Frage, inwieweit Alterungsprozesse bei den notwendigen Messungen mit Periodendauern von bis zu Stunden die Ergebnisse verfälschen würden. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit von einer weiteren Untersuchung dieses Phänomens abgesehen.

4. 2. 2 Untersuchung der Masterkurve

Im letzten Kapitel wurde angenommen, daß mit der Rekonstruktion nach Gl. 4. 18 die Masterkurve $P(E)$ aus experimentellen quasistatischen Hysteresekurven rekonstruiert werden kann. Diese ist nach Kapitel 4. 1. 1 durch das Gleichgewicht zwischen der treibenden elektrischen Kraft und der abstoßenden Kraft zwischen den Domänenwänden bestimmt.

Obwohl durch einen Fit⁸ an die zugehörige Gl. 4. 10 wesentliche Züge der experimentellen Masterkurve wiedergegeben werden (Abb. 4. 6), zeigen sich doch deutliche, nicht mit Meßunsicherheiten erklärbare Differenzen.

Im folgenden wird ange-

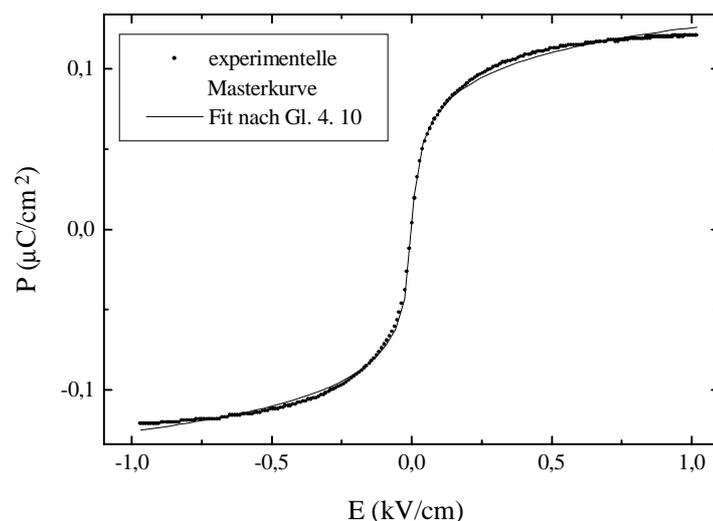


Abb. 4. 6 Experimentelle und an Gl. 4. 10 gefittete Masterkurve ($a_1 = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$, $a_2 = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ m/V}$)

⁸

Für diesen Fit wurden das kommerzielle Programm Origin 4.0 benutzt.

nommen, daß durch Gl. 4. 10 zumindest ein Teil der experimentellen Masterkurve noch exakt wiedergegeben wird. Um einen solchen Bereich identifizieren zu können, müssen die Eigenschaften der theoretischen Masterkurve nach Gl. 4. 10 näher untersucht werden.

Für genügend große Feldstärken E kann in der Quadratwurzel in Gl. 4. 10 der erste Summand vernachlässigt werden. Dies entspricht dem Fall, daß der Abstand der Domänenwand zu einer ihrer benachbarten Wände wesentlich kleiner als der Abstand zur anderen ist. Die abstoßende Kraft ist dann nur durch den Abstand zum nächstliegenden Nachbarn bestimmt (Ein-Nachbar-Näherung). Die Gl. 4. 10 vereinfacht sich zu

$$P = a_1 \ln(2a_2 E) = b_1 + b_2 \log(E) \quad \text{mit} \quad b_1 = a_1 \ln(2b_2), \quad b_2 = a_1 \ln(10). \quad (4. 22)$$

Im zugehörigen Bereich der Masterkurve müßte in einer logarithmischen Darstellung $P(\log(E))$ eine Gerade zu sehen sein. Die Koeffizienten b_1 und b_2 sind nach den Gln. 4. 10 und 4. 22 in folgender Weise mit den Probenparametern verknüpft:

$$b_1 = \frac{w}{x_0} P_0 \ln\left(\frac{w P_0}{4b} \exp\left(\frac{x_0}{w}\right)\right), \quad b_2 = \ln(10) \frac{w}{x_0} P_0. \quad (4. 23)$$

Für die weitere Diskussion werden die Begriffe “Abweichung nach oben” und “Abweichung nach unten” eingeführt: Es wird angenommen, daß in einem Feldstärkebereich E_{IN} die experimentelle Masterkurve tatsächlich der Ein-Nachbar-Näherung gehorcht. Man denke sich diese Gerade über den gesamten untersuchten Feldstärkebereich fortgesetzt. Als “Abweichung nach oben (unten)” werden dann die Teile der Masterkurve bezeichnet, die in der Darstellung $P(\log(E))$ oberhalb (unterhalb) der durch Gl. 4. 22 definierten Geraden liegen.

Über die zu erwartenden Abweichungen der Masterkurve von ihrer Ein-Nachbar-Näherung können folgende Voraussagen getroffen werden:

- Werden die Wände durch das Feld so weit zusammengedrückt, daß sie miteinander verschmelzen, so sind Abweichungen nach unten zu erwarten. Deutlich wird dies, wenn man den (hypothetischen) eindomänigen Zustand betrachtet. Im Experiment bleibt die Polarisation nahezu konstant gleich der spontanen Polarisation P_0 . Dagegen sagt Gl. 4. 22 ein unbegrenztes weiteres Wachstum auch über P_0 voraus, da diese Gleichung keine Informationen über ihren eigenen Gültigkeitsbereich enthält. Offensichtlich kann dieses Verhalten nur für große Felder $E > E_{IN}$ auftreten.
- Aus den Gln 4. 10 und 4. 22 erhält man für den durch die Ein-Nachbar-Näherung bedingten absoluten Fehler ΔP_a

$$\begin{aligned} \Delta P_a &= a_1 \ln\left(a_2 E + \sqrt{1 + a_2^2 E^2}\right) - a_1 \ln(2a_2 E) = a_1 \ln\left(\frac{a_2 E + \sqrt{1 + a_2^2 E^2}}{2a_2 E}\right) \\ &= a_1 \ln\left(\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + (a_2 E)^{-2}}\right)\right). \end{aligned} \quad (4. 24)$$

Für sehr hohe Feldstärken verschwindet ΔP_a . Mit sinkender Feldstärke hingegen nimmt der absolute Fehler zu, und es treten bei kleinen Feldstärken Abweichungen nach oben auf. Hierdurch ist eine untere Grenze für E_{IN} gegeben.

- Liegt innerhalb der Probe eine Verteilung des Domänenwandabstandes vor, muß entsprechend Kapitel 4. 1. 2 die Polarisation über eine Mittelung der Polarisationen der einzelnen Probenbereiche berechnet werden. Da sowohl b_1 als auch b_2 von x_0 abhängen, müssen auch sie eine Verteilung aufweisen. In diesem Sinne seien b_{1i} und b_{2i} die zu den Probenbereichen i gehörenden Werte von b_1 und b_2 . In der Ein-Nachbar-Näherung ergibt sich für die Polarisation

$$P = \sum_{i=1}^m g_i P_i = \sum_{i=1}^m g_i (b_{1i} + b_{2i} \log(E)) = \bar{b}_1 + \bar{b}_2 \log(E) \quad \text{mit} \quad (4.25)$$

$$\bar{b}_1 = \sum_{i=1}^m g_i b_{1i} \quad \text{und} \quad \bar{b}_2 = \sum_{i=1}^m g_i b_{2i}. \quad (4.26)$$

Die logarithmische Beziehung zwischen Polarisation und Feldstärke bleibt erhalten. Allerdings müssen die b_1 und b_2 durch ihre Erwartungswerte \bar{b}_1 und \bar{b}_2 ersetzt werden. Der Feldstärkebereich der Ein-Nachbar-Näherung ist dann durch den kleinsten gemeinsamen Gültigkeitsbereich dieser Näherung für alle Probenbereiche gegeben.

Der Durchschnitt mehrerer Areasinushyperbolicus-Funktionen ist nur in Ausnahmefällen wieder mit einer einfachen Areasinushyperbolicus-Funktion beschreibbar. Daher ist im Gegensatz zur Ein-Nachbar-Näherung nicht zu erwarten, daß die Masterkurve bei Berücksichtigung einer Verteilung des Domänenwandabstands durch ein Gesetz nach Gl. 4. 10 wiedergegeben werden kann.

- Bei einem Übergang vom vollständig quasistatischen zu einem teilweise dynamischen Verhalten ergeben sich ebenfalls Abweichungen von der Ein-Nachbar-Näherung. Dieser Wechsel erfolgt, wenn bei einer Veränderung des elektrischen Feldes die Wand ihre Gleichgewichtsposition für den quasistatischen Fall nicht mehr erreichen kann. Die kritische Domänenwandgeschwindigkeit v_{crit} , ab der dieser Wechsel auftritt, ist

$$\begin{aligned} v_{crit} &= \frac{dx_{qs}}{dt} = \frac{x_0}{2P_0} \frac{dP_{qs}}{dt} = \frac{x_0}{2P_0} \frac{\partial P_{qs}}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial t} \\ &= \frac{x_0}{2P_0} \frac{a_1 a_2}{\sqrt{1 + a_2^2 (E + E_{C,qs})^2}} \frac{\partial E}{\partial t}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Hier wurde nur der Bereich des rücklaufenden Astes mit $E > 0$ (vgl. Kapitel 4. 2. 1) betrachtet. In diesem Bereich ist $\partial E / \partial t$ für die beiden wichtigsten experimentellen Fälle, die dreieck- und die sinusförmige Anregung, negativ und eine monoton fallende Funktion der

Feldstärke. Der zweite Faktor in Gl. 4. 27 ist positiv und eine streng monoton fallende Funktion von E . Daher ist der Betrag von v_{crit} eine streng monoton steigende Funktion der Feldstärke. Deshalb tritt ein Übergang vom quasistatischen zum dynamischen Verhalten bei kleinen Feldstärken auf und bewirkt Abweichungen nach oben. Diese Überlegungen werden im Experiment bestätigt (vgl. die dynamische Hysteresekurve in Abb. 4. 3).

Existiert also ein Bereich E_{IN} , in dem die Ein-Nachbar-Näherung gerechtfertigt ist, d.h. in dem die Polarisation eine lineare Funktion des Logarithmus der Feldstärke ist, so können die aufgeführten Phänomene bei Feldstärken $E > E_{IN}$ nur Abweichungen nach unten und für $E < E_{IN}$ nur Abweichungen nach oben hervorrufen.

Die Abb. 4. 7 zeigt eine aus experimentellen Daten rekonstruierte Masterkurve in einer logarithmischen Darstellung. Im Bereich II ($E = 0.04 - 0.4$ kV/cm) findet man tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen P und $\log(E)$. Die experimentelle Masterkurve weicht von der im Bereich II gefundenen Geraden im Bereich I ($E < E_I = 0.04$ kV/cm) nach oben und im Bereich III ($E > E_{II} = 0.4$ kV/cm) nach unten ab. Diese Abweichungen stimmen mit den dargelegten Überlegungen zu den Grenzen der Ein-Nachbar-Näherung überein.

Nimmt man andererseits an, daß bei kleinen Feldstärken im Bereich I ein lineares Verhalten gefunden würde, so sind die dann im Bereich II auftretenden Abweichungen nach oben nicht

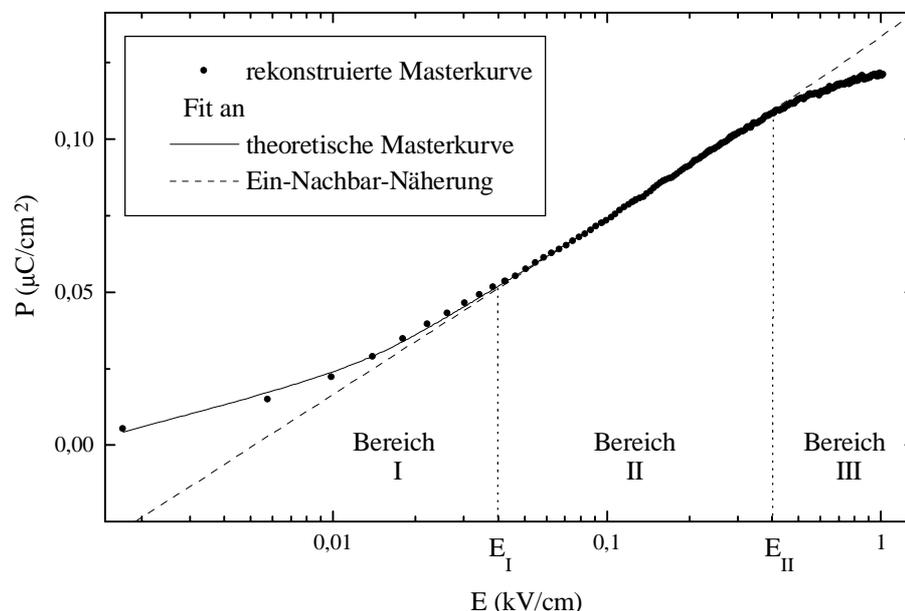


Abb. 4. 7 Rekonstruierte Masterkurve in einer logarithmischen Darstellung (an die rekonstruierte Masterkurve wurde in den Bereichen I und II die theoretische Masterkurve und im Bereich II die Ein-Nachbar-Näherung gefittet)

erklärbar. Entsprechendes gilt für den Bereich III mit hohen Feldstärken: Nimmt man dort ein lineares Verhalten an, würden sich im Bereich II nicht erklärbare Abweichungen nach unten ergeben.

Wenn keine weiteren Prozesse für das Umschaltverhalten in Betracht gezogen werden sollen, kann nur der Bereich II als Gültigkeitsbereich der Ein-Nachbar-Näherung angenommen werden.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden zwei Gleichungen an die rekonstruierte Masterkurve gefittet. Zum einen wurde die theoretische Masterkurve (Gl. 4. 10) im Feldstärkebereich $E < E_{II}$ und zum anderen die Ein-Nachbar-Näherung (Gl. 4. 22) im Bereich $E_I < E < E_{II}$ an die experimentellen Daten angefittet. Die angefitteten Kurven stimmen in ihren jeweiligen Fitbereichen, also auch im gemeinsamen Bereich II, gut mit den experimentellen Daten überein. Die aus dem Fit der Ein-Nachbar-Näherung erhaltene Gerade wurde in die Bereiche I und III verlängert, um die Abweichungen nach oben und unten zu verdeutlichen.

Modell	$a_1(10^{-4}\text{C/m}^2)$	$a_2(10^{-3}\text{m/V})$	$b_1(10^{-4}\text{C/m}^2)$	$b_2(10^{-4}\text{C/m}^2)$
Masterkurve	2.44 ± 0.01	1.03 ± 0.05	$-15.1 *$	$5.62 *$
Ein-Nachbar-Näh.	-	-	-15.6 ± 0.1	5.74 ± 0.03

Tab. 4. 1 Aus Fits an die experimentellen Daten ermittelte Koeffizienten der Masterkurve und der Ein-Nachbar-Näherung (die mit einem * gekennzeichneten b -Koeffizienten wurden mit Gl. 4. 22 aus den a -Koeffizienten berechnet)

Die Tab. 4. 1 zeigt, daß die aus den beiden Fits erhaltenen Werte für die b -Koeffizienten gut miteinander übereinstimmen. Der relative Unterschied beträgt für b_1 4% und für b_2 2%. Dies zeigt, daß mit den aus der Ein-Nachbar-Näherung gewonnenen Parametern auch der Bereich I gut beschrieben werden kann, obwohl dies wegen einer möglichen Verteilung des Domänenwandabstandes nicht unbedingt zu erwarten war. Deshalb wird im restlichen Teil des Kapitels 4. 2 auf eine weitere Berücksichtigung einer Verteilung von x_0 verzichtet.

Im Bereich $E > E_{II}$ ist als Ursache für die Abweichungen nach oben nur ein beginnendes Verschmelzen der Domänenwände denkbar. Diese Bedingung kann als

$$x_- = w \quad \text{bzw.} \quad x_+ = w \quad \Rightarrow \quad |x_G| = \frac{x_0 - w}{2} \quad (4. 28)$$

formuliert werden /30/, wobei x_G die Domänenwandposition ist, bei der sich benachbarte Domänenwände berühren. Setzt man diesen Wert in die Positionsformulierung der Masterkurve (Gl. 4. 11) ein, so erhält man die zugehörige Feldstärke E_G :

$$E_G = \frac{4b}{P_0 w} \left(e^{-1} - e \exp\left(-\frac{2x_0}{w}\right) \right) . \quad (4. 29)$$

Hier kommt das bei der Einführung der Transformationen entsprechend den Gln. 4. 12 und 4. 13 bereits erwähnte Problem zum Tragen: Bei Unkenntnis aller Probenparameter ist die Bestimmung eines Verhältnisses zwischen zwei Probenparametern durch dielektrische Untersuchungen nicht möglich. Damit kann aber auch E_G nicht allein aus den a - oder b -Koeffizienten bestimmt werden.

Es zeigt sich jedoch, daß man die spontane Polarisation P_0 unabhängig von den anderen Probenparametern bestimmen kann. Bei sehr hohen Feldstärken wird eine Sättigung der Hysteresekurven erreicht (Abb. 4. 8). Eine lineare Regression im Feldstärkebereich von 2 kV/cm bis 3 kV/cm liefert $P = 12.7 \times 10^{-4} \text{C/m}^2 + 1.62 \times 10^{-11} \text{C/Vm} \times E$. Der Anstieg $\partial P / \partial E$ entspricht einer relativen Dielektrizitätskonstante von 18.3 und ist somit nur geringfügig größer als die relative optische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_\infty = 12$. In diesem Bereich scheint ein nahezu eindomäniger Zustand erreicht zu sein; die spontane Polarisation kann aus einer linearen Regression des Sättigungszweiges ermittelt werden. Auf diese Weise erhaltene Werte für P_0 stimmen im gesamten untersuchten Temperaturbereich mit Literaturwerten überein /45/.

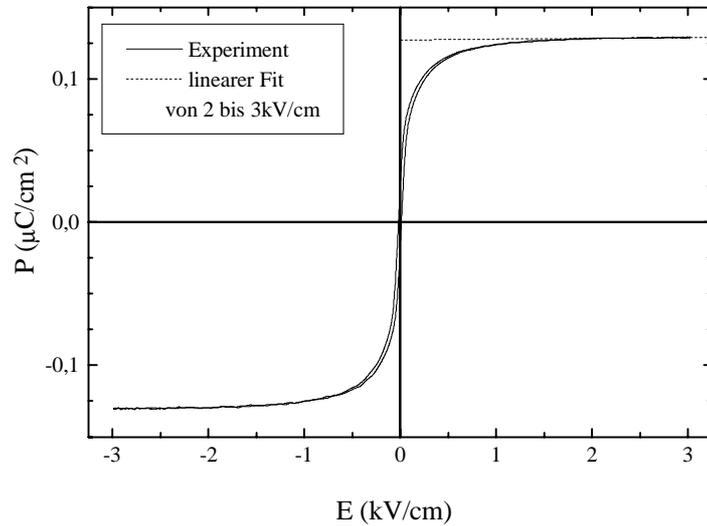


Abb. 4. 8 Quasistatische Hysteresekurve mit Sättigungszweig bei hohen Feldstärken ($f = 5 \text{ mHz}$, $T = 189 \text{ K}$)

Ist der Wert von P_0 bekannt, können die Verhältnisse zwischen je zwei anderen Probenparametern aus den Fitparametern b_1 und b_2 bestimmt werden, z.B.

$$\frac{w}{x_0} = \frac{b_2}{\ln(10) P_0}, \quad \frac{b}{w} = \frac{P_0}{4} 10^{\frac{P_0 - b_1}{b_2}}. \quad (4. 30)$$

Mit $P_0 = 0.127 \mu\text{C/cm}^2$ ergibt sich aus den in der Tab. 4. 1 angegebenen Werten (für einen Fit der Ein-Nachbar-Näherung) $w/x_0 = 0.192$ und $b/w = 28 \text{ J/m}^3$. Aus diesen Werten wiederum erhält man mit Gl. 4. 29 für die Grenzfeldstärke, ab der die Domänenwände verschmelzen, einen Wert von $E_G = 0.325 \text{ kV/cm}$, der in Anbetracht der Fehlerfortpflanzung (vgl. Kap. 4. 2. 3) gut mit dem experimentellen Wert von rund 0.4 kV/cm übereinstimmt. Es ist zu betonen, daß E_G nur im quasistatischen Fall die Grenze für das Berühren bzw. Verschmelzen der Domänen angibt. Die korrekte Bedingung ist durch die Position der Domänenwand nach Gl. 4. 28 gegeben. Die

zur Domänenwandposition x_G zugehörige Polarisation P_G erhält man aus

$$P_G = P(E_G) = \frac{2P_0}{x_0} x_G = P_0 \left(1 - \frac{w}{x_0}\right). \quad (4.31)$$

Der sich für obiges Beispiel ergebende Wert $P_G = 0.103 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ stimmt ebenfalls gut mit den experimentellen Befunden überein.

Die theoretische Masterkurve (Gl. 4. 10) und ihre Ein-Nachbar-Näherung (Gl. 4. 22) beschreiben also nicht nur die experimentellen Daten in den Bereichen I und II ausgezeichnet, sondern sie liefern unter Zuhilfenahme des Wertes der spontanen Polarisation auch ihre eigenen Gültigkeitsgrenzen. Daher sind die Annahme, daß sich für $x = x_G$ die Wände berühren und die Methode zur Bestimmung von P_0 in sich konsistent. Dies ist besonders bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß sich ein Fehler in der Bestimmung von P_0 stark in der Bestimmung von E_G fortpflanzt (vgl. Kap. 4. 2. 3). Die Konsistenz der beiden Annahmen ist nicht selbstverständlich und daher ein Indiz für ihre Richtigkeit.

Zum Abschluß des Kapitels 4. 2. 2 sollen zur Verdeutlichung der Funktionsweise des quasistatischen Umschaltverhaltens eine experimentelle und eine berechnete quasistatische Hysteresekurve gezeigt werden (Abb. 4. 9). Die Berechnung der Hysteresekurve wurde nach folgendem Algorithmus durchgeführt:

Aus der rekonstruierten Masterkurve wurden die Verhältnisse der Probenparameter und die Pinningfeldstärke gewonnen. Zum vorgegebenen zeitlich diskretisierten Verlauf der Feldstärke $E_i(t_i)$ und der Anfangsbedingung $x(t_0 = 0)$ wurde anschließend eine Hysteresekurve berechnet⁹:

- Schritt 1: Berechne aus $E(t_i)$ und $x(t_i)$ mit Hilfe von Gl. 4. 5 die auf die Domänenwand wirkende resultierende Kraft F_{res} .
- Schritt 2: Wenn $|F_{res}| \leq F_{Pin}$, so erhöhe i um eins und gehe zu Schritt 1.
- Schritt 3: Für $|F_{res}| > F_{Pin}$: Wenn $F_{res} < 0$ (> 0) so setze $E^* = E_i + (-)E_{Pin}$ und bringe anschließend x_i auf den Wert $x_i = c_1 \operatorname{arsinh}(c_2 E^*)$. Erhöhe i um eins und gehe zu Schritt 1.

Als Feldstärkeverlauf wurden zwei Perioden einer sinusförmigen Anregung vorgegeben. Abgebildet ist die zweite Periode, in der sich bereits ein "eingeschwungener", stationärer Zustand ausgebildet hat. Die experimentelle Kurve und die Modellierung stimmen sehr gut miteinander überein. Bis zur hier gewählten maximalen Feldstärke von $E_{max} = 0.5 \text{ kV}/\text{cm}$ kann die experimentelle Masterkurve durch Gl. 4. 10 offensichtlich noch recht gut beschrieben werden, obwohl bereits $E_{max} > E_G$ gilt.

9

Für alle numerischen Berechnungen wurde die Positionsformulierung benutzt.

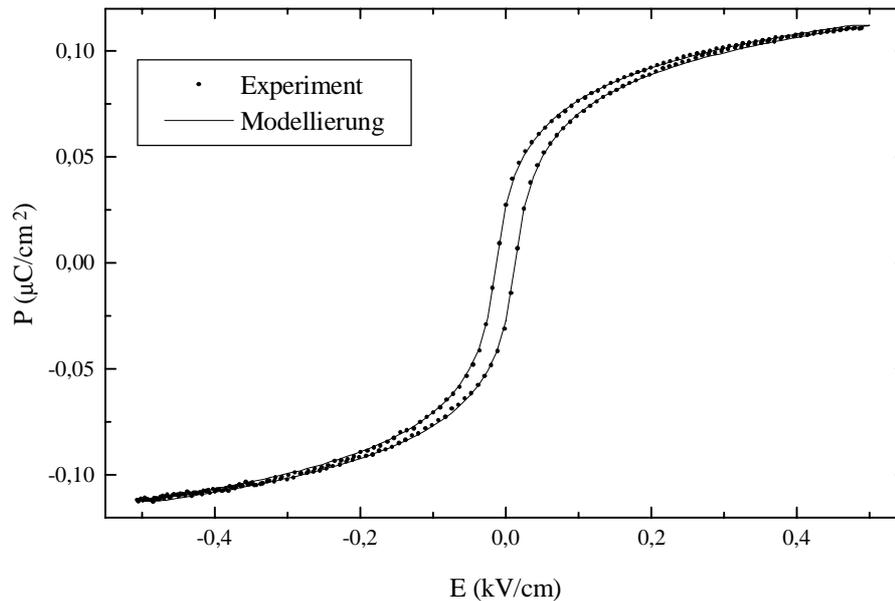


Abb. 4. 9 Experimentelle und modellierte quasistatische Hysteresekurve

Mit diesem Algorithmus können die Abweichungen vom Gesetz $\Delta E = \text{const.}$ in der Nähe der Umkehrpunkte des elektrischen Feldes (vgl. Kap. 4. 2. 1) interpretiert werden. In der Nähe dieser Punkte haben die Domänenwände eine Position, die zwischen den beiden quasistatischen Ästen liegt. Sie bleiben somit gepinnt, bis sich das äußere Feld genügend stark verändert hat. Hieraus ergibt sich eine prinzipielle Grenze der Anwendbarkeit des quasistatischen Modells: Bewegen sich die Domänenwände nicht, ändert sich auch die Polarisierung nicht, und die dielektrische Suszeptibilität verschwindet. Dies steht aber in offensichtlichem Widerspruch zu den experimentellen Befunden.

Die Ursache dieses Widerspruchs ist, daß für die Modellierung der quasistatischen Hysteresekurven angenommen wurde, daß sich eine gepinnte Domänenwand überhaupt nicht bewegt. Sie kann sich jedoch unter dem Einfluß eines kleinen elektrischen Feldes “ausbeulen” und zur Dielektrizitätskonstante beitragen. Für diesen Fall wird ein zusätzlicher Beitrag

$$F_{res,Def} = -s N_{Def}^{\frac{2}{3}} x \quad (4. 32)$$

zur resultierenden Kraft auf eine Domänenwand vorausgesagt, wobei s die Steifigkeit der Wand und N_{Def} die Defektkonzentration ist /86/. Berücksichtigt man einen solchen Term zusätzlich zur abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden, können auch die dielektrischen Kleinsignaleigenschaften der untersuchten hochreinen Kristalle verstanden werden /67/.

4. 2. 3 Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Domänenwänden

Mit Hilfe der aus quasistatischen Hysteresekurven rekonstruierten Masterkurven lassen sich Verhältnisse zwischen den Probenparametern und damit deren Temperaturabhängigkeit bestimmen. Problematisch ist jedoch, daß vollständig quasistatische Hysteresekurven mit experimentell realisierbaren Frequenzen nur bei Temperaturen oberhalb etwa 175 K gemessen werden können. Erkennbar ist dies z.B. an der Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke (vgl. Abb. 4. 32).

Die Masterkurve kann aber für $T < 175$ K zumindest teilweise rekonstruiert werden, indem man auf die quasistatischen Bereiche der dynamischen Hysteresekurven zurückgreift. Da es sich um dynamische Hysteresekurven handelt, ist die für die Rekonstruktion nach Gl. 4. 18 wichtige Größe E_{Pin} in diesem Fall jedoch nicht gleich der Koerzitivfeldstärke. Die Pinningfeldstärke muß also auf anderem Wege bestimmt werden. Dazu wird die Hysteresekurve zunächst wieder in hin- und rücklaufenden Ast separiert. Anschließend wird der hinlaufende Ast solange auf der E -Achse verschoben, bis er in den quasistatischen Teilen mit dem rücklaufenden Ast übereinstimmt

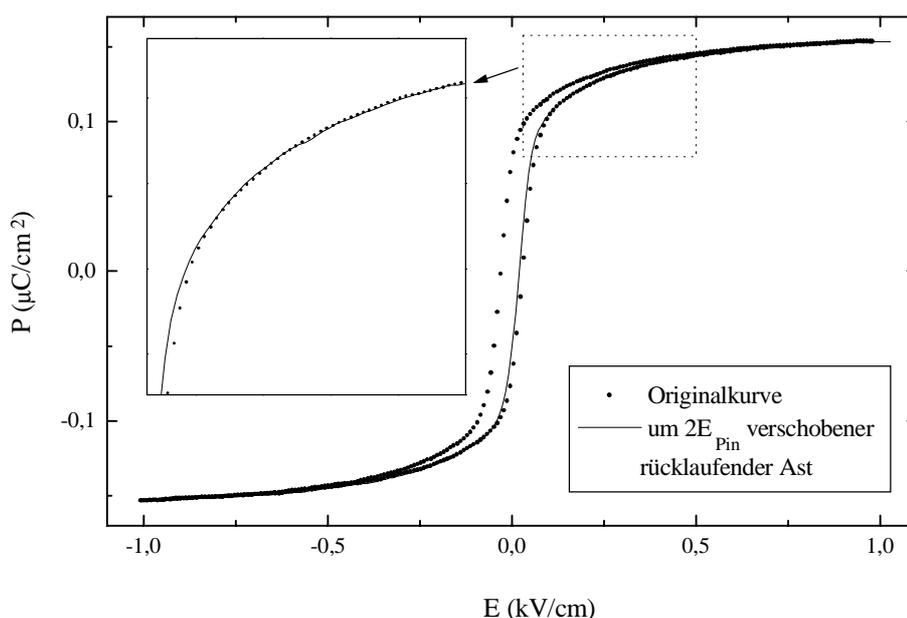


Abb. 4. 10 Bestimmung von E_{Pin} und Rekonstruktion der Masterkurve bei tiefen Temperaturen ($T = 162$ K, $E_{Pin} = 0.015$ kV/cm)

(Abb. 4. 10). Es zeigt sich, daß dann oberhalb einer Feldstärke E_{dyn} (hier ca. 0.09 kV/cm) beide Äste der Hysteresekurve perfekt aufeinander liegen, während sie unterhalb dieser Feldstärke aufgrund des dynamischen Verhaltens nicht übereinstimmen. Für die Nichtübereinstimmung der beiden Kurven bei $E < E_{dyn}$ ist es hinreichend, daß *eine* von ihnen einen dynamischen Charakter hat, die andere kann sich durchaus noch quasistatisch verhalten.

Mit der auf diese Weise bestimmten Pinningfeldstärke kann die Rekonstruktion entsprechend Gl. 4. 18 durchgeführt werden. Man erhält eine Kurve, die für $E > E_{dyn}$ die Masterkurve wiedergibt. Auch hier ist in der logarithmischen Darstellung ein linearer Bereich zu erkennen, der dem Gültigkeitsbereich der Ein-Nachbar-Näherung zugeordnet werden kann (Abb. 4. 11).

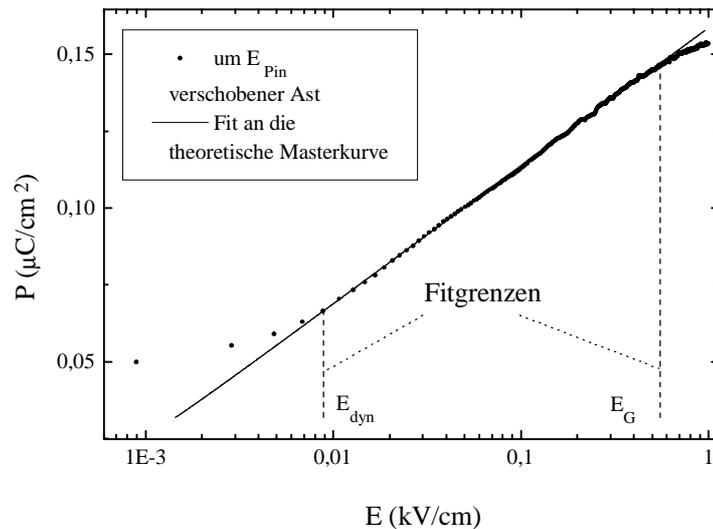


Abb. 4. 11 Rekonstruierte Masterkurve und Fit der theoretischen Masterkurve an den linearen Bereich

Die Abweichungen von der Geraden bei hohen Feldstärken können mit dem Verschmelzen

der Domänenwände erklärt werden. Die Abweichungen von der Geraden nach oben bei kleinen Feldstärken sind dagegen von anderer Natur als diejenigen, die bei höheren Temperaturen (Abb. 4. 7) beobachtet wurden: Ein Fit an die theoretische Masterkurve (Gl. 4. 10) im linearen Bereich ergibt $a_1 = (1.951 \pm 0.004) \times 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2$ und $a_2 = (0.0170 \pm 0.0002) \times 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2$. Der lineare Bereich wird perfekt wiedergegeben, unterhalb von E_{dyn} liegen die experimentellen Daten aber deutlich oberhalb der angefitzten Kurve. Im Gegensatz dazu ergab sich bei höheren Temperaturen auch in diesem Feldstärkebereich (Abb. 4. 7) eine sehr gute Übereinstimmung. Da hier Richtung und Feldstärkebereich der beobachteten Abweichungen mit den Vorhersagen für einen Übergang vom quasistatischen zum dynamischen Verhalten übereinstimmen (Kap. 4. 2. 2), ist für die beobachteten Abweichungen der teilweise dynamische Charakter der Hysteresekurven verantwortlich.

Der lineare Bereich entspricht der Masterkurve, er gehorcht hier vollständig der Ein-Nachbar-Näherung. Der rücklaufende Ast zeigt von $+E_{max}$ bis $E = 0$ noch ein quasistatisches Verhalten ($E_{Pin} = 0.014 \text{ kV}/\text{cm}$ ist größer als $E_{dyn} = 0.009 \text{ kV}/\text{cm}$).

Man könnte versuchen, auf die beschriebene Bestimmung der Pinningfeldstärke zu verzichten und an die experimentellen Daten die Masterkurve mit E_{Pin} als zusätzlicher Fitgröße zu fitten. Dann kann aber auch in der logarithmischen Darstellung die Weite des quasistatischen Bereiches nicht erkannt werden, und durch die falsch festgelegten Fitgrenzen treten starke Fehler auf. Aus diesem Grund wurde die beschriebene Methode in der Reihenfolge: Bestimmung von E_{Pin} aus der Verschiebung der Äste der Hysteresekurve, Rekonstruktion der Masterkurve, Festlegen der Fitgrenzen und Fit an die theoretische Masterkurve für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verhältnisse zwischen den Probenparametern beibehalten.

Im Kapitel 4. 2. 2 wurde dargelegt, daß man den Wert der spontanen Polarisation kennen muß, um Verhältnisse zwischen b , w und x_0 ermitteln zu können. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß die spontane Polarisation aus dem Sättigungszweig der Hysteresekurven bestimmt werden kann. Die Abb. 4. 12 zeigt die auf diese Weise ermittelte Temperaturabhängigkeit von P_0 . Der Verlauf stimmt mit in der Literatur angegebenen Werten gut überein, man findet z.B.

$$P_0(T = 193 \text{ K}) = 0.12 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ und } P_0(T = 120 \text{ K}) = 0.19 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ /45/ .}$$

Es wurden die Temperaturabhängigkeiten von E_{Pin} , b/w und w/x_0 bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Hysteresekurvenschreiber durchgeführt. An die Probe wurde ein dreieckförmige Spannung mit einer Periodendauer von 200 s und einer maximalen Feldstärke von 1 kV/cm angelegt. Die Temperaturänderung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von ca. 0.05 K/min.

Die Pinningfeldstärke zeigt eine hysteresefreie Temperaturabhängigkeit, die in zwei Gebiete unterteilt werden kann (Abb. 4. 13). Oberhalb $T^* \approx 160 \text{ K}$ ist sie nur schwach temperatur-

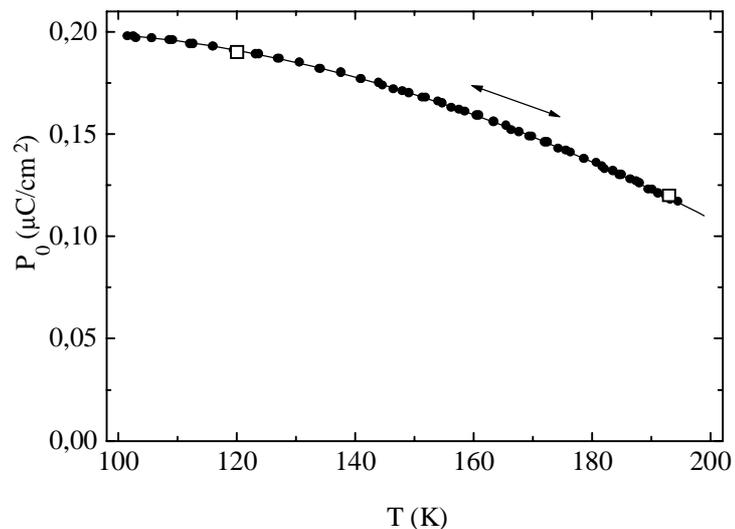


Abb. 4. 12 Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation (P_0 wurde aus dem Sättigungszweig der Hysteresekurven ermittelt, die Vierecke zeigen Werte aus der Literatur /45/)

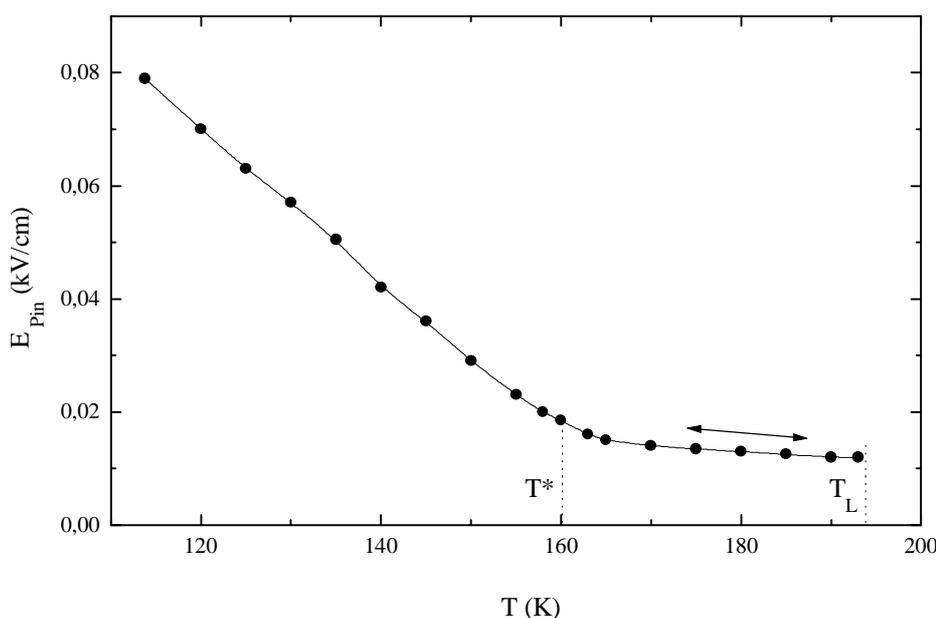


Abb. 4. 13 Temperaturabhängigkeit der Pinningfeldstärke

abhängig. E_{Pin} wächst von 0.012 kV/cm bei T_L auf 0.015 kV/cm bei T^* . Unterhalb T^* wächst E_{Pin} schnell und fast linear mit sinkender Temperatur und erreicht bei $T = 115$ K einen Wert von 0.08 kV/cm. Eine qualitativ gleiche Temperaturabhängigkeit der Pinningfeldstärke wurde bereits aus Untersuchungen der Umschaltzeit in $Rb_{2(1-x)}K_{2x}ZnCl_4$ -Kristallen ($x = 1.5 \times 10^{-4}$) berechnet /62/. Die absoluten Werte ($E_{Pin} = 0.25$ kV/cm bei T_L) waren jedoch deutlich größer als die hier gefundenen. Da die Pinningfeldstärke eng mit der Bewegung der Domänenwände verbunden ist, wird eine Diskussion des Temperaturverlaufs von E_{Pin} auf das Kapitel 4. 3, das die Dynamik des Umschaltverhaltens behandelt, verschoben.

Die Existenz einer Pinningkraft bedingt, daß außer der quasistatische Koerzitivfeldstärke auch die quasistatische remanente Polarisation $P_{R,qs}$ von null verschieden ist. Dieser Remanenz entspricht nach Gl. 4. 2 eine remanente Domänenwandposition $x_{R,qs}$. Die auf P_0 bzw. x_0 normierten Größen $P_{R,N}$ und $x_{R,N}$ sind nach Gl. 4. 2 gleich groß. Man erhält mit Hilfe von Gl. 4. 10

$$x_{R,N} = P_{R,N} = \frac{P_{R,qs}}{P_0} = \frac{x_{R,qs}}{x_0} = \frac{a_1}{P_0} \operatorname{arsinh}(a_2 E_{C,qs}). \quad (4. 33)$$

Die Abb. 4. 14 zeigt die nach dieser Gleichung bestimmte und die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der normierten Größen.

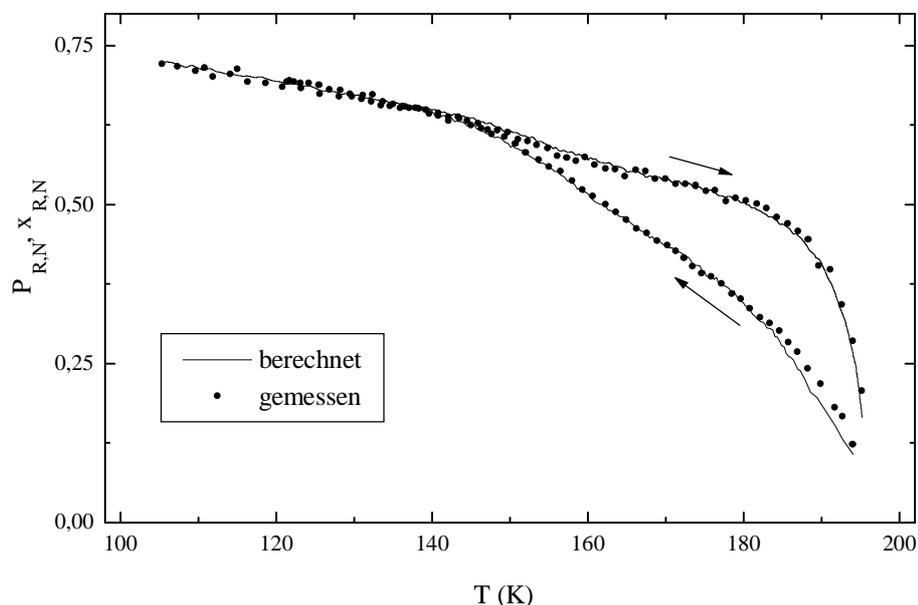


Abb. 4. 14 Temperaturabhängigkeit der normierten remanenten Polarisation bzw. Domänenwandposition

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten ist darauf zurückzuführen, daß die für die Berechnung notwendigen Koeffizienten a_1 und a_2 aus Fits an die experimentellen Daten selbst bestimmt wurden. Jedoch werden zwei Besonderheiten deutlich:

- Bei der verwendeten Meßfrequenz $f = 5$ MHz erstreckt sich der quasistatische Bereich des rücklaufenden Astes auch bei tiefen Temperaturen mindestens bis zur remanenten Polarisation, d.h. bis zu $E = 0$, da andernfalls der gemessene Wert aufgrund des dynamischen Verhaltens deutlich über dem berechneten liegen müßte.
- Die “Schwanenhalsform” der Hysteresekurven (siehe S. 17), die durch geringe Werte von $P_{R,N}$ und E_C gekennzeichnet ist, kann in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen /69, 87/ nur dicht unterhalb T_L gefunden werden.

Die Abb. 4. 15 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses b/w . Für die Diskussion des Temperaturverlaufs dieser Größe ist es notwendig, eine Fehlerbetrachtung durchzuführen. Aus Gl. 4. 30 ergibt sich der relative Fehler zu

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \frac{b}{w}}{\frac{b}{w}} &= \frac{w}{b} \left(\left| \frac{\partial(\frac{b}{w})}{\partial P_0} \right|_{P_0, b_1, b_2} \Delta P_0 + \left| \frac{\partial(\frac{b}{w})}{\partial b_1} \right|_{P_0, b_1, b_2} \Delta b_1 + \left| \frac{\partial(\frac{b}{w})}{\partial b_2} \right|_{P_0, b_1, b_2} \Delta b_2 \right) \\ &= -\frac{\ln(10)}{b_2} \left(\left(1 + \frac{b_2}{\ln(10)P_0} \right) \Delta P_0 + \Delta b_1 + (P_0 - b_1) \Delta b_2 \right). \end{aligned} \quad (4. 34)$$

Dieser Fehler kann nicht allein durch die relativen Fehler in der Bestimmung von P_0 , b_1 und b_2 ausgedrückt werden. Verwendet man z.B. die Fitgrößen und -unsicherheiten aus Tab. 4. 1 und nimmt den relativen Fehler $\Delta P_0 / P_0$ mit 1% an, so ergibt sich bereits ein relativer Fehler von 10%. Der erste Summand in Gl. 4. 34, der proportional zu ΔP_0 ist, ist ein systematischer Fehler.

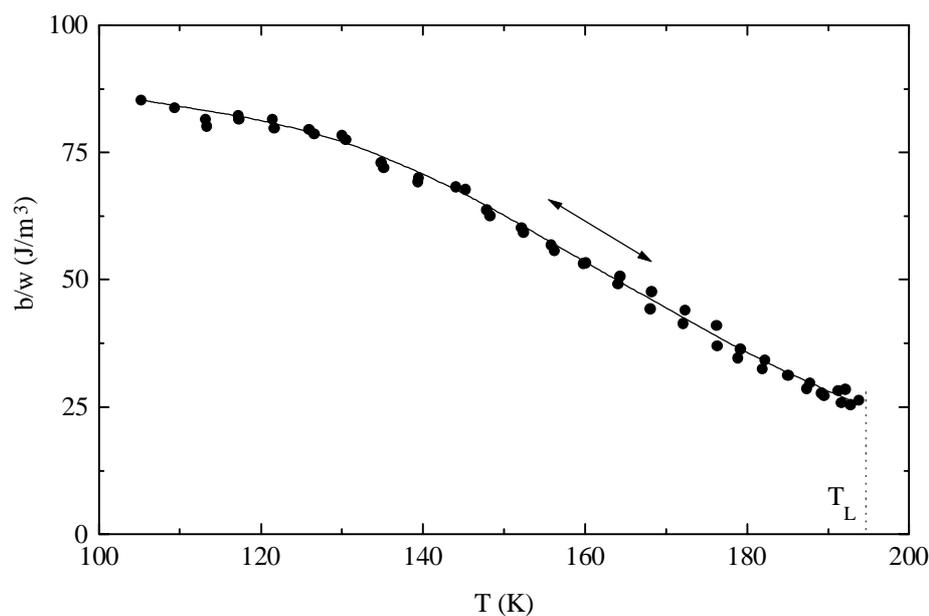


Abb. 4. 15 Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses b/w

Er beträgt hier 6% und ist für Heiz- und Kühlkurve annähernd gleich. Der Restfehler zwischen verschiedenen Werten bei gleicher Temperatur beträgt dann theoretisch $\pm 4\%$.

Experimentell beträgt der größte relative Unterschied zwischen zwei Punkten bei gleicher Temperatur 9.5% (für $T = 176$ K); er ist etwas größer als der erwartete nichtsystematische Fehler von 8%. Alle anderen Unterschiede liegen jedoch deutlich innerhalb dieses Fehlers. In diesem Sinne kann festgestellt werden, daß die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses b/w hysteresefrei ist. Da sowohl b als auch w thermodynamische Gleichgewichtsgrößen sind, sollte b/w auch theoretisch einen hysteresefreien Verlauf zeigen. Diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der angewandten Methode zur Bestimmung der Probenparameter.

Das Verhältnis b/w ist nur schwach temperaturabhängig, und im Gegensatz zur Pinningfeldstärke kann keine Anomalie bei T^* gefunden werden. Nach der LANDAU-Theorie sollte w in der Umgebung von T_L temperaturunabhängig sein und b proportional zum Quadrat der Amplitude des Ordnungsparameters r_0 anwachsen (vgl. Kapitel 2. 2. 2) /30/. Die Gl. 2. 19 gibt $r_0^2 \sim (T_i - T)$, somit sollte b/w linear von der Temperatur abhängen. Eine solche Abhängigkeit konnte jedoch nicht im gesamten untersuchten Temperaturbereich gefunden werden. Zudem liefert eine lineare Regression einen Wert für $T_i = 229$ K, der weit vom tatsächlichen $T_i = 303$ K entfernt liegt. Für diese Diskrepanz gibt es zumindest zwei Ursachen:

- Die Gl. 2. 19 gilt streng nur in der Nähe von T_i /30/. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von $P_0(\sim r_0^3)$ in der Nähe von T_L wurde bereits gefunden, daß der aus den experimentellen Daten rekonstruierte Verlauf von r_0 nicht mit dem theoretisch erwarteten übereinstimmt /54/.
- Im Rahmen anderer thermodynamischer Theorien ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Domänenwandbreite /88/. Die Wechselwirkung von Domänenwänden mit Defekten kann ebenfalls zu einer temperaturabhängigen Aufrauung der Domänenwand führen /48/.

Die in Abb. 4. 16 gezeigte Temperaturabhängigkeit der Grenzfeldstärke für das Verschmelzen der Domänenwände ähnelt derjenigen von b/w , da sie nach Gl. 4. 29 im wesentlichen der Quotient aus b/w und der schwächer temperaturabhängigen spontanen Polarisierung ist. Die Grenzfeldstärke steigt von ca. 0.3 kV/cm bei T_L auf etwa 0.65 kV/cm bei 110 K und liegt damit im gesamten untersuchten Temperaturbereich unterhalb der bei dieser Untersuchung verwendeten Maximalfeldstärke von 1 kV/cm. Für den relativen Fehler in der Berechnung dieser Größe ist der relative Fehler in der Berechnung von b/w von ca. 10% ausschlaggebend. Als zusätzliche Schwierigkeit kommt ein großer, schwer abzuschätzender Fehler bei der genauen Bestimmung von E_G aus Abweichungen von der Geraden $P = a_1 + a_2 \log(E)$ hinzu. Zum Beispiel kann man aus den Abbn. 4. 7 ($T = 189$ K) und 4. 10 ($T = 162$ K) die Grenzfeldstärke zu etwa 0.4 kV/cm bzw. 0.55 kV/cm abschätzen, denen aus Berechnungen nach Gl. 4. 29 Werte von 0.33 kV/cm

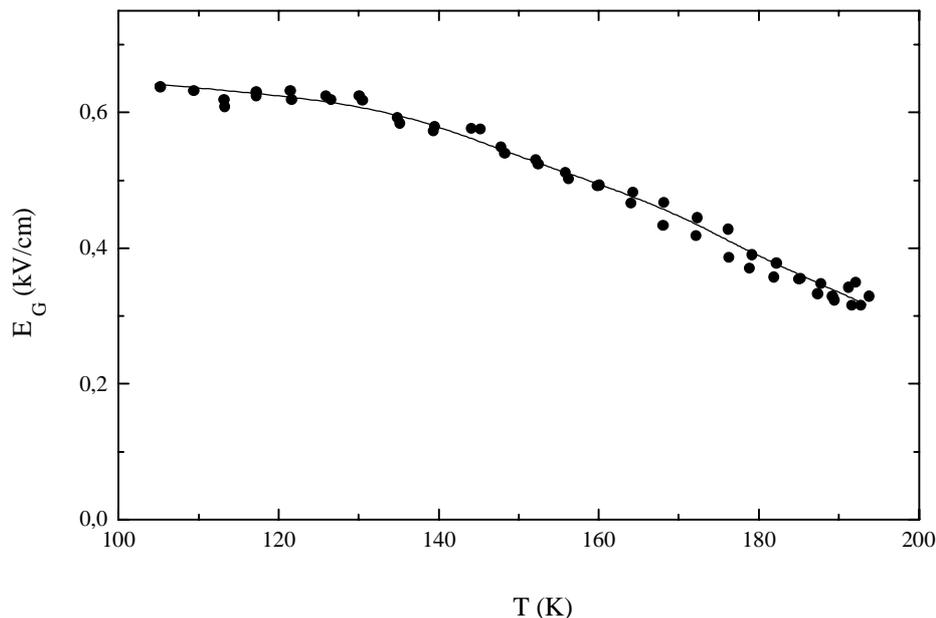


Abb. 4. 16 Temperaturabhängigkeit der mit Gl. 4. 29 berechneten Grenzfeldstärke für das Verschmelzen der Domänenwände

bzw. 0.48 kV/cm gegenüberstehen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich also eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten.

Äußerst interessant ist die Temperaturabhängigkeit der Solitonendichte $n_S := w/x_0$. Für diese Größe liegen Vergleichsdaten von Standardqualitätskristallen vor. Da sie durch den mittleren Domänenwandabstand mitbestimmt ist, können außerdem Aussagen über die Temperaturabhängigkeit von Domänenwandannihilation und -nukleation gewonnen werden.

Die Abb. 4. 17 zeigt, daß n_S beim Kühlen zunächst rasch und dann immer langsamer von etwa 0.23 bei T_L auf etwa 0.11 bei $T \approx 145$ K abfällt. Unterhalb dieser Temperatur bleibt n_S bis zur tiefsten Meßtemperatur konstant. Beim anschließenden Heizen bleibt die Solitonendichte zunächst bis etwa $T = 170$ K konstant. Oberhalb $T \approx 145$ K wird eine thermische Hysterese beobachtet, die mit zunehmender Temperatur immer stärker ausgeprägt ist. n_S beginnt oberhalb 170 K wieder zu steigen und erreicht dicht unterhalb T_L einen Wert von ca. 0.18. Der Anstieg von n_S setzt nicht sprunghaft ein, so daß eine exakte Temperatur des Anstiegsbeginns nicht angegeben werden kann.

Die beim Kühlen ablaufenden Prozesse wurden für Standardqualitätskristalle bereits dielektrisch und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß n_S während des Kühlens von etwa 0.3 bei T_L innerhalb von 2 K auf etwa 0.1 und innerhalb weiterer 10 K auf etwa 0.015 fällt /48/. Diese Abnahme von n_S wurde mit der Annihilation von Domänenwänden erklärt. Einerseits stimmen der Wert bei T_L und der qualitative Verlauf der Solitonendichte während des Kühlens mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten recht gut überein. Andererseits liegen die hier

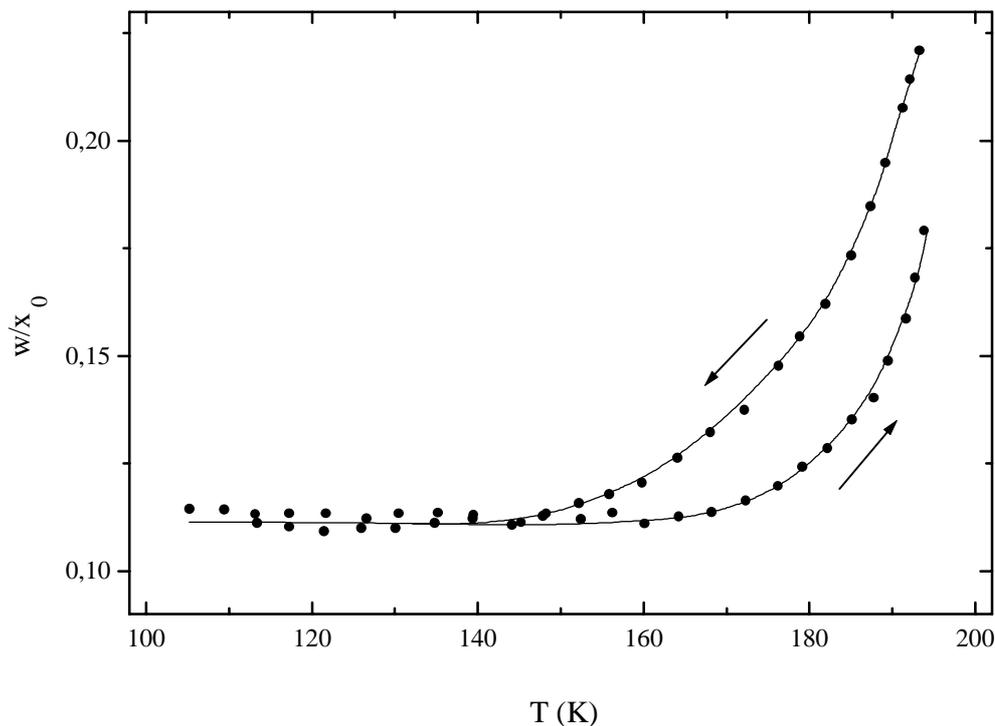


Abb. 4.17 Temperaturabhängigkeit der Solitonendichte $n_S := w/x_0$

gewonnenen Werte für tiefere Temperaturen deutlich höher. Das bedeutet, daß in diesem Bereich die Domänenwände der untersuchten hochreinen Kristalle deutlich breiter oder/und ihre Anzahl wesentlich größer ist.

Die Rauigkeit der Domänenwände aufgrund thermischer Fluktuation wurde für Standardqualitätskristalle zu etwa 1.8 abgeschätzt und liegt damit in einem Bereich, in dem ein Aufrauen der Wand zu einer Verringerung der Pinningenergie beitragen kann /48, 89/. Einerseits ist es möglich, daß in den vorliegenden Kristallen die Wände rauher und deshalb effektiv breiter sind. Andererseits zeigen Ergebnisse der theoretischen Forschung, daß Fluktuationen der Domänenwände zu einem von null verschiedenen Gleichgewichtswert der Domänenwanddichte führen können (siehe S. 54) /90, 91/. Daher ist es auch möglich, daß für hochreine Kristalle eine höhere Domänenwanddichte als für Standardqualitätskristalle zu erwarten ist.

Um den Prozeß der Domänenwandnukleation bzw. -annihilation näher zu untersuchen, wurde die Solitonendichte während des thermischen Zyklierens untersucht (Abb. 4. 18). Die Probe wurde bis zu einer Temperatur $T_I = 180$ K gekühlt und anschließend bis $T_{III} = 190$ K aufgeheizt. Von T_{III} wurde erneut bis zu einer Temperatur $T_{II} = 160$ K gekühlt und bis T_{III} aufgeheizt. Danach wurde die Probe bis zur tiefsten Temperatur $T = 115$ K gekühlt. Das anschließende Heizen wurde bei T_{III} unterbrochen, es folgte eine nochmalige Kühlung bis zur tiefsten Temperatur. Abschließend wurde die Probe bis in die IC-Phase aufgeheizt.

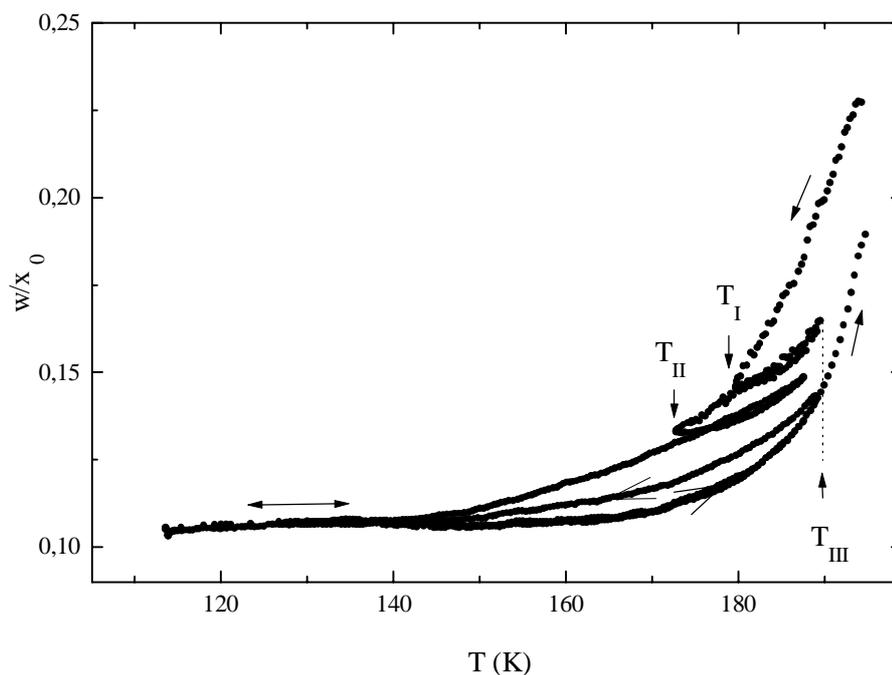


Abb. 4. 18 Abhängigkeit der Solitonendichte während des thermischen Zyklierens

Wird das Zyklieren durchgeführt, solange noch nicht die tiefste Temperatur erreicht wurde (Zyklen $T_I \rightarrow T_{III} \rightarrow T_I$ und $T_{II} \rightarrow T_{III} \rightarrow T_{II}$), zeigt die Solitonendichte keine oder nur eine sehr schwache Hysterese bei einem gleichzeitigen schwachen Anstieg mit der Temperatur (Abb. 4. 18). Vor und nach Durchlaufen des Zyklus hat n_s etwa denselben Wert, der zudem mit demjenigen der Kühlkurve ohne thermisches Zyklieren (Abb. 4. 17) übereinstimmt. Wird nach Durchlaufen eines Zyklus weiter gekühlt, so fällt n_s weiter ab. Unterhalb von $T \approx 145$ K bleibt die Solitonendichte konstant auf einem Wert von 0.105.

Beim anschließenden Heizen wird bis zu etwa $T = 140$ K keine thermische Hysterese beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur wird ein im Vergleich zum Kühlen qualitativ unterschiedliches Verhalten gefunden. Beim Zyklieren während des Kühlens tritt eine deutliche thermische Hysterese auf, die allerdings wesentlich schwächer als diejenige zwischen Heiz- und Kühlkurve ausgeprägt ist. Nach Durchfahren dieses Zyklus verhält sich die Probe unterhalb 145 K wie beim erstmaligen Kühlen, und beim anschließenden Heizen zeigt n_s denselben Temperaturverlauf wie beim ersten Heizen.

Bei der Interpretation dieser Beobachtungen wird davon ausgegangen, daß die Domänenwandbreite eindeutig von der Temperatur abhängt. Diese Annahme wird durch die Hysterese-freiheit von b/w (Abb. 4. 15) unterstützt. Der Verlauf der Solitonendichte entspricht dann dem mit der Funktion $w(T)$ gefalteten Verlauf der Domänenwanddicke $n_{DW} = x_0^{-1}$.

Die Kühlkurve in Abb. 4. 17 muß eine Gleichgewichtskurve für die Domänenwanddichte in dem Sinne sein, daß die tiefste jemals erreichte Temperatur den Wert von n_{DW} bestimmt. Dies wurde erstmals von UNRUH vermutet, der für die Dielektrizitätskonstante in Standardqualitätskristallen ($\sim n_{DW}$) ein ähnliches Verhalten wie hier das der Solitonendichte fand /57/. Der während der Zyklierens beobachtete Anstieg der Solitonendichte mit der Temperatur ist dann auf die Temperaturabhängigkeit der Wandbreite zurückzuführen. Dies wird durch die Tatsache untermauert, daß der Anstieg der Kurven in den beiden Zyklen während des Heizens etwa gleich groß ist, denn genau dieses Verhalten ist bei annähernd gleich großer Domänenwanddichte zu erwarten.

Unterhalb $T = 145$ K bleibt die Solitonendichte konstant. Es ist unwahrscheinlich, daß Domänenwanddichte und Wandbreite eine sich gegenseitig kompensierende, hysteresefreie Temperaturabhängigkeit aufweisen. Daher ist anzunehmen, daß in diesem Temperaturbereich sowohl n_{DW} als auch w einfrieren, d.h., konstant und temperaturunabhängig sind.

Die Situation während des Heizens ist anders: Die hier gefundene Hysterese während des thermischen Zyklierens zeigt, daß die Domänenwanddichte während des Heizens zunimmt. Der Kristall ist anscheinend bestrebt, wieder die Gleichgewichtskurve, d.h. die Kühlkurve, zu erreichen. Die dazu notwendige Nukleation von Wänden ist mit einer starken zeitlichen Relaxation und einer thermischen Hysterese verbunden.

Die Kühlkurve erscheint zumindest oberhalb etwa 160 K als eine echte Gleichgewichtskurve. Dabei wird der Gleichgewichtszustand "von oben" (die Domänenwanddichte ist größer als ihr Gleichgewichtswert) sehr schnell, "von unten" dagegen nur äußerst langsam erreicht. Bei Annäherung "von unten" wurde in experimentell zugänglicher Zeit kein auch nur annäherndes Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes gefunden.

Es ist nicht zu beantworten, ob der Verlauf der Solitonendichte unterhalb 145 K einen Gleichgewichtszustand darstellt. Vermutlich sind in diesem Temperaturbereich Domänenwandnukleation und -annihilation eingefroren, so daß auch ein hypothetischer Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht werden kann.

Aus dieser Interpretation ergeben sich unmittelbar zwei Fragen, die nur ansatzweise beantwortet werden können:

1. *Wodurch ist die Gleichgewichtskurve der Solitonendichte beim Kühlen bedingt, da ja die LANDAU-Theorie incommensurabler Phasenumwandlungen für die Lock-in Phase einen eindomänigen Zustand voraussagt?*

Eine mögliche Erklärung liefern hier Ergebnisse der theoretischen Forschung /90, 91/: Fluktuationen der Domänenwände führen zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen benachbarten Domänenwänden. Die Summierung von anziehender, rasch abklingender abstoßender Wechselwirkung und der Bildungsenergie der Domänenwände kann zu einer kontinuierlichen Lock-in Phasenumwandlung führen, so daß der Gleichgewichtswert der

Domänenwanddichte in der Lock-in Phase von null verschieden ist. Quantitative Berechnungen stehen jedoch noch aus.

Diese Erklärung steht nicht im Widerspruch zur guten Beschreibung der Hysteresekurven mit dem rein abstoßenden Potential (Gl. 2. 21), da die anziehende Wechselwirkung langreichweitig, aber schwach ist. Somit spielt sie nur in den Feldstärkebereichen eine bedeutende Rolle, in denen ohnehin schwer quantifizierbare Abweichungen z.B. durch eine Verteilung des Domänenwandabstandes (siehe S. 39) auftreten.

2. *Wieso wird die Gleichgewichtskurve "von oben" sehr schnell, "von unten" hingegen nur äußerst langsam erreicht?*

Die Ursache für dieses Phänomen muß in der Dynamik der Domänenwandannihilation bzw. Nukleation gesucht werden: Beim Kühlen müssen sich aus den noch vorhandenen Domänenwänden Stripple bilden und aus dem Kristall verschwinden. Dies geht anscheinend genügend schnell vor sich, obwohl während des Kühlens der Abstand zwischen den Domänenwänden ständig zu- und damit die Wahrscheinlichkeit der Stripplebildung abnimmt.

Beim Heizen müssen dagegen neue Wände gebildet werden. Dazu müssen Stripple nukleiert werden und diese nukleierten oder noch vorhandene Stripple durch den Kristall wachsen und wieder in Domänenwände zerfallen. Es ist denkbar, daß die Nukleationswahrscheinlichkeit für einen Stripple zu gering ist, um während des Heizens den Gleichgewichtswert der Domänenwanddichte zu erreichen. Dem widerspricht jedoch sowohl, daß die Umwandlung aus der Lock-in die IC-Phase sehr schnell vonstatten geht, d.h. in relativ kurzer Zeit sehr viele Stripple gebildet werden /55/, als auch, daß auch bei Temperaturen weit unterhalb T_L noch viele Stripple an den Kristall-Rändern gefunden wurden /70/. Es ist wahrscheinlicher, daß das Wachstum eines Stripplens durch den Kristall hindurch stark behindert wird, wie folgende einfache energetische Betrachtung skizziert:

Die Breite b_{St} eines Stripplens liegt in der Größenordnung von 1 μm , typische Probenausdehnungen senkrecht dazu dagegen bei einigen Millimetern. Trägt daher das Gleiten eines Stripplens wesentlich zur Polarisationsumkehr bei, so muß beim Wachsen seine Länge l_{St} deutlich größer als seine Breite werden. Es wird weiterhin angenommen, daß sich die Energie in der Stripplenspitze bei einer kleinen Verschiebung Δl_{St} des Stripplens in den Kristall hinein nicht ändert. Dann kann die Energiebilanz dieser Verschiebung über das Ersetzen eines homogen polarisierten Bereiches durch einen gleich großen Bereich mit drei Paaren von Domänenwänden (in Abb. 4. 19 a schraffiert gezeichnet) bestimmt werden. Die Energiebilanz der Bewegung setzt sich aus der Bildungsenergie der sechs Domänenwände W_B , der abstoßenden Wechselwirkung W_{DW} zwischen den Wänden und dem Gewinn W_{el} an elektrischer Energie gegenüber einem homogen polarisierten Bereich zusammen. Alle drei Beiträge sind proportional zu Δl_{St} und hängen nicht von der Stripplenslänge ab. Dann ist auch

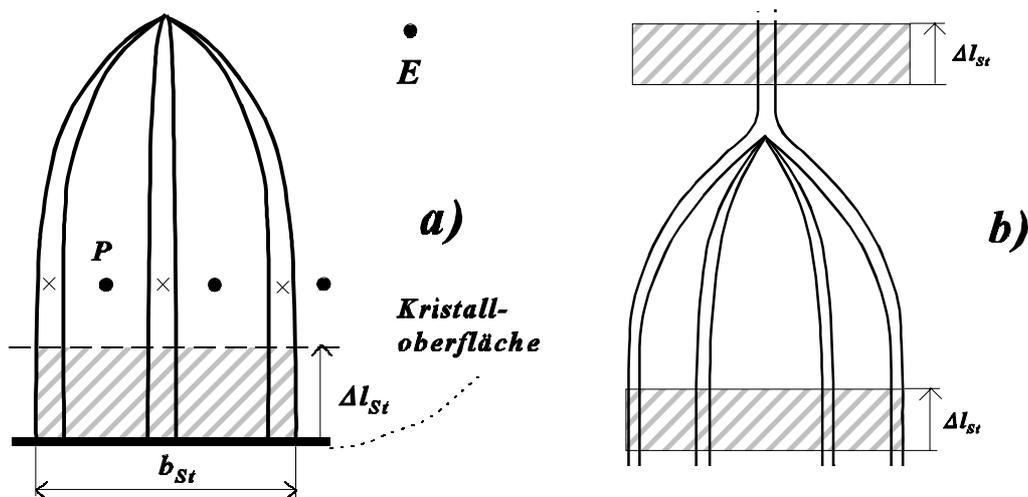


Abb. 4.19 a) Schematische Darstellung der Gleitbewegung eines Stripplens
 b) Herausdrücken eines Stripplens aus dem Kristall durch benachbarte Domänenwände

der Energiegewinn bei einer Verschiebung des Stripplens unabhängig von l_{St} , und somit wird unter der oben angegebenen Voraussetzung $l_{St} \gg b_{St}$ der Strippel entweder vollkommen aus dem Kristall gedrängt, oder er wächst bis zum gegenüberliegenden Kristallrand.

Während des IC - Lock-in-Phasenübergangs kompensiert der Energiegewinn durch die Bildungsenergie der Domänenwände (hier besser der Discommensurationen) die anderen Beiträge, und der Strippel kann auch ohne äußeres Feld durch den Kristall hindurch wachsen. In der Lock-in Phase sind dagegen W_B und W_{DW} immer positiv, so daß ein Energiegewinn beim Stripplwachstum nur über die elektrische Energie möglich ist. Dann kann der Strippel nur in eine Domäne mit zum Feld antiparalleler Richtung hineinwachsen. In diesem Fall werden sich die benachbarten Domänenwände dem Strippel nähern und ihn einschließen (Abb. 4.19b). Analog zum weiter oben betrachteten Fall kann man den Energiegewinn bei einer Verschiebung um Δl_{St} aus dem Ersetzen eines Bereiches mit acht Domänenwänden (untere schraffierte Fläche in Abb. 4.19b) durch einen gleich großen Bereich mit nur zwei Domänenwänden (obere schraffierte Fläche in Abb. 4.19b) ableiten. Es ist offensichtlich, daß letztere Struktur energetisch günstiger ist, und auf diese Weise wird ein Wachsen des Stripplens verhindert und der Strippel theoretisch wieder aus dem Kristall gedrückt.

Mit dieser energetischen Betrachtung kann die Behinderung des Stripplwachstums durch die umgebenden Wände für das nur langsame Erreichen des Gleichgewichtswertes der Domänenwanddichte während des Heizens verantwortlich gemacht werden.

Zum Abschluß des Kapitels 4. 2 soll das Potential selbst betrachtet werden. In Abb. 4. 20 ist das auf den Wert $G(x_G)$ (Gl. 4. 4) normierte Potential G' der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden für verschiedene Temperaturen zwischen den jeweiligen Werten $-x_G$ und $+x_G$ dargestellt.

Mit sinkender Temperatur wird der "Potentialboden" immer flacher, während der Anstieg in der Nähe von x_G zunehmend steiler wird. Die Form ähnelt also

immer stärker einem Kastenpotential mit unendlich steilem Anstieg bei $x = \pm x_G$ und flachem Boden $G' \approx 0$ in der Nähe von $\Delta x/x_0 = 0$. Dies ist eine weitere Ursache dafür, daß rein quasistatische Hysteresekurven nur bei Temperaturen größer ca. 175 K beobachtet werden können: Die kritische Geschwindigkeit für einen Übergang vom quasistatischen zum dynamischen Verhalten ist proportional zu $\frac{\partial P}{\partial E}$ (Gl. 4. 27) und steigt deshalb mit flacher werdendem Potentialboden stark an.

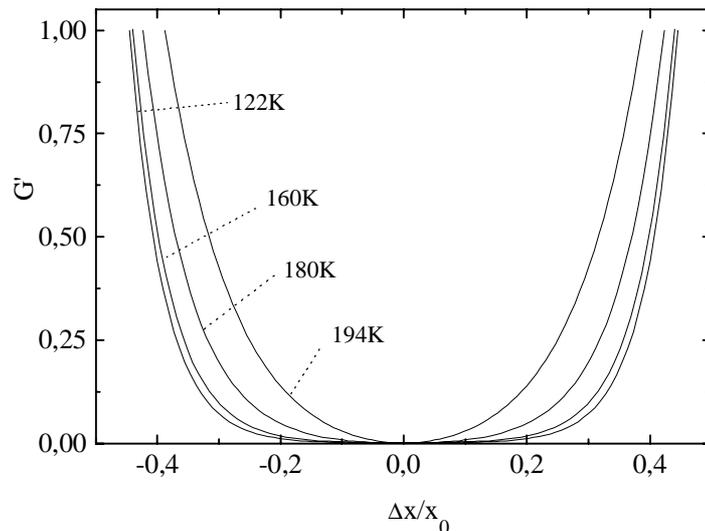


Abb. 4. 20 Normiertes Potential bei verschiedenen Temperaturen während des Kühlens

4.3 Umschaltdynamik

4.3.1 Bedeutung der Feldstärkeanstiegsgeschwindigkeit

Im Kapitel 4.2 wurde bereits gezeigt, daß die Form der Hysteresekurven im dynamischen Gebiet von den Parametern des Anregungssignals abhängt. So können z.B. die charakteristischen Größen für eine sinusförmige Anregung als Funktion der Frequenz f oder der Amplitude E_{max} dargestellt werden. Durch diese Abhängigkeit verkomplizieren sich die experimentellen und theoretischen Untersuchungen.

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß für einen bestimmten Typ von Modellgleichungen, zu dem auch die Bewegungsgleichung für eine Domänenwand (Gl. 4.7) gehört, die Form der Hysteresekurven im wesentlichen durch die Anstiegsgeschwindigkeit dE/dt des elektrischen Feldes bestimmt ist.

Es wird angenommen, daß das dielektrische Umschaltverhalten durch eine autonome Differentialgleichung n -ter Ordnung

$$P^{(n)} = F(P^{(n-1)}, P^{(n-2)}, \dots, P^{(0)}, E) \quad \text{mit} \quad P^{(i)} = \frac{d^i P}{dt^i} \quad (4.35)$$

beschrieben werden kann. Weiterhin wird angenommen, daß diese Differentialgleichung für die gegebenen Anfangsbedingungen und einen bekannten Verlauf der Feldstärke $E(t)$ eindeutige Lösungen $P(t)$ besitzt.

Es werden zwei verschiedene Feldstärkeverläufe $E_1(t)$ und $E_2(t)$ und die zugehörigen Lösungen $P_1(t)$ und $P_2(t)$ betrachtet. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit soll gelten, daß das Maximum und Minimum von E_1 größer bzw. kleiner sind als die entsprechenden Größen von E_2 .

Da in der Gl. 4.35 die Zeit nicht explizit auftritt, läßt eine Transformation $t \rightarrow t'$ mit $t = t' + t_0$ die Lösungen $P(E)$ unverändert. Daher kann t_0 so gewählt werden, daß bei Ausführung dieser Transformation zu einem gewissen Zeitpunkt t_1 gilt: $E_1(t_1) = E_2(t_1)$ (Abb. 4.21). Solange nach Ausführung dieser Transformation die Anstiegsgeschwindigkeit dE/dt für die Verläufe von E_1 und E_2 gleich bleibt, gilt in diesem Zeitintervall $E_1(t) = E_2(t)$. Damit werden die Differentialgleichungen 4.35 für P_1 und P_2 identisch.

Jetzt wird weiterhin vorausgesetzt, daß in einem beliebig kleinen Intervall $(t_1, t_1 + \delta)$ die Beziehung $P_1(t) = P_2(t)$ gilt und diese Funktionen in eine Potenzreihe nach der Zeit

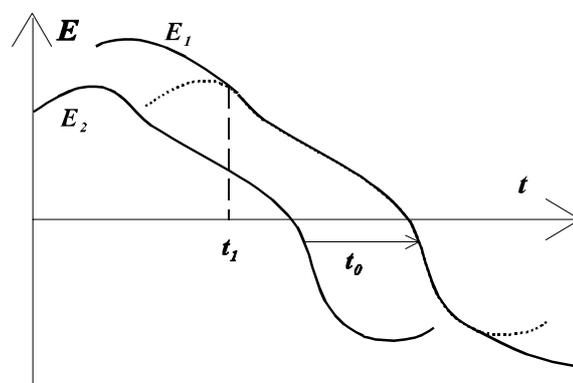


Abb. 4.21 Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Feldstärken E_1 und E_2

entwickelbar sind. Dann sind die Anfangsbedingungen für die beiden Differentialgleichungen gleich: $P_1^{(0)}(t_1) = P_2^{(0)}(t_1)$, $P_1^{(1)}(t_1) = P_2^{(1)}(t_1)$ usw. In diesem Fall stimmen auch die Lösungen $P_1(t) = P_2(t)$ miteinander überein, und somit gilt in diesem Zeitintervall bzw. im Feldstärkebereich gleicher Anstiegsgeschwindigkeit der Feldstärke auch $P_1(E_1) = P_2(E_2)$. Der Verlauf der Hysteresekurven ist in diesem Bereich identisch.

Experimentell kann eine gleiche Anstiegsgeschwindigkeit des Feldes durch Dreiecksspannungen, für die $E_{max} * f = const.$ gilt, realisiert werden. Verhalten sich die zugehörigen Hysteresekurven in einem Teil dieses Feldstärkebereichs noch quasistatisch, so sind auch gleiche Anfangsbedingungen realisiert.

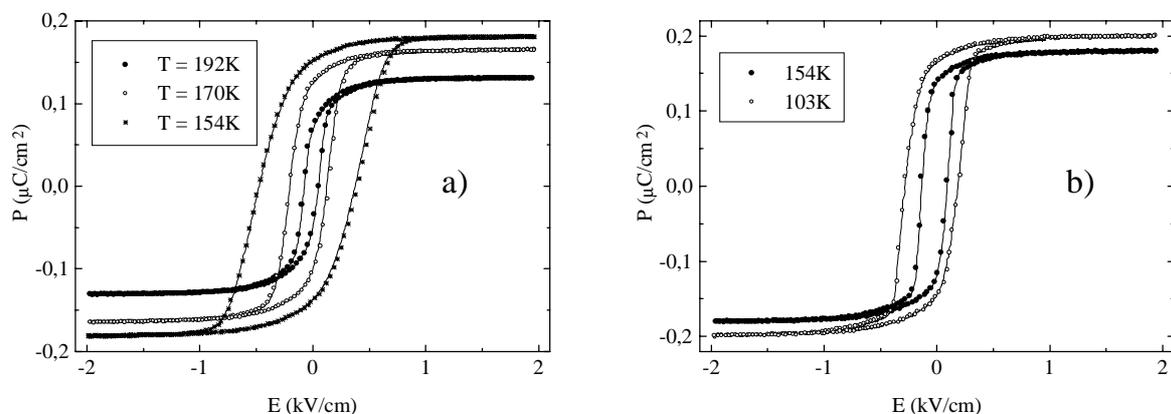


Abb. 4. 22 Hysteresekurven bei gleicher Anstiegsgeschwindigkeit des elektrischen Feldes

- a) $E_{max} = 2 \text{ kV/cm}$, $f = 50 \text{ Hz}$ (Punkte) bzw. $E_{max} = 1 \text{ kV/cm}$, $f = 100 \text{ Hz}$ (durchgezogen)
 b) $E_{max} = 2 \text{ kV/cm}$, $f = 0.5 \text{ Hz}$ (Punkte) bzw. $E_{max} = 1 \text{ kV/cm}$, $f = 1 \text{ Hz}$ (durchgezogen)

In Abb. 4. 22 sind Beispiele für unter diesen Bedingungen gemessene Hysteresekurven gezeigt: Offensichtlich werden bei gleicher Anstiegsgeschwindigkeit keine Unterschiede mehr gefunden.

Die Bedeutung der Anstiegsgeschwindigkeit für das Umschaltverhalten ist somit geklärt. Dennoch spielen die Anfangsbedingungen eine wichtige Rolle. Die Abb. 4. 24 zeigt, daß bei ungleichen Anfangsbedingungen keine Übereinstimmung der Hysteresekurven mehr beobachtet werden kann. Hier erreicht nur noch die Hysteresekurve mit der größeren maximalen Feldstärke den quasistatischen Bereich, wohingegen die Kurve mit der kleineren maximalen

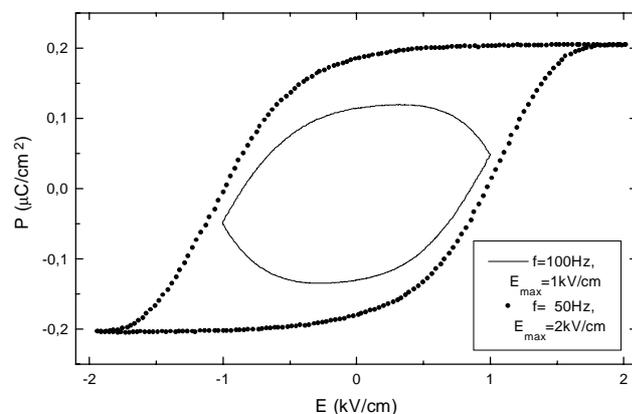


Abb. 4. 23 Hysteresekurven für gleiche Feldanstiegsgeschwindigkeit, aber verschiedene Anfangsbedingungen ($T = 103 \text{ K}$)

Feldstärke stark entartet ist¹⁰.

Wegen der Unabhängigkeit der Form der Hysteresekurven von der Anstiegsgeschwindigkeit des Feldes ist es hinreichend, Zusammenhänge zwischen charakteristischen Größen und *einem* Anregungsparameter zu untersuchen. Abhängigkeiten von anderen Anregungsparametern können daraus abgeleitet werden.

Für den wichtigen Fall der sinusförmigen Anregung ist durch $E_{max} * f = \text{const.}$ keine Konstanz der Anstiegsgeschwindigkeit gewährleistet. Diese Bedingung ist aber eine gute Näherung, wenn der dynamische Bereich der Hysteresekurve vollständig im Bereich kleiner Feldstärken liegt. Da sich die Frequenz experimentell einfacher und in einem größeren Bereich als die maximale Feldstärke variieren läßt, werden im folgenden frequenzabhängige Untersuchungen betrachtet .

4.3.2 Rekonstruktion der Viskositätsfunktion

Betrachtet man die Bewegungsgleichung für eine Domänenwand (Gl. 4. 7), erscheint es theoretisch möglich, aus experimentellen Stromdichte-Feldstärke- und Polarisations-Feldstärke-Kurven die Viskositätsfunktion $F_{Vis}(j)$ zu rekonstruieren: Gewinnt man aus quasistatischen Hysteresekurven die Probenparameter b/w , w/x_0 und P_0 , kann man nach Gl. 4. 5 auch für dynamische Hysteresekurven zu jedem Zeitpunkt aus Polarisation und Feldstärke die resultierende Kraft berechnen. Stellt man dann die Stromdichte als Funktion der resultierenden Kraft dar, entspricht dies der inversen Viskositätsfunktion in der Polarisationsformulierung.

Die Abb. 4. 24 zeigt eine auf diese Weise rekonstruierte Kurve. Die resultierende Kraft ist auf die spontane Polarisation normiert und entspricht damit einer "wirksamen" Feldstärke. Wie nach den Ergebnissen des Kapitels 4. 2 zu erwarten, verschwindet im Bereich zwischen $+E_{Pin}$ und $-E_{Pin}$ die Stromdichte nahezu vollständig. Für größere wirksame Feldstärken nimmt j dagegen stark zu. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und resultierender Kraft ist

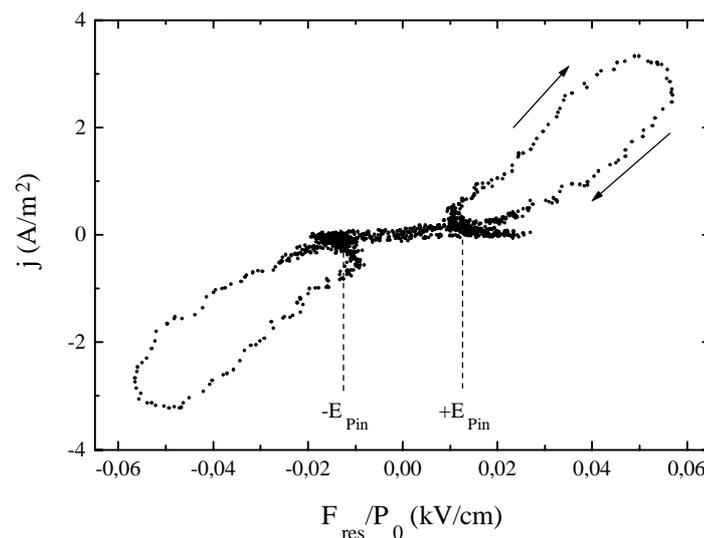


Abb. 4. 24 Rekonstruierte Stromdichte-Kraft-Kurve ($f = 100$ Hz, $E_{max} = 0.5$ kV/cm, $T = 188$ K)

¹⁰ Hysteresekurven werden als entartet bezeichnet, wenn der Sättigungszweig der Hysteresekurve nicht mehr erreicht wird.

allerdings nicht eindeutig. Ursache dieser Nichteindeutigkeit ist zum einen die hohe Empfindlichkeit dieser Rekonstruktionsmethode gegenüber Meß- und Fitfehlern. Zum anderen liegt die Hauptursache in einer Verteilung des Domänenwandabstandes, wie anhand folgender Simulationen gezeigt werden konnte:

Zunächst wurden die Probenparameter b/w , w/x_0 , P_0 und E_{Pin} aus quasistatischen Hysteresekurven gewonnen. Aus diesen Daten wurden mit Gl. 4. 7 Hysteresekurven und die zugehörigen Stromdichte-Feldstärke-Kurven berechnet, wobei der bereits von UNRUH und LEVSTIK /62/ verwendete Ansatz für die Viskositätsfunktion verwendet wurde (vgl. Kap. 2. 2. 5, β ...Viskositätskoeffizient):

$$v_{DW} = \begin{cases} 0 & F \leq F_{Pin} \\ \frac{1}{\beta}(F - F_{Pin}) & F > F_{Pin} \end{cases} \quad (4. 36)$$

Die für die Berechnung der Hysteresekurven notwendige Lösung der Differentialgleichung in ihrer Positionsformulierung erfolgte numerisch mit einem RUNGE-KUTTA-Verfahren (siehe Anhang). Der einzige unbekannte Probenparameter, der Viskositätskoeffizient, wurde an die für die Rekonstruktion in Abb. 4. 24 genutzte experimentelle Hysteresekurve angepaßt (vgl. Kapitel 4. 3. 4). Experimentell ist nur die Stromdichte, aber nicht die Domänenwandgeschwindigkeit zugänglich. Daher erhält man aus der Anpassung ähnlich wie für die Probenparameter b und w einen auf den Domänenwandabstand normierten Viskositätskoeffizienten $\beta_{eff} x_0$ (vgl. Transformation Gl. 4. 8 und S. 30). Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wird im weiteren jedoch auf die explizite Bezeichnung "normiert" verzichtet.

Bei der folgenden Berechnung der Hysteresekurven und der zugehörigen Stromdichte-Feldstärke-Kurven wurde im ersten Fall

keine Verteilung des Domänenwandabstandes berücksichtigt und im zweiten Fall wurde eine GAUß-Verteilung von x_0^{-1} gemäß Kapitel 4. 1. 2 mit $\sigma = 0.28$ angenommen. Mit diesen Kurven wurde die Rekonstruktion der Viskositätsfunktion durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 4. 25 dargestellt. Weist x_0 keine Verteilung auf, gelingt die Rekonstruktion der Viskositätsfunktion perfekt. Dagegen kann

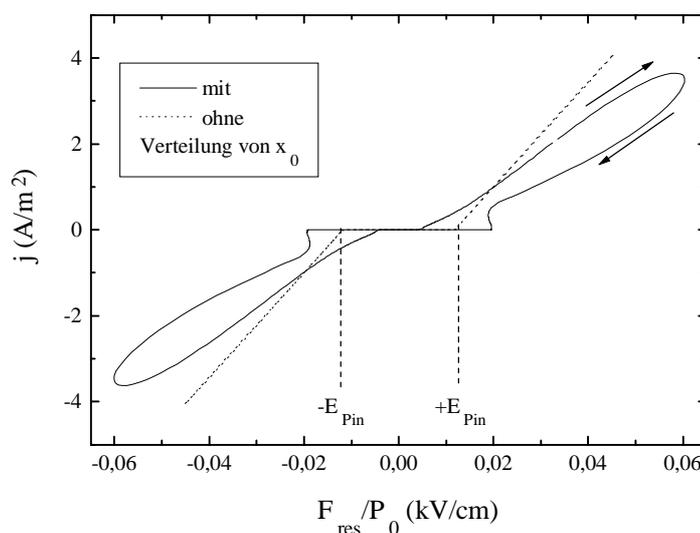


Abb. 4. 25 Simulierte Rekonstruktion der Viskositätsfunktion mit und ohne Berücksichtigung einer Verteilung von x_0

bei Berücksichtigung einer Verteilung die Viskositätsfunktion nicht rekonstruiert werden; es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen j und F_{res} zu sehen. Die in diesem Fall erhaltene Kurve stimmt qualitativ mit der aus den experimentellen Daten rekonstruierten überein. Als Ursache für die Nichteindeutigkeit des Zusammenhangs zwischen resultierender Kraft und Stromdichte ist also die Existenz einer Verteilung des Domänenwandabstandes anzusehen. Für eine korrekte Rekonstruktion wäre es notwendig, die Berechnung der resultierenden Kraft für jede Wand *einzel*n und mit einem individuellen Wert für x_{0i} anstelle des Mittelwertes \bar{x}_0 durchzuführen. Dies ist jedoch ohne exakte Kenntnis der tatsächlich im Kristall vorliegenden Verteilung von x_0 nicht möglich. Daher ist auch eine Rekonstruktion der Viskositätsfunktion nach der vorgeschlagenen Methode nicht möglich.

Die qualitative Übereinstimmung der rekonstruierten Viskositätsfunktionen, die aus experimentellen Daten und den mit einer Verteilung von x_0 berechneten Daten gewonnen wurden, zeigt, daß im Kristall eine Verteilung eines Probenparameters vorliegt. Wie im Kapitel 4. 1. 2 bereits dargelegt, können nur der Domänenwandabstand und die Viskositätsfunktion eine Verteilung aufweisen. Jedoch war im Rahmen dieser Arbeit experimentell nicht nachzuweisen, welche Größen eine Verteilung aufweisen und wie diese aussieht. Es wird auch im weiteren eine GAUß-Verteilung der Domänenwanddichte x_0^{-1} angenommen, die den Einfluß einer Verteilung auf das Umschaltverhalten demonstrieren soll.

Die gute Übereinstimmung der rekonstruierten Viskositätsfunktionen zeigt, daß der in Gl. 4. 36 verwendete Ansatz für den Zusammenhang zwischen Domänenwandgeschwindigkeit und Reibungskraft gut zur Beschreibung des dynamischen Umschaltverhalten geeignet ist. Deshalb wird dieser Ansatz in den folgenden Kapiteln weiter verwendet.

4. 3. 3 Modellierung dynamischer Hysteresekurven

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Modell für die Dynamik des Umschaltverhaltens wird jetzt mit experimentellen Daten bei zwei ausgewählten Temperaturen verglichen. Wesentlich sind hierbei die richtige Wiedergabe sowohl der Form der Hysteresekurven als auch der Frequenzabhängigkeit ihrer charakteristischen Parameter. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel dargelegt, kann die aus den Gln. 4. 6 und 4. 36 entstehende Differentialgleichung nur in Spezialfällen analytisch gelöst werden. Für den sinus- oder dreieckförmigen Feldstärkeverlauf ist diese Gleichung nur numerisch integrierbar. Dazu wird wiederum das im Anhang beschriebene RUNGE-KUTTA-Verfahren verwendet.

Mit Hilfe dieser Modellierung können die sich aus dem Modell ergebenden Abhängigkeiten, z.B. P_R und E_C als Funktion der Frequenz, exakt berechnet werden. Von Nachteil ist jedoch, daß diese Abhängigkeiten nur in Form numerischer Daten vorliegen, analytische Ausdrücke können nicht erhalten werden. Daher ist es nützlich, in einem zweiten Modell die Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden durch ein Kastenpotential anzunähern. Damit läßt sich die

Lösung der Modellgleichung analytisch berechnen, und man erhält eine qualitative Beschreibung des dynamischen Umschaltverhaltens. Dieses zweite Modell wird nun im folgenden vorgestellt:

Nach den Ergebnissen des Kapitels 4. 2. 4 kann insbesondere bei tiefen Temperaturen die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden durch ein Kastenpotential (Abb. 4. 26) angenähert werden. Dieses Modell ist dem inhomogenen Fall der KOLMOGOROV-AVRAMI-Theorie ähnlich (vgl. Kap. 2. 1. 4), jedoch unterscheidet es sich u.a. dadurch, daß sich die Domänenwände unabhängig voneinander in einem

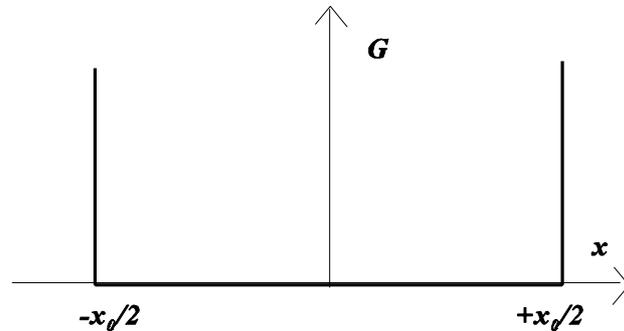


Abb. 4. 26 Kastenpotential-Näherung für die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden

Potential bewegen und nicht nukleiert werden oder miteinander verschmelzen können.

Bei der Berechnung der Frequenzabhängigkeit der charakteristischen Größen müssen zwei Fälle unterschieden werden:

Fall 1 Nichtentartete Hysteresekurven

In diesem Fall erreicht die Domänenwand während des Durchlaufens der Hysteresekurve irgendwann die Position $x = x_0/2$ und bleibt bis zum nächsten Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes auf dieser Position. Deshalb sollte die remanente Polarisation frequenzunabhängig und gleich der spontanen Polarisation sein.

Zur Ableitung der Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke wird angenommen, daß das Umschalten bei im Vergleich zur maximalen Feldstärke E_{max} kleinen elektrischen Feldern stattfindet. Dann kann der zeitliche Verlauf eines sinusförmigen Feldes in der Nähe des Nulldurchgangs durch

$$E = 2\pi f E_{max} t \quad (4. 37)$$

beschrieben werden. Wird nach einem Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes die Pinningfeldstärke überschritten, beginnt die Wand sich zu bewegen. Die Koerzitivfeldstärke ist durch $P = 0$ und damit $x = 0$ gekennzeichnet. Die Wand legt also bis zum Erreichen von E_C die Strecke $x_C = x_0/2$ zurück:

$$x_C = \frac{x_0}{2} = \int_0^{t_c} \frac{dx}{dt} dt = \int_{t_0(E_{Pin})}^{t_c(E_C)} \frac{P_0}{\beta} (E - E_{Pin}) dt$$

$$= \int_{E_{Pin}}^{E_C} \frac{P_0(E - E_{Pin})}{2\pi\beta f E_{max}} dE = \frac{P_0}{4\pi\beta f E_{max}} (E_C^2 - E_{Pin}^2 - 2E_C E_{Pin} + 2E_{Pin}^2), \quad (4.38)$$

und man erhält für die Koerzitivfeldstärke den Ausdruck

$$E_C = E_{Pin} + \sqrt{\frac{2\pi\beta x_0 E_{max}}{P_0} f}. \quad (4.39)$$

Für $f \rightarrow 0$ ergibt sich das bereits diskutierte quasistatische Verhalten $E_C = E_{Pin}$. Dagegen ist für sehr kleine Werte für E_{Pin} oder sehr hohe Frequenzen die Koerzitivfeldstärke proportional zur Wurzel der Frequenz, d.h., in einer logarithmischen Darstellung ergibt sich eine Gerade mit dem Anstieg 0.5 in der Form

$$\log(E_C) = 0.5 \log\left(\frac{4\beta x_0 E_{max}}{P_0}\right) + 0.5 \log(f) \quad (4.40)$$

Fall 2 Entartete Hysteresekurven

Bei sehr hohen Frequenzen wird die Anstiegsgeschwindigkeit der Feldstärke so groß, daß keine Sättigung der Hysteresekurve mehr erreicht wird (vgl. Abb. 4. 24). Die resultierende Kraft auf die Domänenwand ist dann allein durch die treibende elektrische Kraft gegeben. Unter Vernachlässigung der Pinningfeldstärke erhält man:

$$\beta \frac{dx}{dt} = P_0 E_{max} \sin \omega t \quad \Rightarrow \quad x = -\frac{1}{\omega} \frac{P_0 E_{max}}{\beta} \cos \omega t + C. \quad (4.41)$$

Die noch vorhandene, aber geringe abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden bewirkt, daß nach praktisch endlich vielen Einschwingperioden ein symmetrischer Zustand erreicht wird. Daher kann die Integrationskonstante C gleich null gesetzt und aus Gl. 4. 41 können P_R und E_C abgeleitet werden:

$$P_R = P(E=0) = P(t=0) = \frac{2P_0^2 E_{max}}{\beta x_0} \omega^{-1}, \quad E_C = E(x=0) = E_{max} \quad (4.42)$$

Dieses Verhalten entspricht einer dielektrischen Dispersion vom DEBYE-Typ oberhalb der Relaxationsfrequenz .

Das Kastenpotentialmodell sagt also eine Teilung der Frequenzabhängigkeit in drei Gebiete voraus:

Gebiet I Übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnissen des Kapitels 4. 2 bleiben -ausgehend von der niedrigsten Meßfrequenz- E_C und P_R mit steigender Frequenz konstant.

Gebiet II Die Koerzitivfeldstärke beginnt zu steigen, bis die maximale Anregungsfeldstärke E_{max} erreicht wird. Außerhalb des Übergangsbereiches zwischen den Gebieten I und II gilt

$$\log(E_C) = A_1 + 0.5 \log(f) \quad . \quad (4.43)$$

Die remanente Polarisation ist in diesem Gebiet gleich der spontanen Polarisation P_0 .

Gebiet III Nach Erreichen der maximalen Feldstärke bleibt die Koerzitivfeldstärke mit steigender Frequenz konstant auf diesem Wert. Die remanente Polarisation fällt proportional zum Reziproken der Frequenz:

$$\log(P_R) = \log\left(\frac{P_0^2 E_{max}}{\pi \beta x_0}\right) - \log(f) \quad . \quad (4.44)$$

In diesem Gebiet sind E_C und P_R formale Parameter, da die Hysteresekurven entartet sind.

Im folgenden werden die numerischen Berechnungen und das Kastenpotentialmodell mit experimentellen Daten verglichen. Die Abb. 4. 27 zeigt dynamische Hysteresekurven, die für verschiedene Frequenzen bei $T = 188$ K aufgenommen wurden. Die ebenfalls eingezeichneten zugehörigen numerischen Simulationen wurden in folgender Weise durchgeführt: Aus einer quasistatischen Hysteresekurve wurden die Probenparameter E_{Pin} , w/x_0 , b/w und P_0 bestimmt. Zur Bestimmung der übrigen Probenparameter wurden Fits an eine experimentelle Hysteresekurve durchgeführt, die am Beispiel des Verteilungsparameters σ erläutert werden: Zunächst wurden mit den drei Ausgangswerten $(1+r)\sigma$, $(1-r)\sigma$ und σ ($0 < r < 1$) drei Hysteresekurven berechnet. Für alle drei Hysteresekurven wurden die Beträge der Differenzen zwischen experimentellem und berechnetem Wert der Polarisation für die gesamte Kurve aufsummiert. Diese drei Abweichungen sind durch ein eindeutig bestimmtes Polynom zweiten Grades als Funktion der Ausgangswerte darstellbar. Dieses Polynom wurde berechnet und die Stelle des Minimums dieses Polynoms als neuer Ausgangswert für σ eingesetzt. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt, wobei der Wert r jedesmal halbiert wurde.

Mit diesem Algorithmus wurden die beiden Probenparameter βx_0 und σ abwechselnd so lange an die bei $f = 2$ kHz aufgenommene Hysteresekurve gefittet, bis die Änderungen dieser Parameter jeweils kleiner als 0.5 % waren. Die sich einstellenden Werte waren $\beta x_0 = 0.00185$ kg/ms und $\sigma = 0.292$. Mit diesem Parametersatz wurden anschließend alle anderen Kurven berechnet.

Die experimentellen Hysteresekurven werden durch die numerischen Berechnungen sehr gut wiedergegeben. Lediglich bei Frequenzen, die etwas größer als die Grenzfrequenz des quasistatischen Gebietes sind (hier die bei $f = 20$ Hz aufgenommenen Kurve), werden Abweichungen kurz vor Erreichen des Sättigungszweiges sichtbar. Auf mögliche Ursachen soll später eingegangen werden (siehe S. 72).

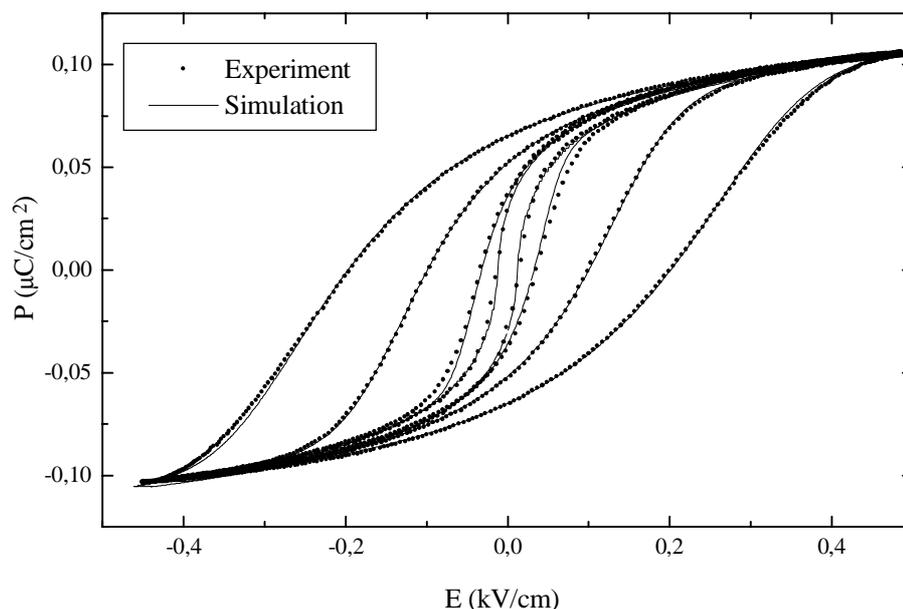


Abb. 4. 27 Experimentelle und numerisch berechnete Hysteresekurven (von außen nach innen: $f = 2$ kHz, 500 Hz, 20 Hz, 0.1 Hz, $T = 188$ K, Kühlen)

Dies zeigt, daß mit dem in Gl. 4. 36 gegebenen Ansatz für die Viskositätsfunktion die Form der Hysteresekurven zumindest bei dieser Temperatur gut beschrieben werden kann.

In den nächsten beiden Abbildungen sind die Frequenzabhängigkeit der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke dargestellt. Für beide Größen ist die mit dem Kastenpotentialmodell vorhergesagte Teilung in drei Gebiete deutlich zu erkennen.

Die Abb. 4. 28 zeigt, daß die numerischen Berechnungen die experimentell gefundene Frequenzabhängigkeit von P_R in allen drei Gebieten gut wiedergeben. Größere Abweichungen sind lediglich im Übergangsbereich zwischen den Gebieten I und II bei $f \approx 10$ Hz zu sehen. Diese liegen also bei denselben Frequenzen wie die Fehler in der Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Hysteresekurven während des Einlaufens in die Sättigung (vgl. Abb. 4.

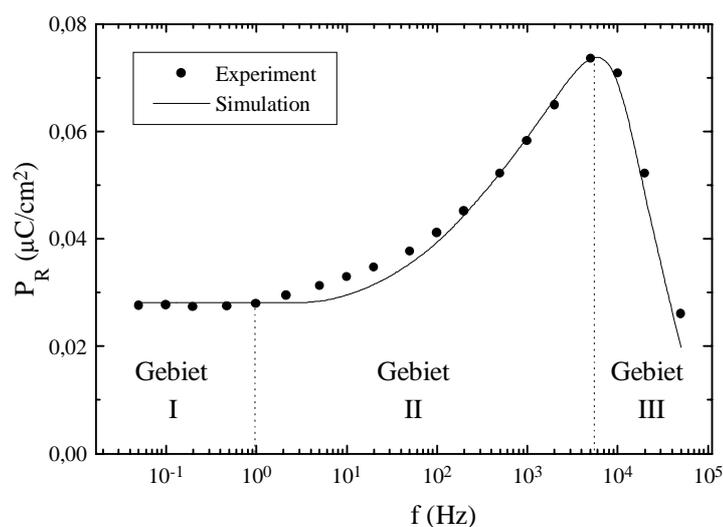


Abb. 4. 28 Frequenzabhängigkeit der remanenten Polarisation, Experiment und Simulation ($T = 188$ K, Kühlen)

27).

Im Rahmen des Kastenpotentialmodells sollte die remanente Polarisation in den Gebieten I und II konstant sein. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall. Eindeutige Ursache dafür ist die Annäherung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden durch ein Kastenpotential. Erstere sagt im quasistatischen Fall für eine verschwindende Pinningkraft sogar eine verschwindende remanente Polarisation voraus (Gl. 4. 33), während sich für das Kastenpotential $P_R = P_0$ ergibt.

Durch die numerischen Simulationen wird auch die Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke gut wiedergegeben (Abb. 4. 29). Die Fehler sind hier deutlich kleiner als diejenigen bei der remanenten Polarisation. Auch der Fit an die aus dem Kastenpotentialmodell resultierende Gl. 4. 39 gibt die wesentlichen Merkmale in den Gebieten I und II wieder. Bei diesem Fit wurde die Pinningfeldstärke vorgegeben, so daß in der Gl. 4. 39 nur die Größe

$2\pi\beta x_0 E_{max} P_0^{-1}$ als freier Fitparameter verblieb. Die Wiedergabe der experimentellen Daten durch das Kastenpotentialmodell ist jedoch schlechter als die durch die numerische Simulation. Hauptursache ist die indirekt nicht berücksichtigte Frequenzabhängigkeit der remanenten Polarisation. Mit dem aus dem Fit erhaltenen Wert für $2\pi\beta x_0 E_{max} P_0^{-1}$ von $(1.639 \pm 0.038) \times 10^5 \text{ V}^2\text{s/m}^2$ erhält man für den Viskositätskoeffizienten $\beta x_0 = 7.44 \times 10^{-4} \text{ kg/ms}$, der nur 40% des durch die numerischen Simulationen gewonnen Wertes beträgt. Dies liegt daran, daß für die Domänenwandposition zu Beginn des Umschaltens der Wert $x_0/2$ (entspricht $P = P_0$) angesetzt wurde, im realen Fall das Umschalten aber bei einer anderen, der remanenten Polarisation entsprechenden Position beginnt. Nimmt man zur Abschätzung für das Gebiet II einen durchschnittlichen Wert $P_R = 0.05 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ an, so erhält man damit einen "korrigierten" Viskositätskoeffizienten von $\beta x_0 = 0.00188 \text{ kg/ms}$, der gut mit dem aus der numerischen Simulation gewonnenen Wert übereinstimmt.

Eine weiteres interessantes Resultat ist, daß eine (hier nicht dargestellte) lineare Regression im Frequenzbereich $50 \text{ Hz} < f < 10 \text{ kHz}$ einen Anstieg der Geraden von 0.468 liefert. Dieser Wert

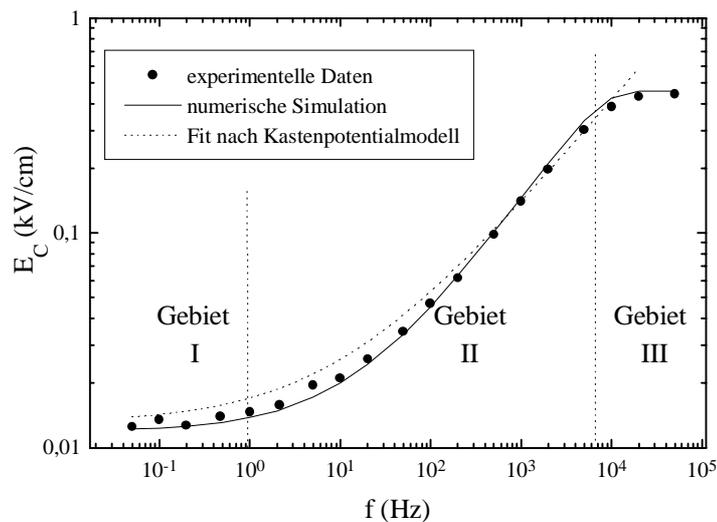


Abb. 4. 29 Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke, Experiment, numerische Simulationen und Fit nach dem Kastenpotentialmodell ($T = 188 \text{ K}$, Kühlen)

liegt erstaunlich nahe an dem aus dem Kastenpotentialmodell vorhergesagten Anstieg von 0.5.

Die Abb. 4. 30 zeigt die Frequenzabhängigkeit der remanenten Polarisation im Gebiet III. Bei $T = 188$ K reichten die experimentell nutzbaren Frequenzen nicht aus, um deutlich bis in dieses Gebiet zu gelangen. Deswegen wurden die experimentellen Daten bei $T = 146$ K und $T = 122$ K miteinbezogen. Aus dem Kastenpotentialmodell wird für die gewählte logarithmische Darstellung eine Gerade mit dem Anstieg -1 vorhergesagt (Gl. 4. 44). Die experimentellen Daten zeigen tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen P_R und f . Die Ergebnisse einer linearen Regression sind für alle drei dargestellten Temperaturen in Tab. 4. 2 gezeigt.

Der Regressionsgrad für $T = 188$ K liegt bei -1, weil hier nur zwei Punkte für die Regression zur Verfügung standen.

Aber auch für die anderen Temperaturen ergeben sich gute Regressionsgrade nahe -1.

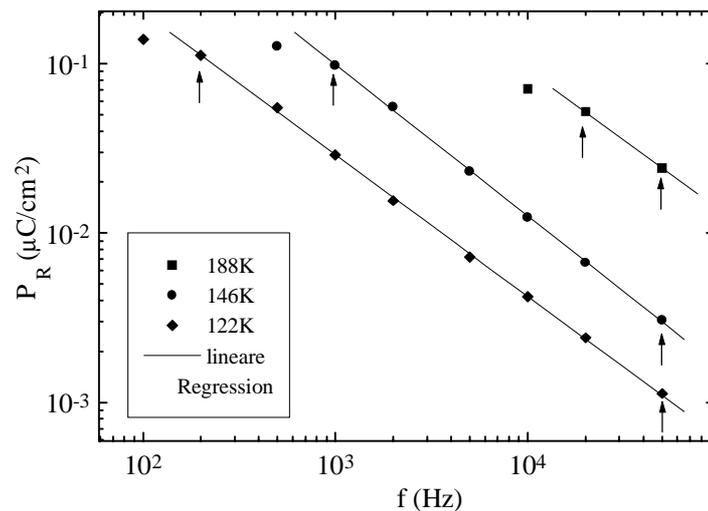


Abb. 4. 30 Frequenzabhängigkeit der remanenten Polarisation im Gebiet III bei verschiedenen Temperaturen, (Pfeile geben die jeweiligen Fitgrenzen an)

T	K_1	K_2	R	βx_0 (kg/ms)
188 K	0.3314	-0.84	-1	0.0107
146 K	-0.322	-0.894	-0.99982	0.175
122 K	-1.025	-0.837	-0.9975	1.117

Tab. 4. 2 Ergebnisse der linearen Regression $\log(P_R) = K_1 + K_2 \log(f)$ der Frequenzabhängigkeit der remanenten Polarisation im Gebiet III

Die mit den Fits ermittelten Beträge des Anstieg K_2 sind etwas kleiner als der durch das Kastenpotentialmodell vorhergesagte Wert von 1. Ein solcher Anstieg ist für einen polydispersiven Charakter der dielektrischen Dispersion oberhalb der Hauptrelaxationsfrequenz charakteristisch, wie er für diesen Kristall bereits bei der Untersuchung der dielektrischen Kleinsignaleigenschaften gefunden wurde /36, 67/. Er kann z.B. auf eine Verteilung des Domänenwandabstandes zurückgeführt werden /36/. Außer dem polydispersiven Verhalten ist das nicht berücksichtigte Pinning der Domänenwände eine Ursache für die Abweichungen zwischen vorhergesagtem und aus experimentellen Daten bestimmten Anstieg K_2 .

Nach Gl. 4. 44 kann aus dem Koeffizienten K_I die Größe βx_0 durch

$$\beta x_0 = \frac{P_0^2 E_{max}}{\pi 10^{K_1}} \quad (4. 45)$$

berechnet werden. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 4. 2 aufgelistet. Sie können nur als Abschätzung verstanden werden, da durch Abweichungen des Anstiegs K_2 vom Wert -1 auch Abweichungen im Ergebnis für den Koeffizienten K_I auftreten und Fehler in der Bestimmung von K_I sich stark in der Berechnung von βx_0 auswirken. So beträgt der für $T = 188$ K aus der Regression erhaltene Wert $\beta x_0 = 0.0107$ kg/ms, während aus den numerischen Simulationen $\beta x_0 = 0.01885$ kg/ms (siehe S. 65) erhalten wurde. Es wird jedoch deutlich, daß der Viskositätskoeffizient mit sinkender Temperatur stark ansteigt.

Die mit dem Ansatz für die Viskositätsfunktion nach Gl. 4. 36 für $T = 188$ K gefundene gute Wiedergabe des dynamischen Umschaltverhaltens kann bei tiefen Temperaturen nicht erreicht werden. Die Abb. 4. 31 zeigt dies an einem Beispiel bei $T = 146$ K. Zunächst wurde aus quasistatischen Teilen einer Hysteresekurve und einem anschließenden Fit an die dynamische Hysteresekurve mit der höchsten Koerzitivfeldstärke ein vollständiger Datensatz gewonnen. Für die Fits wurden nur Datenpunkte berücksichtigt, bei denen entsprechend Gl. 4. 28 die Domänenwände noch nicht miteinander verschmelzen. Mit diesem Parametersatz wurden die übrigen Hysteresekurven berechnet. Die Frequenzabhängigkeit der Form der Hysteresekurven wird hier nicht richtig wiedergegeben, so sind z.B. für kleine Frequenzen die berechneten Koerzitivfeldstärken wesentlich kleiner als die experimentell beobachteten Werte.

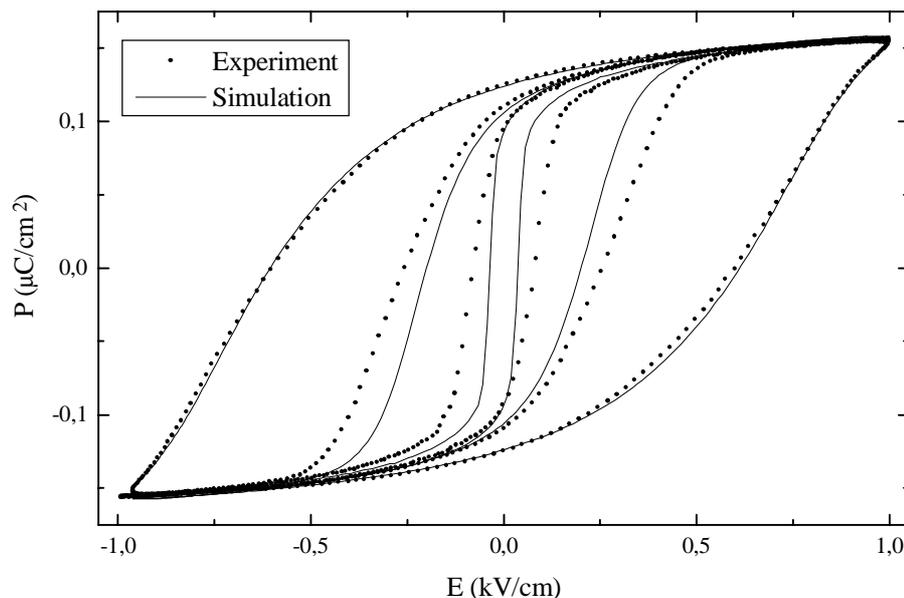


Abb. 4. 31 Experimentelle Hysteresekurven und numerische Simulationen (von außen nach innen: $f = 200$ Hz, 20 Hz, 0.1 Hz, $T = 146$ K)

Die Abb. 4. 32 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke und der remanenten Polarisation bei dieser Temperatur. Es ist ersichtlich, daß die bisherige Einteilung der Frequenzabhängigkeit in drei Gebiete qualitativ weiterhin aufrechterhalten werden kann. Quantitativ verschimmt jedoch insbesondere für E_C die Grenze zwischen den Gebieten I und II stark. Die Simulationen geben die experimentellen Resultate im Gebiet III gut, in den Gebieten I und II dagegen nur noch qualitativ richtig wieder: Die remanente Polarisation zeigt z.B. in der numerischen Berechnung bis ca. $f = 1$ Hz ein quasistatisches Verhalten, experimentell wird dies jedoch nur bis etwa 0.1 Hz gefunden. Die Koerzitivfeldstärke erreicht weder im Experiment noch in der Simulation ein quasistatisches Verhalten.

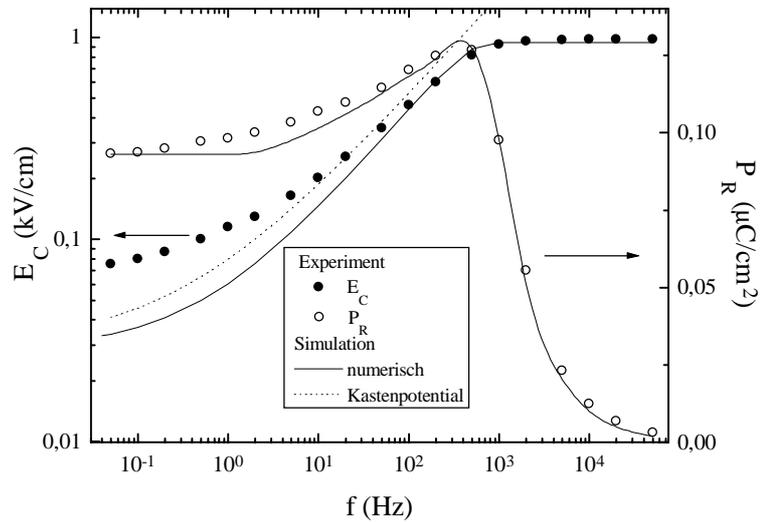


Abb. 4. 32 Frequenzabhängigkeit von E_C und P_R bei $T = 148$ K für experimentelle Daten, numerische Simulation und Fit an Kastenpotentialmodell

Die Differenzen zwischen numerischen Berechnungen und Experiment können mit Abweichungen vom in Gl. 4. 36 angenommenen Viskositätsgesetz erklärt werden. Um dies näher zu untersuchen, wurde anstelle des konstanten Koeffizienten β in Gl. 4. 36 formal ein effektiver, frequenzabhängiger Viskositätskoeffizient $\beta_{eff}(f)$ eingeführt. Die Frequenzabhängigkeit dieses

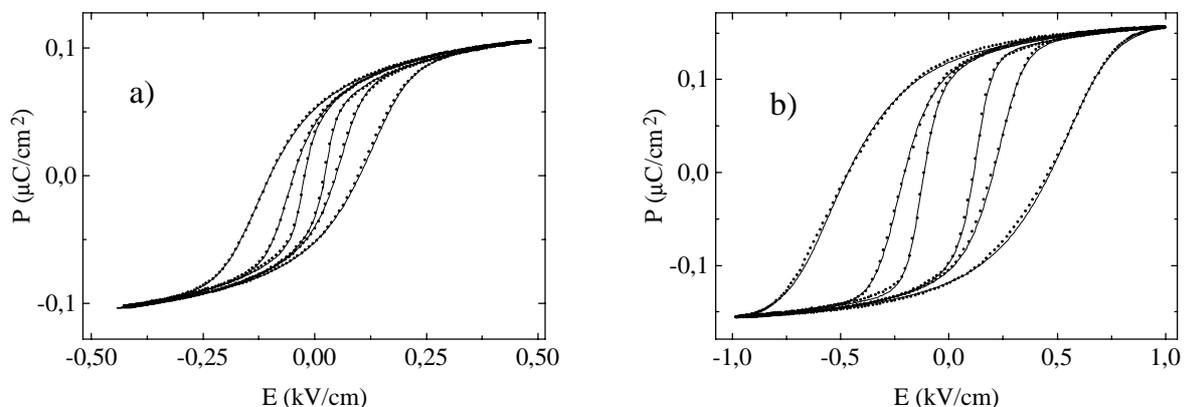


Abb. 4. 33 Experimentelle (Punkte) und mit variablem effektiven Viskositätskoeffizienten und variablem Verteilungsparameter simulierte Hysteresekurven (Linien)
 a) $T = 189$ K, $f = 10$ Hz, 100 Hz, 500 Hz b) $T = 146$ K, $f = 1$ Hz, 10 Hz, 100 Hz

Koeffizienten wurde aus Fits an die gemessenen Hysteresekurven bestimmt. Dabei wurden die aus den quasistatischen Teilen der Hysteresekurven ermittelten Probenparameter konstant gelassen, der effektive Viskositätskoeffizient und der Verteilungsparameter dagegen für jede Frequenz erneut an die experimentellen Daten angefitet. Die Abb. 4. 33 zeigt, daß in diesem Fall für alle Hysteresekurven eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt wird. Die Kurven bei $T = 146$ K und auch die Kurve für $f = 20$ Hz bei $T = 188$ K (vgl. Abb. 4. 27) werden nun in allen Teilen sehr gut wiedergegeben.

Die in Abb. 4. 34 dargestellten Ergebnisse der Fits zeigen, daß man für diese gute Wiedergabe eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten und des Verteilungsparameters in Kauf nehmen muß.

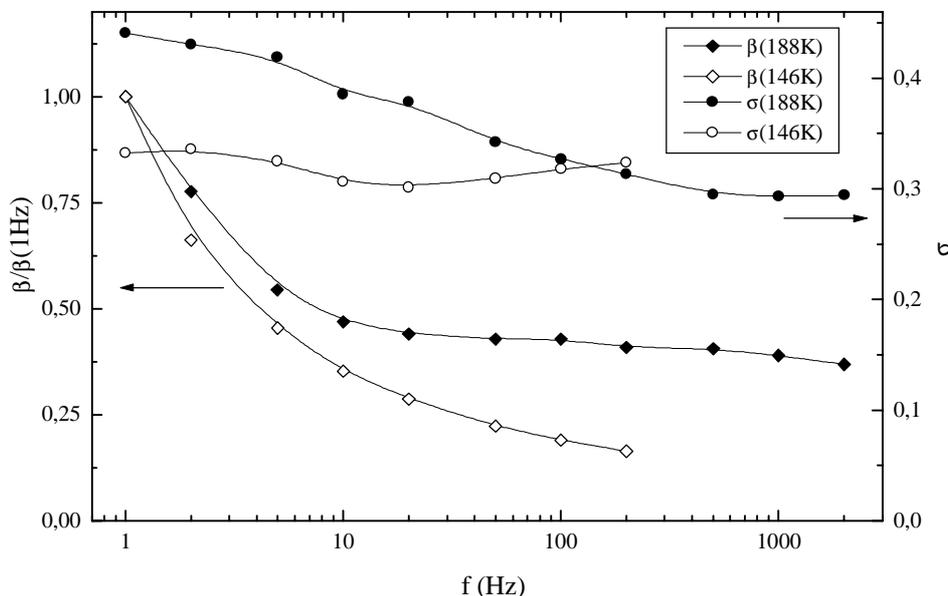


Abb. 4. 34 Frequenzabhängigkeit der aus Fits an die experimentellen Daten bestimmten Größen β_{eff} (normiert) und σ ($T = 146$ K und $T = 188$ K)

Für hohe Temperaturen ($T = 188$ K) ist β_{eff} bei höheren Frequenzen konstant und wächst unterhalb ca. $f = 20$ Hz mit sinkender Frequenz stark. Der Verteilungsparameter σ ist ebenfalls nur für hohe Frequenzen konstant und steigt dann mit sinkender Frequenz. Bei tiefen Temperaturen ($T = 146$ K) fällt der effektive Viskositätskoeffizient immer weiter mit zunehmender Frequenz, und für den Verteilungsparameter σ ist keine eindeutige Tendenz festzustellen.

Diese Frequenzabhängigkeit des effektiven Viskositätskoeffizienten kann qualitativ verstanden werden: Dazu muß man annehmen, daß für eine auf eine Domänenwand wirkende resultierende Kraft etwas größer als die Pinningkraft F_{Pin} zunächst ein Gl. 2. 11 entsprechendes kritisches Gesetz mit einem Exponenten $\theta > 1$ gilt und erst für resultierende Kräfte wesentlich größer als

F_{Pin} ein linearer Zusammenhang befolgt wird. So einer Viskositätsfunktion entspricht die in Abb. 4. 35 gestrichelte Linie. Bei Fits an experimentelle Hysteresekurven mit der linearen Viskositätsfunktion wird diese Funktion durch Geraden (Kurven I, II in Abb. 4. 35), die durch den Punkt ($F = F_{Pin}$, $v_{DW} = 0$) gehen, angenähert. Diese Approximation erfolgt im Bereich zwischen Pinningkraft und maximaler resultierender Kraft F_I bzw. F_{II} während des Umschaltens. Da nun der Umschaltprozeß für kleinere Frequenzen auch bei kleineren Feldstärken stattfindet, sind dann sowohl die durchschnittlich wirkende resultierende Kraft als auch die maximale Kraft kleiner. Daher entspricht die Kurve I einer kleineren Frequenz als Kurve II. Der Anstieg der angefitzten Geraden nimmt mit zunehmender maximaler Kraft zu. Er ist nach Gl. 4. 36 proportional zum Reziproken des effektiven Viskositätskoeffizienten, und somit wächst β_{eff} mit sinkender Frequenz.

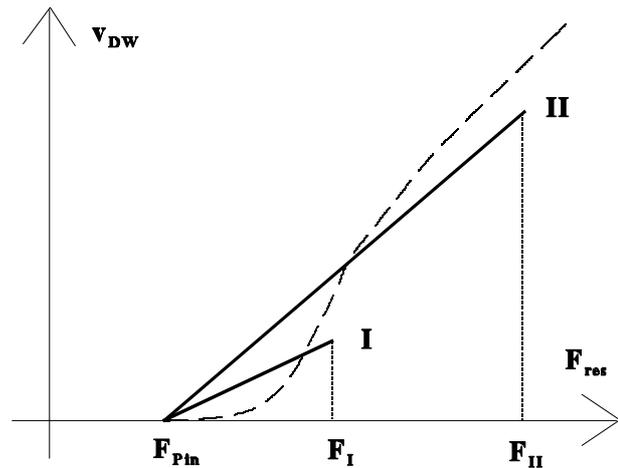


Abb. 4. 35 Schematische Darstellung des Einflusses eines kritischen Depinningübergangs auf die angefitzten effektiven Viskositätskoeffizienten

In dieser Interpretation scheint der Feldstärkebereich des kritischen Depinningübergangs bei hohen Temperaturen wesentlich kleiner zu sein als bei tiefen Temperaturen, da für erstere bei vergleichbaren maximalen resultierenden Kräften für hohe Frequenzen ein konstanter Wert von $\beta_{eff} x_0$ gefunden wird.

Man könnte versuchen, in der Modellierung für die Viskositätsfunktion einen Ansatz zu verwenden, der einen kritischen Depinningübergang berücksichtigt. Dann müßten außer dem neuen Parameter θ noch zusätzliche Annahmen über den Gültigkeitsbereich und den Übergangsbereich zwischen den Ansätzen für die Viskositätsfunktion nach den Gln. 4. 36 und 2. 11 gemacht werden. Dies würde eine Vielzahl weiterer Parameter erfordern, so daß auf die Verwendung einer solchen Viskositätsfunktion im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird.

4. 3. 4 Temperaturabhängigkeit der Umschaltdynamik

Ausgehend von den Ergebnissen des vorangehenden Kapitels wurde die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Eigenschaften im Bereich $100 \text{ K} < T < T_L$ untersucht. Unterhalb T^* steigt die Koerzitivfeldstärke mit sinkender Temperatur stark an, so daß nichtentartete dynamische Hysteresekurven nur bei niedrigen Frequenzen beobachtet werden konnten. Daher wurden zur Bestimmung des effektiven Viskositätskoeffizienten experimentelle Hysteresekurven mit $E_{max} = 0.5 \text{ kV/cm}$, $f = 10 \text{ Hz}$ und $E_{max} = 1 \text{ kV/cm}$, $f = 50 \text{ Hz}$ verwendet. Für die Fits wurden nur Datenpunkte berücksichtigt, bei denen entsprechend Gl. 4. 28 die Domänenwände noch nicht

miteinander verschmelzen.

Die Abb. 4. 36 zeigt die Temperaturabhängigkeit der aus den Fits erhalten Werte für $\beta_{\text{eff}} x_0$. Diese zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Pinningfeldstärke $E_{P_{in}}$ (Abb. 4. 13) und der aus

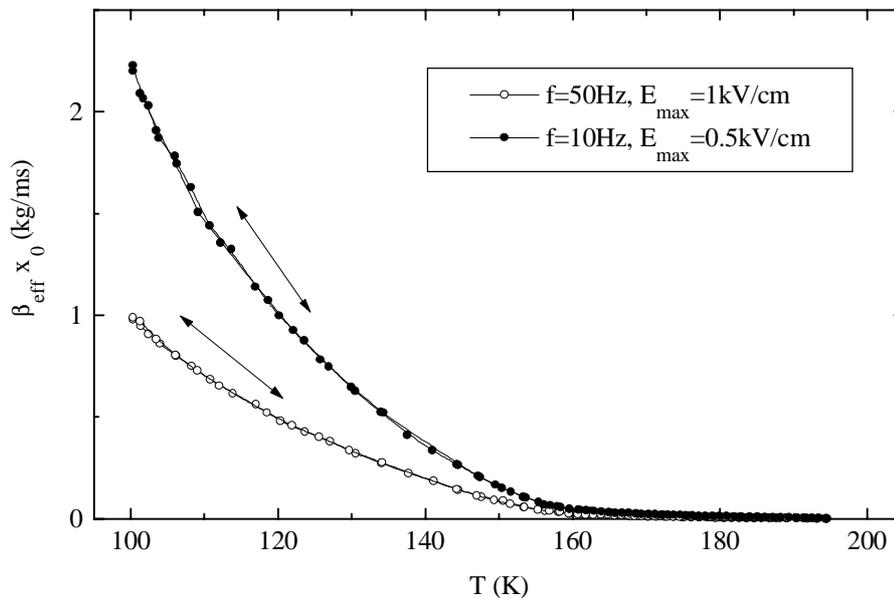


Abb. 4. 36 Temperaturabhängigkeit des effektiven Viskositätskoeffizienten für zwei verschiedene Anregungsbedingungen

dielektrischen Kleinsignaleigenschaften bestimmte Viskositätskoeffizient /67/. Der effektive Viskositätskoeffizient ist oberhalb T^* vergleichsweise klein und steigt unterhalb T^* schnell mit sinkender Temperatur. Dies gilt für beide untersuchten Anregungsbedingungen und stimmt qualitativ mit den in Tab. 4. 2 angegebenen Werten überein.

Die Abb. 4. 37 zeigt die Temperaturabhängigkeit von $\beta_{\text{eff}} x_0$ in einer logarithmischen Darstellung. Hier ist ersichtlich, daß der effektive Viskositätskoeffizient oberhalb T^* eine deutliche thermische Hysterese zeigt.

Diese ist auf die thermische Hysterese des Domänenwandabstands x_0 zurückzuführen. Sie entspricht qualitativ derjenigen, die nach den Ergebnissen von

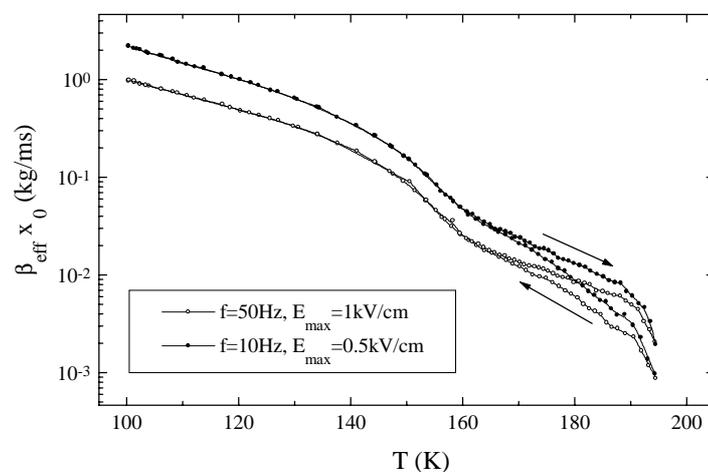


Abb. 4. 37 Temperaturabhängigkeit des effektiven Viskositätskoeffizienten in einer logarithmischen Darstellung

Kapitel 4. 2. 4 erwartet werden kann. Da der Domänenwandabstand unterhalb T^* auf einem konstanten Wert einfriert (siehe S. 54), ist der drastische Anstieg des normierten Viskositätskoeffizienten auf einen Anstieg des Viskositätskoeffizienten β selbst bzw. des effektiven Viskositätskoeffizienten β_{eff} zurückzuführen .

In dieser logarithmischen Darstellung entspricht der Abstand zwischen den aus Fits an die Hysteresekurven bei $f = 50$ Hz und $f = 10$ Hz ermittelten effektiven Viskositätskoeffizienten dem Verhältnis dieser beiden Koeffizienten zueinander. Dieses ist dicht unterhalb T_L nahezu eins und nimmt mit sinkender Temperatur immer weiter zu. Bei $T = 100$ K ist das Verhältnis ca. 1:2.4. Dies zeigt noch einmal, daß bei hohen Temperaturen die Umschaltdynamik mit einem konstanten Viskositätskoeffizienten gut beschrieben wird, während bei tiefen Temperaturen für eine gute Wiedergabe ein frequenzabhängiger effektiver Viskositätskoeffizient eingeführt werden muß.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit aller Probenparameter, so zeigen nur die mit der Bewegung der Domänenwand verbundenen Größen, der Viskositätskoeffizient und die Pinningfeldstärke eine ausgeprägte Anomalie bei T^* (vgl. Kap. 4. 2. 3). Über deren Ursache können nur Vermutungen angestellt werden: Möglicherweise spielt die Steifigkeit der Domänenwände eine entscheidende Rolle. Oberhalb T^* ist die Steifigkeit so gering, daß sich die Domänenwände den Defekten "anschiegen". Dann kann die Bewegung der Wand über Sprünge zwischen einzelnen Defekten erfolgen. Die Oberflächenenergie einer Wand nimmt mit sinkender Temperatur zu, und die Steifigkeit der Wand überschreitet bei T^* einen kritischen Wert. Die Wände können sich den Defekten nicht mehr anschiegen, und die Pinningfeldstärke wächst stark an, da immer größere Stücke der Domänenwand als Ganzes von mehreren Defekten losgerissen werden müssen. Bei Beobachtungen der Domänenstruktur wurde ein Indiz für die Richtigkeit dieser Überlegungen gefunden: Die Domänenwände waren bei tiefen Temperaturen glatt und eben, wohingegen sie bei höheren Temperaturen ein eher welliges Aussehen annahmen /68/.

Mit dieser Erklärung könnte auch die Abwesenheit einer Hysterese der Domänenwanddichte unterhalb T^* erklärt werden: Um einen zur Annihilation von Domänenwänden notwendigen Stripline zu bilden, müssen sich zunächst sechs Domänenwände in einem Punkt berühren. Dieser Prozeß wird stark erschwert, wenn die Rauigkeit der Domänenwände stark abnimmt.

Mit der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des effektiven Viskositätskoeffizienten kann auch die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Größen dynamischer Hysteresekurven verstanden werden. Dies soll abschließend zu diesem Kapitel an zwei Beispielen gezeigt werden.

Die Koerzitivfeldstärke zeigt nur oberhalb T^* eine deutliche Hysterese (Abb. 4. 38). Sie nimmt in diesem Temperaturbereich schwach mit sinkender Temperatur zu. Unterhalb T^* steigt E_C dagegen rasch an, wobei ein annähernd linearer Anstieg mit der Temperatur beobachtet wird, solange der Umschaltprozeß noch bei Feldstärken wesentlich kleiner als die maximale Feldstärke stattfindet. Für Standardqualitätskristalle wurde beim Kühlen qualitativ derselbe Temperatur-

verlauf der Koerzitivfeldstärke gefunden [38]. Die absoluten Werte für diese Kristalle liegen jedoch deutlich höher ($E_C \approx 8 \text{ kV/cm}$ bei $T = 100 \text{ K}$, $f = 50 \text{ Hz}$) als die hier an den hochreinen Kristallen gefundenen Werte ($E_C < 1 \text{ kV/cm}$). Dies ist auf eine Abschwächung des Pinnings mit sinkender Defektkonzentration zurückzuführen.

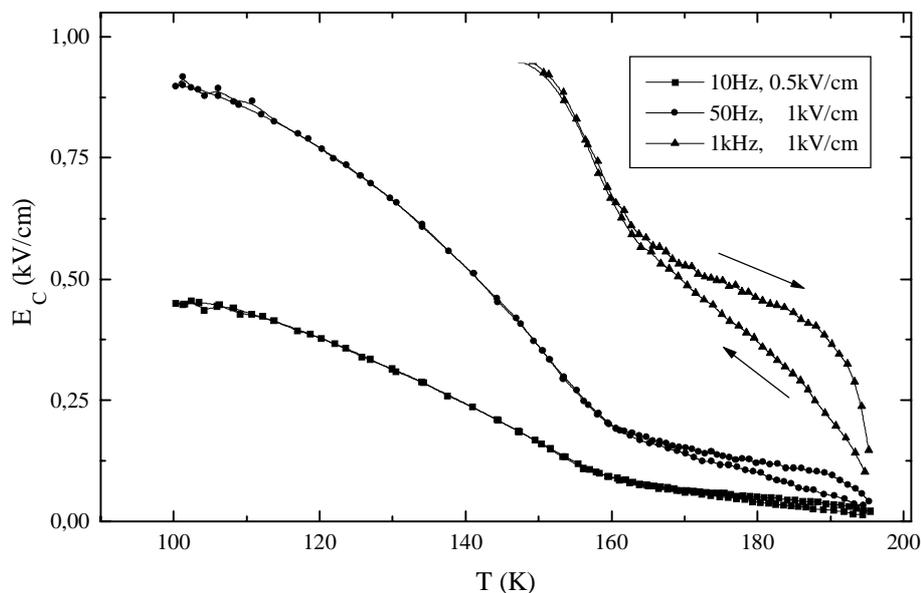


Abb. 4. 38 Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für verschiedene Anregungsbedingungen

Der experimentell gefundene Verlauf der Koerzitivfeldstärke kann anhand des Kastenpotentialmodells verstanden werden. Bei Vernachlässigung der Pinningfeldstärke liefert die Gl. 4. 39, daß $E_C \sim \sqrt{\beta x_0}$ ist. Der starke Anstieg des Viskositätskoeffizienten mit sinkender Temperatur unterhalb T^* bewirkt also das gleichzeitige schnelle Anwachsen von E_C . Die thermische Hysterese oberhalb T^* ist auf die Hysterese der Domänenwanddicke zurückzuführen. Der gegenüber dem Kühlen beim Heizen größere Wert von x_0 (vgl. Kap. 4. 2. 3) führt zu einer Vergrößerung der Koerzitivfeldstärke.

Eine weitere, oft verwendete charakteristische Größe ist die maximale Stromdichte j_{max} während des Umschaltens. Die Abb. 4. 39 zeigt an einem Beispiel die Temperaturabhängigkeit von j_{max} und der zugehörigen Feldstärke $E_{j_{max}}$. Der Verlauf letzterer Größe gleicht dem der Koerzitivfeldstärke. Die maximale Stromdichte selbst fällt unterhalb T^* mit sinkender Temperatur schnell ab. Sie zeigt oberhalb dieser Temperatur eine thermische Hysterese, wobei die größeren Werte während des Kühlens beobachtet werden.

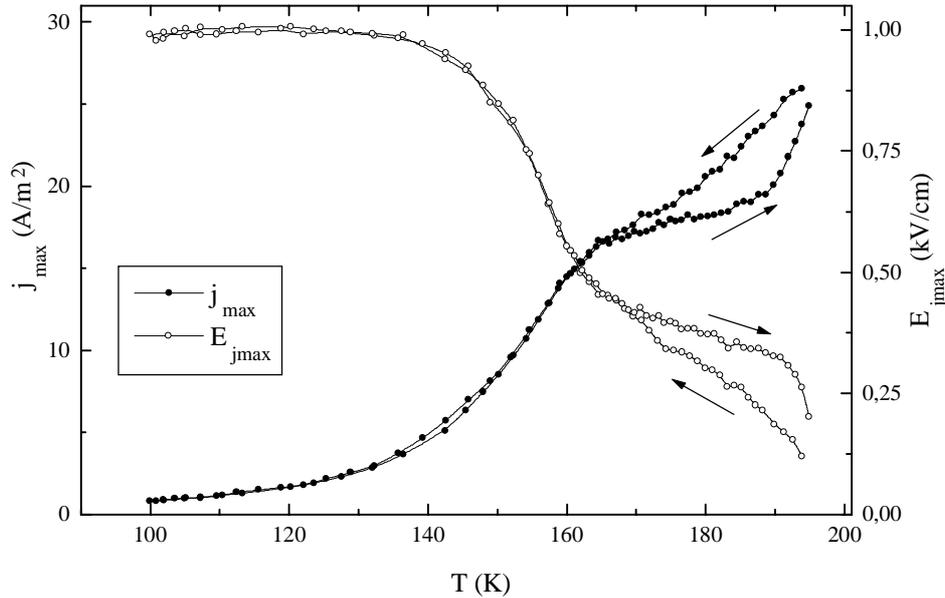


Abb. 4.39 Temperaturabhängigkeit der maximalen Stromdichte während des Umschaltens und der zugehörigen Feldstärke ($f = 500$ Hz, $E_{max} = 1$ kV/cm)

Auch hier reicht das Kastenpotentialmodell zu einem qualitativen Verständnis aus: In diesem Modell erreicht die Domänenwand ihre maximale Geschwindigkeit in dem Moment, in dem unmittelbar vor dem Beenden des Umschaltprozesses die Potentialwand erreicht wird. Die Berechnung der zugehörigen Feldstärke kann analog den Gln. 4.38 und 4.39 durchgeführt werden, wobei anstelle von $x_C = x_0/2$ der Wert x_0 verwendet werden muß. Man erhält

$$E_{jmax} = E_{Pin} + \sqrt{\frac{4\pi\beta x_0 E_{max} f}{P_0}} \quad (4.46)$$

Die Ausdrücke für E_{jmax} (Gl. 4.46) und E_C (Gl. 4.39) unterscheiden sich nur um einen Faktor zwei in der Quadratwurzel. Damit läßt sich ihr qualitativer Temperaturverlauf erklären.

Für die maximale Stromdichte ergibt sich

$$j_{max} = \frac{2P_0}{x_0} \frac{dx}{dt} \Big|_{max} = \frac{2P_0}{x_0} \frac{P_0}{\beta} (E_{jmax} - E_{Pin}) = 2P_0^2 \sqrt{\frac{4\pi E_{max} f}{P_0 \beta x_0}} \quad (4.47)$$

Der schnelle Abfall von j_{max} unterhalb T^* wird durch das gleichzeitige Anwachsen des Viskositätskoeffizienten bewirkt. Die Hysterese oberhalb T^* kann auf die Hysterese von x_0 zurückgeführt werden, wobei mit Gl. 4.47 auch die beobachteten höheren Werte während des Kühlens erklärt werden können. Anschaulich kann man dies damit erklären, daß einerseits die maximale Geschwindigkeit einer Domänenwand proportional zu $\sqrt{x_0}$ zunimmt, jedoch andererseits die Stromdichte proportional zur Domänenwanddichte $n_{DW} = x_0^{-1}$ ist.

4.4 Untersuchungen im nichtlinearen Serienschwingkreis

4.4.1 Die Bewegungsgleichung im nichtlinearen Serienschwingkreis

In diesem Kapitel wird das Modell für das Umschaltverhalten auf die Beschreibung des Verhaltens von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen im nichtlinearen Serienschwingkreis angewandt. Zuerst wird auf der Basis des allgemeinen Ansatzes nach Gl. 4. 6 eine Bewegungsgleichung aufgestellt. Anschließend werden unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kapitel 4. 2 und 4. 3 konkrete Gesetze für Viskositätsfunktion und abstoßendes Potential zwischen den Domänenwänden in diese Bewegungsgleichung eingesetzt.

Die Anwendung der KIRCHHOFFSchen Gesetze auf den nichtlinearen Serienschwingkreis (Abb. 2. 7) liefert unter Berücksichtigung der Meßbeschlaltung für den Spannungsabfall über der Probe U_P die Gleichung (vgl. Kap. 2. 3. 2)

$$U_P = U_{ext} - U_{L_0} - U_{Cm} - U_{Rm} = U_{ext} - U_{L_0} - U_{Me\beta} . \quad (4. 48)$$

liefert. Mit der für Ferroelektrika i.a. gut erfüllten Näherung $D \approx P$ ist der Spannungsabfall über Spule und Meßbeschlaltung

$$U_{L_0} = L_0 A_P \frac{dj}{dt} = L_0 A_P \sum_{i=1}^m g_i \frac{dj_i}{dt}, \quad U_{Me\beta} = U_{Cm} + U_{Rm} = \frac{A_P}{C_m} \sum_{i=1}^m g_i P_i + A_P R_m \sum_{i=1}^m g_i j_i . \quad (4. 49)$$

In dieser Darstellung für U_{L_0} und $U_{Me\beta}$ wird die Verteilung eines oder mehrerer Probenparameter innerhalb des Kristalls berücksichtigt (vgl. Kap 4. 1. 2). Der Einfachheit halber soll für den Spannungsabfall über der Meßbeschlaltung weiter das Kürzel $U_{Me\beta}(P, j)$ verwendet werden.

Aus Gl. 4. 6 ergibt sich für den Spannungsabfall über der Probe

$$U_P = d_P E_{NL} = \frac{d_P}{P_0} (F_{Vis,i}(j_i) - F_{DW,i}(P_i)) \quad \forall i = 1(1)m . \quad (4. 50)$$

Hier wurde davon Gebrauch gemacht, daß die treibende elektrische Kraft das Produkt von spontaner Polarisation P_0 und Probenfeldstärke E_{NL} ist. Aufgrund der gemeinsamen Elektroden ist der Spannungsabfall über allen Probenbereichen derselbe, und die Gl. 4. 50 ist deshalb für jeden Bereich gültig. Das Einsetzen der Gln. 4. 50 und 4. 49 in die Gl. 4. 48 liefert ein System von m Differentialgleichungen

$$-L_0 A_P \sum_{j=1}^m g_j \frac{dj_j}{dt} = \frac{d_P}{P_0} (F_{Vis,i}(j_i) - F_{DW,i}(P_i)) - U_{ext}(t) + U_{Me\beta}(P, j) \quad \forall i = 1(1)m . \quad (4. 51)$$

Die Gleichungen für zwei beliebige Bereiche i und k werden nach der Zeit differenziert. Da die linke Seite von Gl. 4. 51 wieder für alle Probenbereiche gleich ist, kann man die für die rechte Seite der Gleichungen erhaltenen Ausdrücke gleichsetzen, und es ergibt sich

$$F'_{Vis,i}(j_i) \frac{dj_i}{dt} - F'_{DW,i}(P_i) j_i = F'_{Vis,k}(j_k) \frac{dj_k}{dt} - F'_{DW,k}(P_k) j_k \quad \forall i, k \quad (4.52)$$

$$\frac{dj_i}{dt} = \frac{1}{F'_{Vis,i}(j_i)} \left(F'_{Vis,k}(j_k) \frac{dj_k}{dt} - F'_{DW,k}(P_k) j_k + F'_{DW,i}(P_i) j_i \right) \quad \forall i, k. \quad (4.53)$$

Striche bedeuten hier die Ableitung nach dem jeweiligen Argument. Bei der Ableitung dieser beiden Gleichungen wurde vorausgesetzt, daß die Viskositätsfunktion $F_{Vis}(j)$ und das Potential $F_{DW}(P)$ einmal differenzierbar sind, und die erstere Ableitung überall von null verschieden ist.

Die Multiplikation von Gl. 4. 53 mit der relativen Häufigkeit des Probenbereichs g_i (vgl. Kap. 4. 1. 2) und Summation über alle i ergibt

$$\sum_{i=1}^m g_i \frac{dj_i}{dt} = \left(\sum_{i=1}^m \frac{g_i}{F'_{Vis,i}(j_i)} \right) \left(F'_{Vis,k}(j_k) \frac{dj_k}{dt} - F'_{DW,k}(P_k) j_k \right) + \sum_{i=1}^m \frac{g_i F'_{DW,i}(P_i) j_i}{F'_{Vis,i}(j_i)} \quad \forall k=1(1)m. \quad (4.54)$$

Das Einsetzen von Gl. 4. 54 in Gl. 4. 51 und Umstellen liefert

$$\begin{aligned} \frac{dj_k}{dt} &= \frac{1}{F'_{Vis,k}(j_k)} \left(\sum_{i=1}^m \frac{g_i}{F'_{Vis,i}(j_i)} \right)^{-1} \frac{1}{L_0 A_P} \left(U_{ext}(t) - U_{Me\beta}(P, j) - \frac{d_P}{P_0} \left(F'_{Vis,k}(j_k) - F'_{DW,k}(P_k) \right) \right) \\ &+ \frac{F'_{DW,k}(P_k)}{F'_{Vis,k}(j_k)} j_k - \frac{1}{F'_{Vis,k}(j_k)} \left(\sum_{i=1}^m \frac{g_i}{F'_{Vis,i}(j_i)} \right)^{-1} \sum_{i=1}^m \frac{g_i F'_{DW,i}(P_i) j_i}{F'_{Vis,i}(j_i)} \quad \forall k=1(1)m. \quad (4.55) \end{aligned}$$

Mit diesem gewöhnlichen, m -dimensionalen Differentialgleichungssystem zweiter Ordnung liegt eine allgemeine Bewegungsgleichung zur Beschreibung des Verhaltens im nichtlinearen Serienschwingkreis vor. Diese Gleichung und ihre Voraussetzungen zeigen im Vergleich mit dem bisher genutzten Ansatz in Form einer Potenzreihenentwicklung (vgl. Kap. 2. 3) /74/ folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede:

- Beide Ansätze nehmen implizit an, daß das Umschaltverhalten als ein eindimensionales Problem behandelt werden kann.
- Die Potenzreihenentwicklung baut auf einer phänomenologischen Beschreibung des Umschaltverhaltens auf. Dagegen beruht das hier verwendete Modell auf einer Beschreibung über die Bewegung der Domänenwände und enthält deshalb Probenparameter wie die Domänenwandbeweglichkeit.
- In Gl. 4. 55 werden im Gegensatz zur Potenzreihenentwicklung noch keine Aussagen über die konkrete Gestalt von Potential und Viskosität getroffen.
- Im hier verwendeten Ansatz werden Inhomogenitäten innerhalb der Probe zugelassen, die durch eine Verteilung von Probenparametern berücksichtigt werden. Über die konkrete Form der Verteilungsfunktion werden keine Aussagen getroffen.

- Für die Modellierung mit der Potenzreihenentwicklung sind ausgebaute, automatisierte Verfahren zur Anpassung an experimentelle Daten vorhanden. Die Koeffizienten der Reihenentwicklung können mit dem Programm FAMOS, daß auf einer FOURIER-Transformation und anschließender Fehlerminimierung beruht, eindeutig aus experimentellen Zeitreihen gewonnen werden. Für die Anpassung von Gl. 4. 55 an experimentelle Daten existieren keine derartigen Verfahren.

Im nächsten Schritt wird ein konkretes Gesetz für die Viskositätsfunktion in Gl. 4. 55 eingesetzt. Es wird angenommen, daß diese Funktion innerhalb des Kristalls keinen Schwankungen unterliegt. Mit dem Ansatz nach Gl. 4. 36 für $F_{Vis}(\frac{dx}{dt})$ ließ sich das dynamische Umschaltverhalten zumindest bei höheren Temperaturen gut beschreiben. Allerdings ist die in diesem Ansatz verwendete Funktion weder überall differenzierbar noch ist in den Intervallen, in denen sie differenzierbar ist, ihre Ableitung überall von null verschieden.

Jedoch zeigt sich erstens im Serienschwingkreis experimentell nur bei hohen Temperaturen, bei denen die Pinningfeldstärke sehr klein ist, ein ausgeprägt nichtlineares Verhalten. Zweitens bewirken die Einbringung der Spule in das System und die verwendeten Meßfrequenzen $f > 1$ kHz, daß die Probe zu fast jedem Zeitpunkt weit von einem quasistatischen Verhalten entfernt ist. Aus diesen beiden Gründen wird in Gl. 4. 36 die Pinningfeldstärke vernachlässigt, und man erhält eine differenzierbare Viskositätsfunktion, deren Ableitung überall von null verschieden ist:

$$F_{Vis,i}(j_i) = \frac{\beta x_{0i}}{2P_0} j_i, \quad F'_{Vis,i}(j_i) = \frac{\beta x_{0i}}{2P_0}. \quad (4. 56)$$

Das Einsetzen dieser Gleichung in Gl. 4. 55 ergibt

$$\begin{aligned} \frac{dj_k}{dt} = & \frac{1}{L_0 A_P x_{0k}} \left(\sum_{i=1}^m \frac{g_i}{x_{0i}} \right)^{-1} \left(U_{ext}(t) - U_{Meß}(P, j) - \frac{d_P}{P_0} \left(\frac{\beta x_{0k}}{2P_0} j_k - F_{DW,k}(P_k) \right) \right) \\ & + \frac{2P_0 F'_{DW,k}(P_k) j_k}{\beta x_{0k}} - \frac{2P_0}{\beta x_{0k}} \left(\sum_{i=1}^m \frac{g_i}{x_{0i}} \right)^{-1} \sum_{i=k}^N \frac{g_i F'_{DW,i}(P_i) j_i}{x_{0i}} \quad \forall k=1(1)m. \end{aligned} \quad (4. 57)$$

In den folgenden Kapiteln wird für das Potential $F_{DW}(P)$ die in den Kapiteln 4. 1 und 4. 2 ausführlich untersuchte abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden eingesetzt, wobei nur im zweiten Kapitel eine Verteilung des Domänenwandabstandes berücksichtigt wird.

4. 4. 2 Reduktion auf den Potenzreihenansatz

Liegt im Kristall keine Verteilung des Domänenwandabstandes vor, so heben sich in Gl. 4. 57 die beiden letzten Summanden auf. Dann reduziert sich dieses Differentialgleichungssystem auf eine einzige Differentialgleichung. In diese wird der Ansatz für die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden nach Gl. 4. 5 eingesetzt:

$$U_{ext}(t) - L_0 A_P \frac{d^2 P}{dt^2} - U_{Me\beta}(P, j) = \frac{d_p}{P_0} \left(\frac{\beta x_0}{2P_0} \frac{dP}{dt} + \frac{8b}{w} \exp\left(-\frac{x_0}{w}\right) \sinh\left(\frac{x_0 P}{w P_0}\right) \right). \quad (4. 58)$$

Der Gültigkeitsbereich ist auf die Domänenwandpositionen beschränkt, für die noch kein Verschmelzen der Domänenwände zu erwarten ist. Im weiteren wird nur dieser Fall betrachtet.

Wird die Sinushyperbolicus-Funktion in Gl. 4. 58 in eine TAYLOR-Reihe nach der Polarisierung entwickelt, ist die entstehende Gleichung ein Spezialfall der Beschreibung mit der Potenzreihenentwicklung. Die hier relevante Form entspricht dem Serienerstschaltbild mit symmetrischem Ansatz ohne Berücksichtigung innerer Felder /74/:

$$U_{ext} - L_0 A_P \frac{d^2 P}{dt^2} - U_{Me\beta} = L_0 \left(\gamma_1 \frac{dP}{dt} + \gamma_2 \left(\frac{dP}{dt} \right)^2 + \dots \right) + d_P \left(\alpha_2 P + \alpha_4 P^3 + \dots \right). \quad (4. 59)$$

Ein Vergleich der Koeffizienten α_i und γ_i mit denen der aus Gl. 4. 58 entstehenden Gleichung liefert

$$\gamma_1 = \frac{\beta d_p x_0}{2P_0^2 L}, \quad \gamma_i = 0 \quad \forall i > 1$$

$$\alpha_2 = \frac{8b x_0}{P_0^2 w^2} \exp\left(-\frac{x_0}{w}\right), \quad \frac{\alpha_{2i+2}}{\alpha_{2i}} = \frac{1}{2i(2i+1)} \frac{x_0^2}{w^2 P_0^2} \quad \forall i. \quad (4. 60)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß in diesem Fall die durch die Einbringung einer Spule bedingte starke Erhöhung der Komplexität des Systems keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden können. Es stehen nur drei unabhängige Werte von α_2 , α_4 und γ_1 zur Bestimmung von fünf Probenparametern zur Verfügung. Deshalb wird wieder auf die Bestimmung der spontanen Polarisierung nach der in Kapitel 4. 2 beschriebenen Methode zurückgegriffen.

Die Abb. 4. 40 zeigt eine Serie von bei $T = 191$ K aufgenommenen $P(t)$ -Zeitreihen und die zugehörigen Simulationen nach Fits mit dem Program FAMOS¹¹. Der Schwingkreis wurde mit einer sinusförmigen Spannung ($U_0 = 15$ V) angeregt, die Induktivität der Spule war $L_0 = 0.5$ H. Bei der Modellierung mit FAMOS wurde die Entwicklung des Potentials nach dem Glied sechster Ordnung abgebrochen, so daß die Fits die drei Koeffizienten α_2 , α_4 und α_6 lieferten.

¹¹ Für die experimentelle Aufnahme der Zeitreihen bin ich Herrn E. Fuchs zu Dank verpflichtet.

Die durch FAMOS angefitzten Zeitreihen geben die wesentlichen Züge der experimentellen Zeitreihen wieder. Es ist jedoch ein "Nachlaufen" der angefitzten Zeitreihen erkennbar.

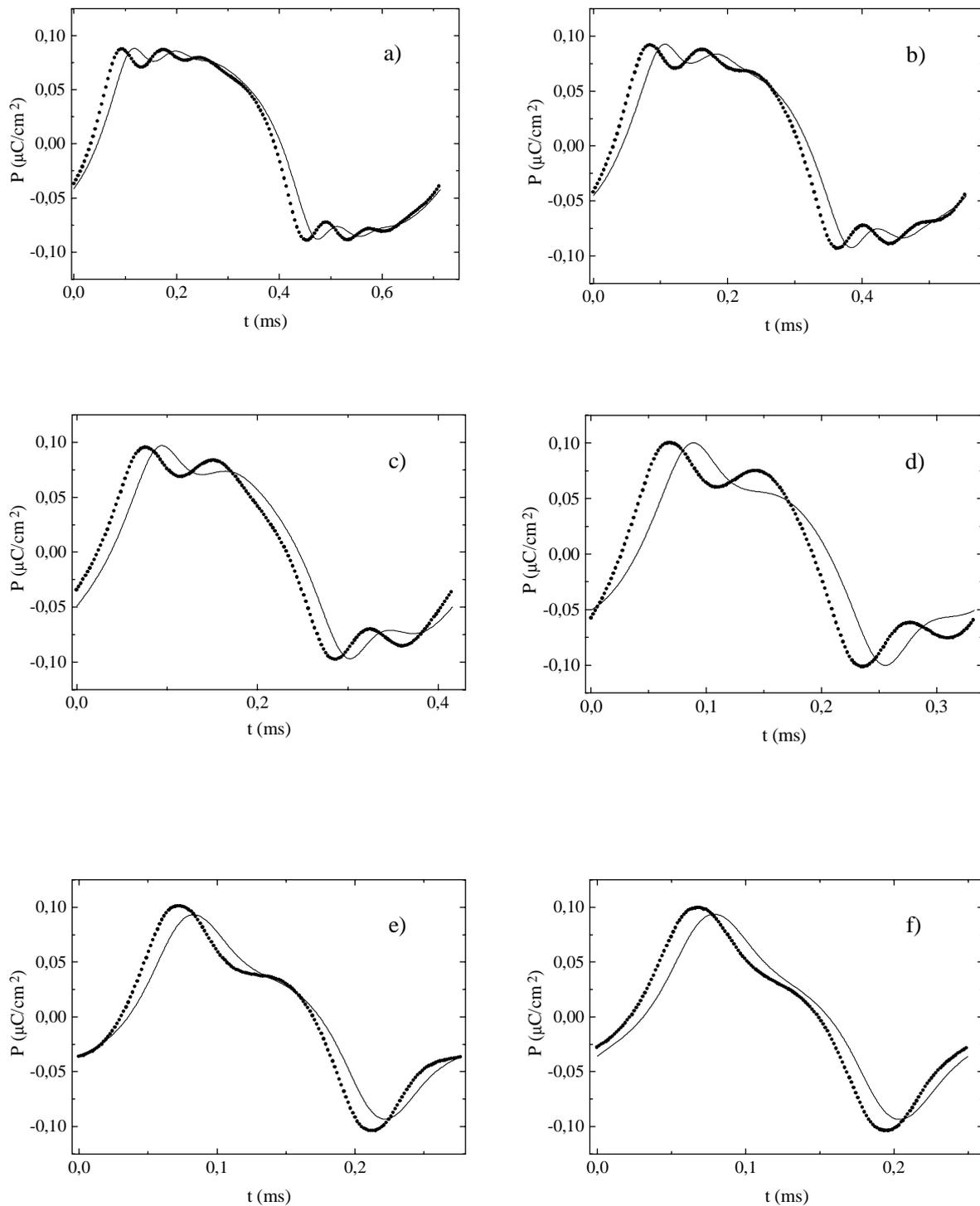


Abb. 4.40 Experimentell aufgenommene (Punkte) und mit FAMOS (Linien) angefitzte Zeitreihen
a) $f = 1.4$ kHz b) $f = 1.8$ kHz c) $f = 2.4$ kHz d) $f = 3.0$ kHz e) $f = 3.6$ kHz f) $f = 4$ kHz

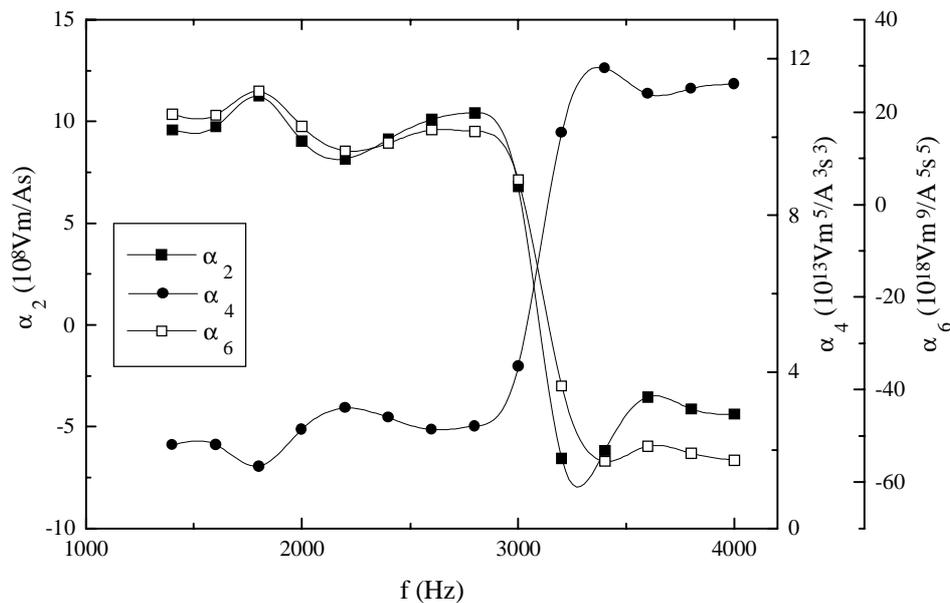


Abb. 4. 41 Frequenzabhängigkeit der Potentialkoeffizienten α_2 , α_4 und α_6 aus Fits mit FAMOS ($T = 191$ K, $U_{max} = 15$ V, $L_0 = 0.5$ H)

Die Abb. 4. 41 zeigt die Frequenzabhängigkeit der aus den Fits an die experimentellen Zeitreihen erhaltenen Potentialkoeffizienten. Im Gegensatz zu den Vorhersagen nach Gl. 4. 60 ist keiner der Koeffizienten konstant, alle drei zeigen eine starke Frequenzabhängigkeit. Insbesondere sind bei $f \approx 3$ kHz drastische Sprünge mit Vorzeichenwechseln zu verzeichnen.

Obwohl α_2 und α_6 eine ähnliche Frequenzabhängigkeit zeigen und der Verlauf von α_4 dazu auf eine gewisse Art “reziprok” ist, sind auch die Verhältnisse zwischen den Koeffizienten stark frequenzabhängig. So wechselt bei $f \approx 3$ kHz z.B. das Verhältnis α_2/α_4 ebenfalls das Vorzeichen.

Dieses Verhalten spiegelt sich im Vergleich der experimentellen Masterkurve mit den aus den Potentialkoeffizienten berechneten wieder (Abb. 4. 42). Während bei Frequenzen kleiner als 3 kHz eine gute Übereinstimmung erzielt wird, ist dies oberhalb dieser Frequenz nicht mehr der Fall, da das Potential scheinbar eine Doppelmulde hat.

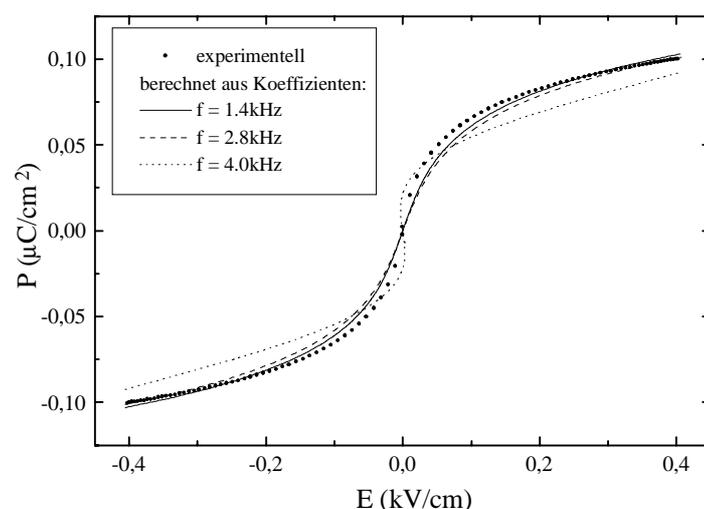


Abb. 4. 42 Experimentelle und mit den von FAMOS bestimmten Potentialkoeffizienten berechnete Masterkurven

Mit dem Wert der spontanen Polarisation kann aus den Verhältnissen zwischen den Potentialkoeffizienten die Solitonendichte w/x_0 mit Gl. 4. 60 berechnet werden. Die Tabelle 4. 3 zeigt die Ergebnisse für vier Beispiele.

f (Hz)	1400	1800	2400	3400
$6^* \alpha_4/\alpha_2$ ($\text{m}^4/\text{A}^2\text{s}^2$)	1.34×10^7	8.47×10^6	1.86×10^7	-1.15×10^8
$12^* \alpha_6/\alpha_4$ ($\text{m}^4/\text{A}^2\text{s}^2$)	1.09×10^7	1.85×10^7	5.64×10^6	-5.66×10^6
w/x_0 aus α_4/α_2	0.228	0.286	0.193	n. mgl.
w/x_0 aus α_6/α_4	0.252	0.194	0.371	n. mgl.

Tab. 4. 3 Verhältnisse der mit FAMOS ermittelten Potentialkoeffizienten und berechnete Solitonendichte w/x_0

Nach Gl. 4. 60 müßten die Verhältnisse $6^* \alpha_4/\alpha_2$ und $12^* \alpha_6/\alpha_4$ gleich groß sein. Bei den angegebenen Beispielen ist dies nur für die kleinste Frequenz annähernd richtig. Die Berechnung der Solitonendichte aus dem Quotienten α_6/α_4 liefert stark schwankende Ergebnisse. Dagegen stimmen die aus dem Quotienten α_4/α_2 erhaltenen Werte für Frequenzen kleiner als 3 kHz ungefähr mit dem aus der experimentellen Masterkurve erhaltenen Wert von 0.21 überein. Für Frequenzen größer 3 kHz, bei denen das Potential scheinbar eine Doppelmulde hat, ist eine Berechnung von w/x_0 nicht möglich. Diese Resultate stehen in engem Zusammenhang mit der guten bzw. schlechten Wiedergabe der Masterkurve für f größer bzw. kleiner 3 kHz (vgl. Abb. 4. 35).

Im Gegensatz zu den Potentialkoeffizienten ist der Koeffizient γ_I nahezu frequenzunabhängig (Abb. 4. 43). Die rechte Skale zeigt den mit Gl. 4. 60 berechneten Wert des effektiven Viskositätskoeffizienten. Der Durchschnittswert von βx_0 beträgt 0.0018 kg/ms und stimmt gut mit dem aus Fits an die Hysteresekurven erhaltenen Wert von 0.0015 kg/ms überein. Diese Übereinstimmung und die Frequenzunabhängigkeit des Koeffizienten γ_I sind weitere Indizien für die gute Beschreibung des dynamischen Umschaltverhaltens bei hohen Temperaturen mit dem in Gl. 4. 36 bzw. der Näherung Gl. 4. 56 angenommenen Ansatz für die Viskositätsfunktion. Der

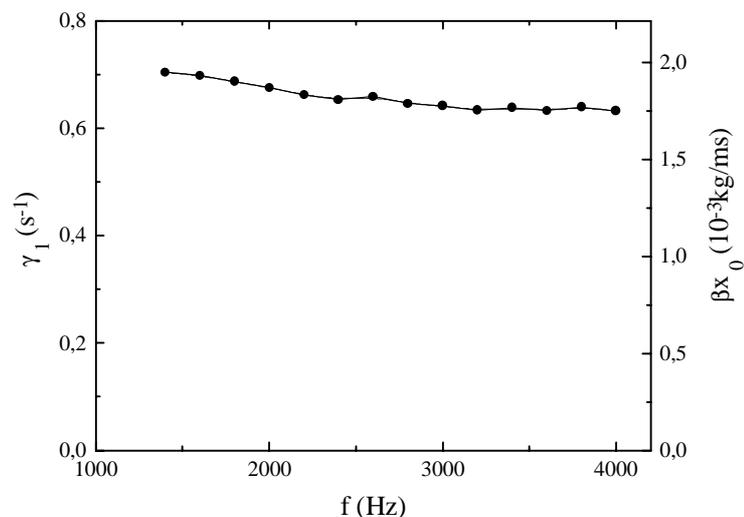


Abb. 4. 43 Frequenzabhängigkeit des Koeffizienten γ_I aus Fits mit FAMOS ($T = 191 \text{ K}$, $U_{\text{max}} = 15 \text{ V}$, $L_0 = 0.5 \text{ H}$)

leichte Abfall von γ_I mit steigender Frequenz ist möglicherweise auf die nicht berücksichtigten Pinningeffekte zurückzuführen. Es ist jedoch auch denkbar, daß eine leichte Erwärmung der Probe durch dielektrische Verluste auftrat, da bei den Messungen im Serienschwingkreis nicht mit der Impulsmethode gearbeitet werden konnte.

Somit konnten erstmals mit dem Programm FAMOS ermittelte phänomenologische Koeffizienten mit konkreten Materialparametern, hier dem Viskositätskoeffizienten βx_0 und der Solitonendichte w/x_0 , verknüpft werden.

4. 4. 3 Berücksichtigung einer Verteilung des Domänenwandabstands

Soll eine Verteilung der Domänenwanddichte innerhalb der Probe berücksichtigt werden, so kann das Differentialgleichungssystem 4. 57 nicht auf einen der Potenzreihenentwicklung entsprechenden Ansatz zurückgeführt werden und muß numerisch integriert werden.

Die m Gl. 4. 57 werden in die Positionsformulierung überführt und die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden entsprechend Gl. 4. 5 für F_{DW} eingesetzt. Der Gültigkeitsbereich ist wieder auf die Domänenwandpositionen beschränkt, für die die Domänenwände noch nicht miteinander verschmelzen. Man erhält

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_k}{dt^2} = & \frac{1}{2L_0 A_P P_0} \bar{n}_D^{-1} \left(U_{ext}(t) - U_{Me\beta} \left(x, \frac{dx}{dt} \right) - \frac{d_P}{P_0} \left(\beta \frac{dx_k}{dt} + \frac{8b}{w} \exp\left(-\frac{x_{0k}}{w}\right) \sinh\left(\frac{2x_k}{w}\right) \right) \right) \\ & - \frac{16b}{\beta w^2} \exp\left(-\frac{x_{0k}}{w}\right) \cosh\left(\frac{2x_k}{w}\right) \frac{dx_k}{dt} + \frac{16b \bar{n}_D^{-1}}{\beta w^2} \sum_{i=k}^m \frac{g_i}{x_{0i}} \exp\left(-\frac{x_{0i}}{w}\right) \cosh\left(\frac{2x_i}{w}\right) \frac{dx_i}{dt} \quad \forall k=1(1)m. \quad (4. 61) \end{aligned}$$

Dieses System wird in ein $(2m+1)$ -dimensionales System gewöhnlicher autonomer Differentialgleichungen erster Ordnung überführt. Dazu wird die $2m+1$ dimensionale Vektorfunktion $\vec{z}(t)$

$$\vec{z}(t) = \left(\vec{x}(t), \frac{d\vec{x}}{dt}, t \right)^T \quad (4. 62)$$

eingeführt, und man erhält für Gl. 4. 61

$$\begin{aligned} \frac{dz_k}{dt} = & z_{m+k} \quad \forall k=1(1)m, \\ \frac{dz_{m+k}}{dt} = & h_1 \left(U_{ext}(z_{2m+1}) - U_{Me\beta}(\vec{z}) - h_2 z_{m+k} - H_{1k} \sinh(h_3 z_k) \right) \\ & - H_{2k} \cosh(h_3 z_k) z_{m+k} + \sum_{i=k}^m H_{3i} \cosh(h_3 z_i) z_{m+i} \quad \forall k=1(1)m \\ \frac{dz_{2m+1}}{dt} = & 1. \quad (4. 63) \end{aligned}$$

Es wurden folgende Hilfsgrößen eingeführt:

$$H_{1k} = \frac{8b d_P}{w P_0} \exp\left(-\frac{x_{0k}}{w}\right), \quad H_{2k} = \frac{16b}{\beta w^2} \exp\left(-\frac{x_{0k}}{w}\right), \quad H_{3k} = \frac{16g_k b \bar{n}_D^{-1}}{x_{0k} \beta w^2} \exp\left(-\frac{x_{0k}}{w}\right)$$

$$h_1 = \frac{\bar{n}_D^{-1}}{2P_0 L_0 A_p}, \quad h_2 = \frac{\beta d_P}{P_0}, \quad h_3 = \frac{2}{w}. \quad (4.64)$$

Dieses Differentialgleichungssystem wurde mit einem RUNGE-KUTTA-Verfahren numerisch integriert. Die verwendeten Anfangswerte waren

$$x_i(t=0) = 0, \quad \frac{dx_i}{dt}(t=0) = 0 \quad \forall i=1(1)m. \quad (4.65)$$

Bei den numerischen Berechnungen zeigte sich, daß sich nach zwei bis vier Perioden ein eingeschwungener Zustand einstellt.

Die Abb. 4. 44 zeigt einen Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten Zeitreihen. Die für die Berechnung notwendige vorherige Bestimmung der Probenparameter erfolgte aus quasistatischen und dynamischen Hysteresekurven mit den in den Kapiteln 4. 2 und 4. 3 dargelegten Methoden. Die Wiedergabe der experimentellen Daten durch die berechneten ist optisch noch besser als die durch mit FAMOS angefittete Zeitreihen (vgl. Abb. 4. 40). Insbesondere werden die "Schwingungen" für hohe Werte der Polarisation sehr gut wiedergegeben. Dies ist umso bemerkenswerter, als daß hier zur Beschreibung alle (fünf) Koeffizienten als konstant und damit frequenzunabhängig angenommen wurden.

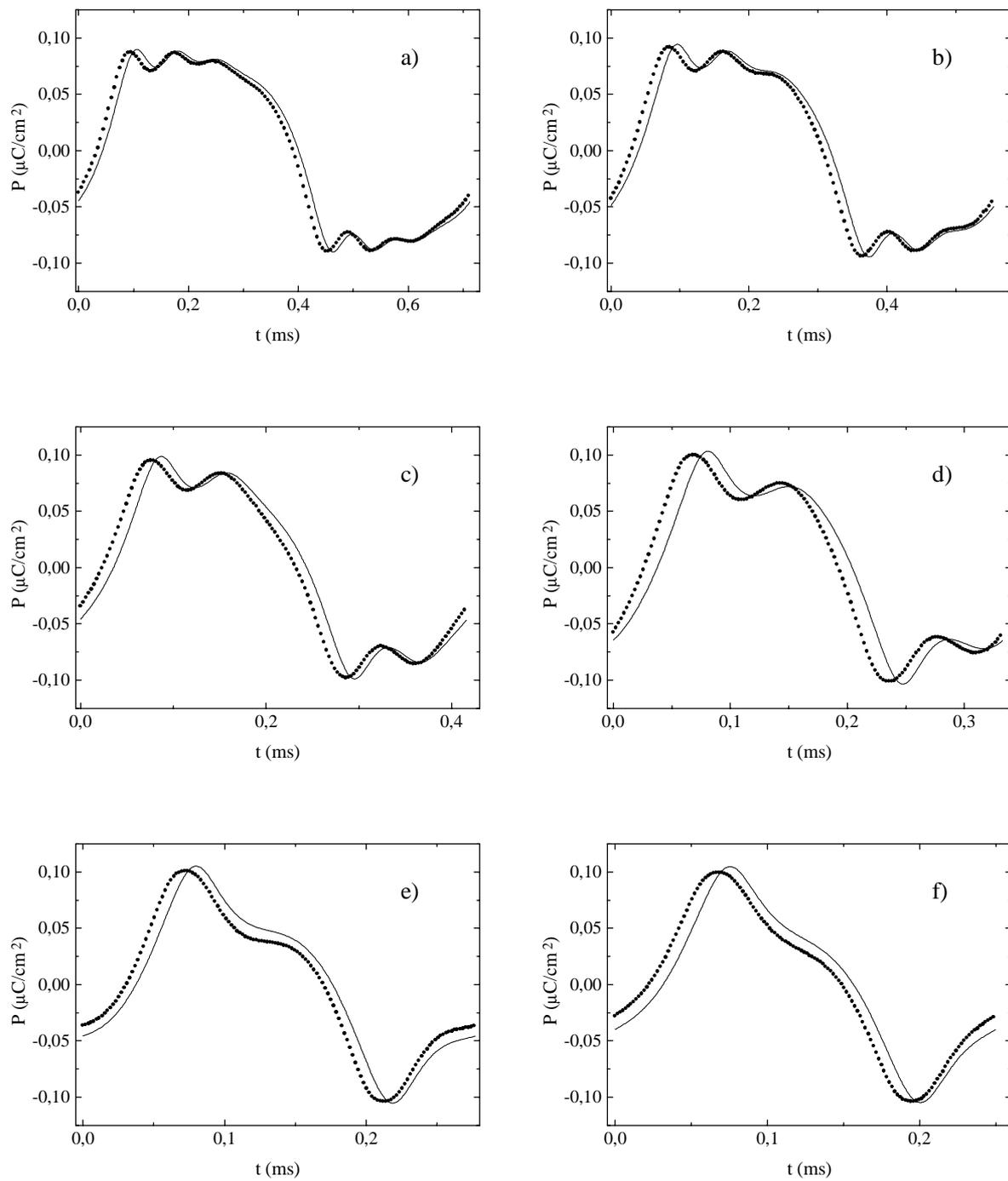


Abb. 4.47 Experimentelle (Punkte) und mit Gl. 4.63 numerisch berechnete Zeitreihen (Linie)
 a) $f = 1.4$ kHz b) $f = 1.8$ kHz c) $f = 2.4$ kHz d) $f = 3.0$ kHz e) $f = 3.6$ kHz f) $f = 4$ kHz

Die einzige zusätzliche Annahme gegenüber den in Kap. 4. 3. 2 dargelegten Überlegungen ist die Berücksichtigung einer Verteilung des Domänenwandabstandes. Um zu untersuchen, ob dies tatsächlich die Ursache für die Verbesserung der Anpassung sein kann, wurden mehrere Zeitreihen numerisch berechnet. Dabei wurde ausschließlich der Verteilungsparameter σ variiert, alle übrigen Proben- und Anregungsparameter dagegen konstant ge-

lassen. Die Ergebnisse in der Abb. 4. 48 zeigen, daß der Verteilungsparameter im wesentlichen die "Höhe der Schwingungen" beeinflusst. Dies können die Fits mit dem Programm FAMOS nicht berücksichtigen. Möglicherweise werden diese Fehlanpassungen dann durch die Frequenzabhängigkeit der mit FAMOS angefitzten Potentialkoeffizienten ausgeglichen.

Abschließend ist zu diesem Kapitel festzustellen, daß mit dem Modell zum Umschaltverhalten von Rb_2ZnCl_4 -Kristallen auch das Verhalten dieser Kristalle im nichtlinearen Serienschwingkreis verstanden werden kann.

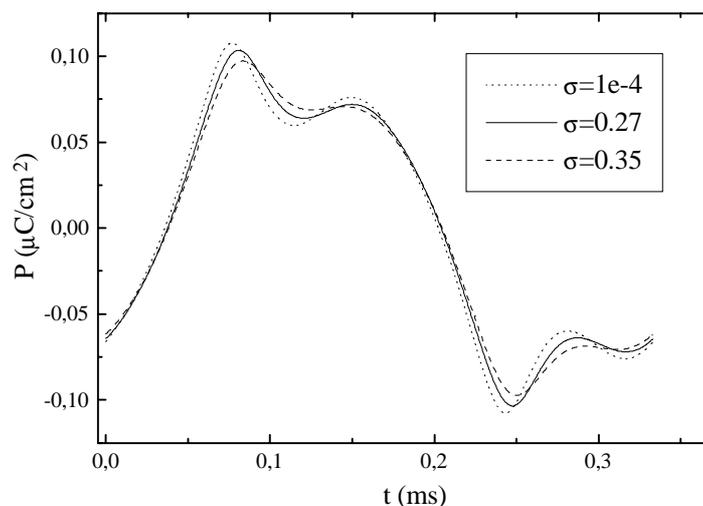


Abb. 4. 48 Mit verschiedenen Werten des Verteilungsparameters σ berechnete Zeitreihen, ($f = 3$ kHz)

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das vorgeschlagene Modell für das Umschaltverhalten von Ferroelektrika mit eindimensionaler Domänenstruktur beschreibt die experimentellen Ergebnisse für die untersuchten hochreinen Rb_2ZnCl_4 -Kristalle bei beliebigen Anregungsbedingungen gut. Dies gilt sowohl für die quasistatischen und dynamischen Hysteresekurven als auch für das Verhalten im nichtlinearen Serienschwingkreis.

Die Hysteresekurven sind im quasistatischen Fall durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden und das Pinning der Domänenwände an Defekten bestimmt. Die Anwendbarkeit des Modells ist jedoch auf Bereiche beschränkt, in denen noch kein Verschmelzen der Domänenwände stattfindet.

Die aus den quasistatischen Hysteresekurven rekonstruierte Temperaturabhängigkeit der Probenparameter stimmt mit bisherigen Vorstellungen qualitativ überein. Zusätzlich wurden detailliertere Erkenntnisse über die in diesen Kristallen ablaufenden Prozesse gewonnen:

In der Lock-in Phase ist die Solitonendichte für die untersuchten hochreinen Kristalle außer dicht unterhalb der Lock-in Phasenumwandlung höher als für Standardqualitätskristalle. Deshalb sind die Domänenwände, möglicherweise aufgrund der Abschwächung des Pinnings an Defekten, effektiv breiter, oder die Domänenwanddichte ist größer.

Der Gleichgewichtswert der Domänenwanddichte ist in der Lock-in Phase von null verschieden. Dies kann auf eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden aufgrund ihrer thermischen Fluktuationen zurückgeführt werden.

Während des Kühlprozesses, bei dem die Anzahl der Domänenwände abnimmt, wird der Gleichgewichtswert der Domänenwanddichte schnell erreicht. Beim Heizen ist zum Erreichen des Gleichgewichts die Nukleation von Domänen bzw. -wänden erforderlich. Diese Nukleation zeigt eine starke zeitliche Relaxation, als deren Ursache die Behinderung des Strippelwachstums durch benachbarte Domänenwände interpretiert wird.

Zur Beschreibung der Dynamik des Umschaltprozesses wurde ein Viskositätsgesetz für den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Domänenwand und der auf sie wirkenden Kraft eingeführt. Ein Vergleich zwischen Modell und experimentellen Daten zeigte, daß im Modell eine Verteilung des Domänenwandabstandes innerhalb des Kristalls berücksichtigt werden muß.

Wird die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden durch ein Kastenpotential angenähert, kann die Frequenzabhängigkeit des Umschaltverhaltens in ein quasistatisches Gebiet, ein dynamisches Gebiet mit nichtentarteten Hysteresekurven und ein Gebiet mit entarteten Hysteresekurven eingeteilt werden. Diese Dreiteilung wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Bei hohen Temperaturen wurde die Form der Hysteresekurven und die Frequenzabhängigkeit von Koerzitivfeldstärke und remanenter Polarisierung mit einem linearen Ansatz für das Viskositätsgesetz sehr gut wiedergegeben. Bei tiefen Temperaturen mußte für eine gute Beschreibung der dynamischen Hysteresekurven ein frequenzabhängiger, effektiver Viskositätskoeffizient eingeführt werden. Dies wird auf einen kritischen Depinningübergang mit einem Exponenten $\theta > 1$ zurückgeführt.

Die Anomalie im dynamischen Verhalten bei $T^* \approx 160$ K wird durch einen drastischen Anstieg der Pinningfeldstärke und des effektiven Viskositätskoeffizienten mit sinkender Temperatur unterhalb T^* verursacht. Dieser Anstieg kann mit einem Übergang von einer rauhen zu einer glatten Domänenwand unterhalb T^* erklärt werden.

Das Modell zum Umschaltverhalten kann auf das Verhalten von hochreinen Rb_2ZnCl_4 -Kristallen im nichtlinearen Serienschwingkreis angewandt werden. Unter Vernachlässigung einer Verteilung des Domänenwandabstands wurde das Modell auf den bisher verwendeten Ansatz in Form einer Potenzreihenentwicklung zurückgeführt. Diese phänomenologische Beschreibung gibt die experimentellen Zeitreihen gut wieder. Dabei gelang erstmals eine Korrelation von den Koeffizienten der Potenzreihenentwicklung mit physikalischen Mechanismen und Größen wie der Solitonendichte. Wenn eine Verteilung des Domänenwandabstands berücksichtigt wird, geben die numerischen Simulationen die experimentellen Zeitreihen noch besser wieder.

Aus diesen Ergebnissen ergeben sich zwei wesentliche Punkte zur Fortsetzung dieser Arbeiten.

Die Domänenwanddichte der Lock-in Phase ist durch mehrere komplexe Prozesse bestimmt, die in dieser Arbeit nur qualitativ untersucht wurden. Daher erhebt sich die Frage, ob die Gleichgewichtskurve der Domänenwanddichte auch quantitativ mit einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden erklärt werden kann. Auf der experimentellen Seite ist die Untersuchung der Relaxation der Domänenwanddichte während des Heizens von Interesse. Hier sollte die zeitliche Veränderung der Solitonendichte bei konstanter Temperatur untersucht werden.

Der kritische Depinningübergang bestimmt besonders bei tiefen Temperaturen die Dynamik des Umschaltprozesses. Daher sollten erweiterte, frequenzunabhängige Ansätze für das Viskositätsgesetz in das Modell eingeführt werden. Ihre Eignung muß im Vergleich von Modellierung und Experiment getestet werden. Dazu sind einerseits die dynamischen Hysteresekurven und die Frequenzabhängigkeit von remanenter Polarisierung und Koerzitivfeldstärke heranzuziehen. Andererseits ist auch die Feldstärkeabhängigkeit der dielektrischen Kleinsignaleigenschaften in die experimentellen Untersuchungen einzubeziehen. Hier sind besonders Anregungsfeldstärken interessant, die in der Größenordnung der Pinningfeldstärke liegen.

Für beide Ideen wären Untersuchungen von Nutzen, inwieweit das Modell und die Ergebnisse auf andere Systeme, z.B. nicht speziell gereinigte Kristalle oder andere A_2BX_4 -Kristalle, übertragen werden können.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Sheludew, I.S., "Elektrische Kristalle", Akademie-Verlag Berlin, 1975
- /2/ Sonin, A.S., Strukov, B.A., "Einführung in die Ferroelektrizität", Akademie-Verlag Berlin, 1974
- /3/ Sheludew, I.S., Shuvalov, L.A., *Kristallografia* **1** (1956), 681
- /4/ Smolenskij, G.A., Krajnik, N.N., "Ferroelektrika und Antiferroelektrika", Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, (1972)
- /5/ Fujimoto, M., "The Physics of Structural Phase Transitions", Springer-Verlag New York, (1997)
- /6/ Strukov, B.A., Levanyuk, A.P., "Ferroelectric Phenomena in Crystals", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1998)
- /7/ Landauer, R., Young, D.R., Drougard, M.E., *Journal of Applied Physics* **27**, 7 (1956), 752
- /8/ Pulvari, C.F., Kuebler, W., *Journal of Applied Physics* **29**, 9 (1958), 1315
- /9/ Pulvari, C.F., Kuebler, W., *Journal of Applied Physics* **29**, 12 (1958), 1742
- /10/ Kolmogorov, A.N., *Izvestia Akademia Nauk USSR, Ser. Math.* **3** (1937), 355
- /11/ Avrami, M., *J. Chem. Phys.* **7** (1939), 1103
- /12/ Ishibashi, Y., Takagi, Y., *Journal of the Physical Society of Japan* **31** (1971), 506
- /13/ Ishibashi, Y., "Polarization Reversal in Ferroelectrics" in "Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties", Gordon and Breach Publishers Amsterdam, (1996)
- /14/ Janta, J., *Journal of the Physical Society of Japan*, **28** Suppl. (1970), 340
- /15/ Janta, J., *Ferroelectrics*, **2** (1971), 299
- /16/ Nattermann, T., Stepanow, S., Tang, H.-L., Leschhorn, H., *Journal de Physique* **2** (1992), 1483
- /17/ Fisher, D.S., *Physical Review B* **31** (1985), 1396
- /18/ Shur, V.Y., Letuchev, V.V., Rumyantsev, E.L., *Fizika Tverdogo Tela* **26** (1984), 2510
- /19/ Shur, V.Y., Gruverman, A.L., Rumyantsev, E.L., *Ferroelectrics* **98** (1989), 29
- /20/ Shur, V.Y., Gruverman, A.L., Kuminov, V.P., Tonkachyova, N.A., *Ferroelectrics* **111** (1990), 197
- /21/ Mashiyama, H., *Journal of the Physical Society of Japan* **50** (1981), 2655
- /22/ Mashiyama, H., Tanisaki, S., Hamano, K., *Journal of the Physical Society of Japan* **50** (1981), 2139
- /23/ Iizumi, M., Gesi, K., *AIP Conference Proceedings* (1979), 211
- /24/ Gesi, K., Iizumi, M., *Journal of the Physical Society of Japan* **46** (1979), 697
- /25/ Osredkar, R., Juznic, S., Rutar, V., Seliger, J., Blinc, R., *Ferroelectrics* **24** (1979), 147
- /26/ Blinc, R., Juznic, S., Rutar, V., Seliger, J., Zumer, S., *Physical Review Letters* **44** (1980), 609
- /27/ Blinc, R., Rutar, V., Topic, B., Milia, F., Aleksandrova, I.P., Chaves, A.S., Gazzinelli, R., *Physical Review Letters* **46** (1981), 1406
- /28/ Unruh, H.-G., Levstik, A., Scott, J.F., Clark, N.A., "Incommensurate Crystals, Liquid Crystals and Quasicrystals", Plenum Publishing Cooperation, (1987), 163
- /29/ Sannikov, D.G., *Journal of the Physical Society of Japan*, **49B** (1980), 75
- /30/ Prelovšek, P., *Journal of Physics C* **16** (1983), 3257
- /31/ Mashiyama, H., Unruh, H.-G., *Journal of Physics C* **16** (1983), 5009
- /32/ Levstik, A., Prelovšek, P., Filipic, C., Zeks, B., *Physical Review B* **25** (1982), 3416
- /33/ Ishibashi, Y., *Journal of the Physical Society of Japan* **59** (1990), 4148

- /34/ McMillan, W.L., *Physical Review B* **14** 4 (1976), 1496
- /35/ Bak, P., Emery, V.J., *Physical Review Letters* **36** (1976), 978
- /36/ Novotná, V., Kabelka, H., Fousek, J., Havránková, M., Warhanek, H., *Physical Review B* **47** (1993), 11019
- /37/ Holakovský, J., Dvořák, V., *Journal of Physics C* **21** (1988), 5449
- /38/ Sawada, S., Shiroishi, Y., Yamamoti, A., Takashige, M., Matsuo, M., *Journal of the Physical Society of Japan* **43** (1977), 2099
- /39/ Sawada, S., Shiroishi, Y., Yamamoto, A., *Ferroelectrics* **21** (1977), 413
- /40/ Wada, M., Sawada, A., Ishibashi, Y., “Symmetries and Broken Symmetries in Condensed Matter Physics”, *Proceedings of the Colloque Pierre Curie* (1981), 241
- /41/ Wada, M., Sawada, A., Ishibashi, Y., *Journal of the Physical Society of Japan* **50** (1981), 531
- /42/ Unruh, H.-G., *Journal of Physics C* **16** (1983), 3245
- /43/ Fousek, J., Kroupa, J., Chapelle, J., *Solid State Communications* **63** (1987), 769
- /44/ Deguchi, K., Sato, S., Hirano, K., Nakamura, E., *Journal of the Physical Society of Japan* **53** (1984), 2790
- /45/ Hamano, K., Ikeda, Y., Fujimoto, T., Ema, K., Hirotsu, S., *Journal of the Physical Society of Japan* **49** (1980), 2278
- /46/ Godefroy, G., Jannot, B., Dumas, C., Janovec, V., *Ferroelectrics* **87** (1988), 233
- /47/ Pokrovsky, V.L., *Journal de Physique* **42** (1981), 761
- /48/ Prelovšek, P., Blinc, R., *Journal of Physics C* **17** (1984), 577
- /49/ Hamano, K., Ema, K., Hirotsu, S., *Ferroelectrics* **36** (1981), 343
- /50/ Mashiyama, H., Tanisaki, S., Hamano, K., *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 8 (1982), 2538
- /51/ Trubitsyn, M.P., Bochkova, T.M., *Ferroelectrics* **103** (1990), 11
- /52/ Shuvalov, L.A., Gridnev, S.A., Prasolov, B.N., Gorbatenko, V.V., *Ferroelectrics* **111** (1989), 243
- /53/ Fousek, J., Kroupa, J., Chapelle, J., *Ferroelectrics* **79** (1988), 573
- /54/ Sorge, G., Maack, H., Shuvalov, L.A., *Physica Status Solidi A* **93** (1986), 315
- /55/ Hamano, K., Sakata, H., Ema, K., *Journal of the Physical Society of Japan* **54** (1985), 2021
- /56/ Hamano, K., Sakata, H., Ema, K., *Ferroelectrics* **137** (1992), 235
- /57/ Unruh, H.-G., Levstik, A., *Ferroelectrics* **78** (1988), 259
- /58/ Levstik, A., Unruh, H.-G., *Ferroelectrics* **78** (1988), 173
- /59/ Levstik, A., Unruh, H.-G., Prelovšek, P., *Physical Review Letters* **58** (1987), 1953
- /60/ Jacobs, A.E., Walker, M.B., *Physical Review B* **21** (1980), 4132
- /61/ Jacobs, A.E., *Physical Review B* **33** (1986), 6340
- /62/ Levstik, A., Unruh, H.-G., *Physical Review B, Rapid Communications* **36**, 1 (1987), 872
- /63/ Hamano, K., Sakata, H., Yoneda, K., Ema, K., Hirotsu, S., *Phase Transitions* **11** (1996), 279
- /64/ Hamano, K., Sakata, H., Izumi, H., Yoneda, K., Ema, K., *Proceedings of the sixth international meeting on ferroelectricity, Oyo Butsuri Gakkai Tokyo*, (1985), 796
- /65/ Novotná, V., Fousek, J., Kroupa, J., Hamano, K., Havránková, M., *Solid State Communications* **83** (1992), 101
- /66/ Hamano, K., Sakata, H., Izumi, H., Yoneda, K., Ema, K., *Japanese Journal of Applied Physics, Supplement* **24** (1985), 796

- /67/ Müller, V., Hauke, T., Beige, H., Fousek, J., *Ferroelectrics* **176** (1996), 107
- /68/ Bestgen, H., *Solid State Communications* **58** (1986), 197
- /69/ Müller, V., Fousek, J., Havránková, M., Straube, U., *Ferroelectrics* **157** (1993), 33
- /70/ Tsuda, K., Yamamoto, N., Yagi, K., *Journal of the Physical Society of Japan* **57** (1988), 2057
- /71/ Tsuda, K., Yamamoto, N., Yagi, K., *Acta Crystallographica A* **44** (1988), 864
- /72/ Leven, R. W., Koch, B.-P., Pompe, B., "Chaos in dissipativen Systemen", Akademie Verlag Berlin, (1994)
- /73/ Brauer, E., Dissertation, Halle/S., (1992)
- /74/ Blochwitz, S., Dissertation, Halle/S., (1995)
- /75/ Beige, H., Diestelhorst, M., Forster, R., Albers, J., Petersson, J., *Acta Physica Polonia* **81** (1992), 413
- /76/ Brauer, E., Blochwitz, S., Beige, H., *International Journal of Bifurcation and Chaos* **4** (1994), 1031
- /77/ Diestelhorst, M., Hoffmann R., Beige, H., *Japanese Journal of Applied Physics* **24** 2 (1985), 1019
- /78/ Schneider, H., Diplomarbeit, Halle/S., (1993)
- /79/ Hauke, T., Müller, V., Beige, H., *Ferroelectrics* **172**, 425, (1995)
- /80/ Blochwitz, S., Habel, R., Diestelhorst, M., Beige, H., *Proceedings of the 3rd Experimental Chaos Conference, Edinburgh*, (1995), 231
- /81/ Habel, R., Dissertation, Halle/S., (1997)
- /82/ Borchard, G., Rost A., *Beschreibung zum Hysterekurvenschreiber*, Halle
- /83/ Steinhausen, R., Diplomarbeit, Halle/S., (1997)
- /84/ Nagai, T., Kawasaki, K., *Physica* **120** A (1983), 587
- /85/ Zhang, J., Hamano, K., Abe, K., Mitsui, T., Sakata, H., Ema, K., *Journal of the Physical Society of Japan* **65** 1 (1996), 149
- /86/ Nattermann, T., *Physica Status Solidi B* **133** (1986), 65
- /87/ Hauke, T., Müller, V., Beige, H., Fousek, J., *Journal of Applied Physics* **79** (1996), 7958
- /88/ Ishibashi, Y., *Ferroelectrics* **169** (1995), 1
- /89/ Rice, T.M., Whitehouse, S., Littlewood, P., *Physical Review B* **24** (1981), 2571
- /90/ Lajzerowicz, J., Levanyuk, A.P., *Physical Review B* **49** 22 (1994), 15475
- /91/ Lajzerowicz, J., Levanyuk, A.P., Minyukov, S.A., *Physical Review B* **54** 17 (1996), 12073
- /92/ Strehmel, K., Weiner, R., "Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen", B. G. Teubner Stuttgart, 1995

ANHANG

Beschreibung des verwendeten Runge-Kutta-Verfahrens

Die in der Physik häufig auftretenden expliziten Systeme von Anfangswertaufgaben gewöhnlicher n -dimensionaler Differentialgleichungen m -ter Ordnung lassen sich auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$z'(t) = G(t, z(t)), \quad z(t_0) = z_0$$

mit der Dimension $m \cdot n$ zurückführen. Für deren numerische Lösung werden häufig die zu den Einschrittverfahren zählenden expliziten RUNGE-KUTTA-Verfahren verwendet. In dieser Arbeit wurde ein vierstufiges Verfahren, das sogenannte klassische RUNGE-KUTTA-Verfahren, eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung findet man in [92]. Das Koeffizientenschema hat die folgende Gestalt:

0					
1/2	1/2				
1/2	0	1/2			
1	0	0	1		
	1/6	1/3	1/3	1/6	

In das Programm wurde eine Schrittweitensteuerung mittels RICHARDSON-Extrapolation eingearbeitet, wobei die sogenannten Sicherheitsfaktoren $\alpha_{min} = 0.2$ und $\alpha_{max} = 5$ gewählt wurden. Für die zur Steuerung notwendigen Werte für absolute und relative Toleranz wurden $a_{tol} = 4e-6$ und $r_{tol} = 5e-6$ verwendet.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe.

Andere als von mir angegebene Quellen und Hilfsmittel wurden nicht benutzt.

Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Halle (Saale), den 21. Juli 1999

Tilo Hauke

Lebenslauf

Allgemeine Angaben

Name: Tilo Hauke
geboren am: 30.05.1968 in Zeitz, Burgenlandkreis
Eltern: Stefanie und Herbert Hauke
Familienstand: ledig
Adresse: Victor-Scheffel-Str. 14, 06114 Halle/S.

Schule

1974-1984 Zehnklassige Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule
Abschlußprädikat "Ausgezeichnet"
1984-1986 Spezialklassen für Mathematik und Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
1986 Abitur, Prädikat "Sehr gut"
1986-1988 Ableistung des Wehrdienstes

Studium

1988 Aufnahme eines Physikstudiums an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
1991 Vordiplom (1,0)
1993 Diplomarbeit in der Fachgruppe "Nichtlineare Dynamik/Ferroelektrizität" zum Thema "Elektromechanische Eigenschaften ferroelektrischer dünner Schichten"
Diplom, Prädikat "Sehr gut"

Berufliche Tätigkeit

1/94-10/96 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Forschungsprojekt "Nichtlineare Dynamik hochreiner Lock-in Phasen"
3/95 Ferienkurs der KFA Jülich "Elektrokeramische Materialien"
11/96-10/97 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und stellvertretender Projektleiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Forschungsprojekt (gemeinsam mit dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg):
"Elektromechanische Eigenschaften dünner PZT-Schichten"
11/97-10/98 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg im Forschungsprojekt (gemeinsam mit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
"Elektromechanische Eigenschaften dünner PZT-Schichten"
10/98 Preisträger des Takagi-Award auf der 4th International Conference on Intelligent Materials
seit 11/98 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und stellvertretender Projektleiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in den Forschungsprojekten (gemeinsam mit dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg und dem Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe Dresden):
"Elektromechanische Eigenschaften dünner PZT-Schichten",
"1-3 Komposite mit PZT-Fasern"

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Beige für die Überlassung des Themas und die hervorragende Betreuung der Dissertation. Für die vielen anregenden Diskussionen und kritischen Hinweise danke ich ebenso Herrn Dr. Müller. Auch allen anderen Mitgliedern der Fachgruppe "Nichtlineare Dynamik/Ferroelektrizität" sowie Frau Seifert vom ISC Würzburg, die durch ausgezeichnete Zusammenarbeit und viele nützliche Ratschläge zum Zustandekommen dieser Arbeit beitrugen, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Für die moralische Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit danke ich meinen Eltern und Frau Kirstin Funke von ganzem Herzen.