

Ferroelektrizität

Michael Rill

Angewandte Physik · Universität Karlsruhe (TH)

21. März 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Gittermodell und qualitative Erkenntnisse	1
1.1	Dielektrika	1
1.2	Allgemeines zu Ferroelektrika	1
1.3	Diskussion und Messung der Hystereseurve	3
1.3.1	Die Schaltung	3
1.3.2	Die Hystereseurve	5
1.4	Messung der Suszeptibilität eines Ferroelektrikums	6
1.5	Probleme des Gittermodells	6
2	Thermodynamik der Ferroelektrika	9
2.1	Phasenübergang 2. Ordnung	10
2.1.1	c_1 und $c_2 > 0$; c_3 vernachlässigbar	10
2.1.2	$c_1 < 0$; $c_2 > 0$; c_3 vernachlässigbar	11
2.1.3	Berechnung der Koerzitivfeldstärke E_K	13
2.2	Phasenübergang 1. Ordnung	14
2.2.1	c_1 sowohl positiv als auch negativ ; $c_2 < 0$; $c_3 > 0$	14
2.3	Einfluss des elektrischen Feldes auf den Phasenübergang 1. Ordnung	16

Inhaltsverzeichnis

1 Gittermodell und qualitative Erkenntnisse

1.1 Dielektrika

Allgemein ist der Zusammenhang zwischen der dielektrischen Verschiebung \vec{D} und der Polarisation \vec{P} bei dielektrischen Kristallen durch

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.1)$$

gegeben, wobei die Polarisation bei kleinen angelegten Feldern in den meisten Fällen (jedoch *nicht* bei Ferroelektrika) wiederum proportional zu \vec{E} ist:

$$\vec{P}_{\text{Diel}} = \epsilon_0 \chi \vec{E} . \quad (1.2)$$

Im isotropen Fall kann die dielektrische Verschiebung auch als

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$$

geschrieben werden. Die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r hängt dann mit der dielektrischen Suszeptibilität χ über $\chi = \epsilon_r - 1$ zusammen.

1.2 Allgemeines zu Ferroelektrika

Ferroelektrika sind Dielektrika, in denen auch in Abwesenheit eines elektrischen Feldes eine spontane Polarisation existiert. D.h. die Summe aller Dipolmomente $\sum \vec{m}$ innerhalb des gesamten Kristallvolumens ist ungleich Null. Die spontane Polarisation ist durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\vec{P}_s = \frac{\sum \vec{m}}{V_{\text{Kristall}}} = \frac{\sum Q}{A_{\perp} \text{ Polarisation}} . \quad (1.3)$$

Die Ausrichtung von Dipolmomenten bei Ferroelektrika findet im Gegensatz zu herkömmlichen Dielektrika in sogenannten *Domänen* statt. Dies sind Teilvolumina des Kristalls, in denen die Dipolmomente in die gleiche Richtung zeigen.

Zwar suggeriert der Name „Ferroelektrika“, dass das Element „Eisen“ (lat. *ferrum*) dieser Materialgruppe angehört. Dies ist jedoch offensichtlich falsch, da Eisen wohlbekanntermaßen ein Metall ist. Die Bezeichnung rührt tatsächlich von diversen Ähnlichkeiten zu der Beschreibung *ferromagnetischer* Kristalle. So treten z.B. in beiden

1 Gittermodell und qualitative Erkenntnisse

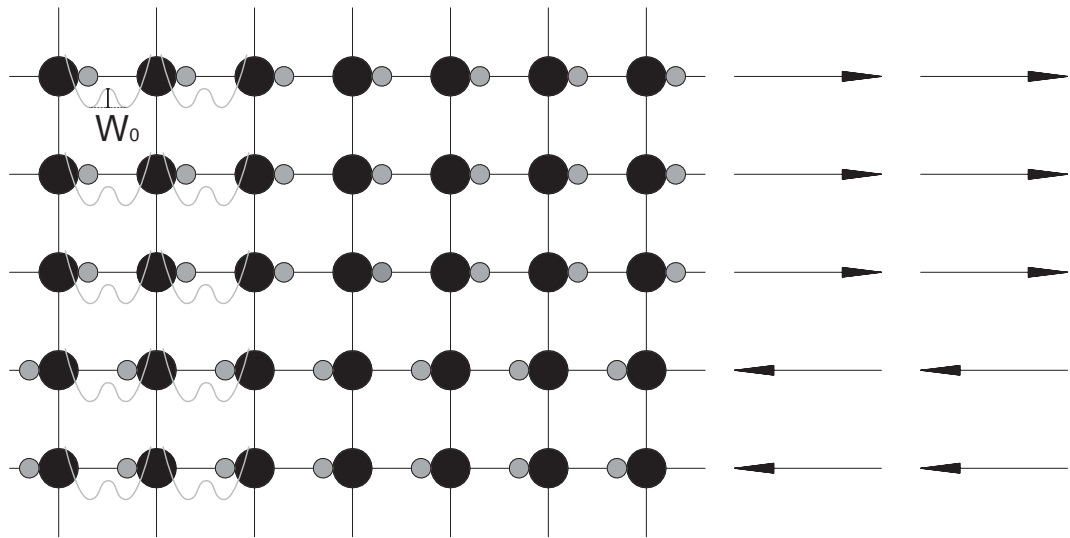


Abbildung 1.1: Schematische Struktur eines fiktiven ferroelektrischen Kristalls zur Veranschaulichung des Gittermodells. Die schwarzen Kreise stellen im Text beschriebenen Beispiel negativ geladene Ionen dar. Die grauen Kreise sind positiv geladene Ionen, die sich bei thermischem Gleichgewicht im Potentialminimum (siehe hellgraue Kurve) befinden. Die Pfeile auf der rechten Seite symbolisieren die Polarisationsrichtung der beiden Domänen.

Fällen die obengenannten Domänen und das Hystereseverhalten bei äußeren Feldern auf.

Eine extrem vereinfachte, qualitative Veranschaulichung des mikroskopischen Mechanismus ist in Abbildung 1.1 anhand eines fiktiven, zweidimensionalen Kristalls gezeigt. Die grauen Kreise stellen beispielsweise einfach-positiv geladene Ionen und die schwarzen Kreise einfach-negativ geladene Ionen dar, die in einem quadratischen Gitter angeordnet sind. Zwischen den positiv geladenen Ionen bildet sich ein Potential mit zwei Minima aus, dessen Abhängigkeit vom Ort durch die hellgrauen Kurven gegeben ist.

Solange von außen keine Energie (in thermischer oder elektrischer Form) zugeführt wird, befindet sich das System genau dann im Gleichgewicht, wenn die negativen Ionen in jeweils einem der beiden zugehörigen Potentialminima lokalisiert sind. Wird von außen eine Energie $W < W_0$ zugeführt, so können die negativ geladenen Ionen die Potentialbarriere nicht überwinden und bewegen sich nur innerhalb der Potentialmulde. Demzufolge beobachtet man in diesem Fall ein Verhalten, das man auch von herkömmlichen Dielektrika kennt.

Ist jedoch $W > W_0$, so können sich alle Ionen innerhalb einer Domäne dem äußeren Feld anpassen und die Polarisationsrichtung ändern. Dies entspricht einem ferroelektrischen Verhalten. Tatsächlich wird die Umpolung durch Wanderung der Domänengrenzen und durch Keimbildung neuer Domänen initiiert. Aufgrund der komplexen Vorgänge auf atomarer Skala folgt eine nicht-triviale Abhängigkeit der Polarisierung vom angelegten Feld, so dass in Gleichung (1.2) die Suszeptibilität zum einen als Tensor geschrieben und zum anderen durch eine effektive Größe $\bar{\chi}_{\text{eff}}$ ersetzt werden

1.3 Diskussion und Messung der Hysteresekurve

muss:

$$\vec{P}_s = \varepsilon_0 \bar{\chi}_{\text{eff}}(E, T) \cdot \vec{E} . \quad (1.4)$$

$\bar{\chi}_{\text{eff}}(E, T)$ ist in der Nähe des Phasenübergangs vom ferroelektrischen zum paraelektrischen Zustand (siehe Abschnitt 2.1 und 2.2) *sehr viel größer als Eins*, was die folgenden Betrachtungen vereinfachen wird.

Da laut [1] die mikroskopische Modelle bislang das physikalische Verhalten dieser Materialien nicht detailliert und widerspruchsfrei erklären, muss man für die quantitative Untersuchung die Thermodynamik bemühen. Doch zuvor wollen wir auf die experimentelle Vorgehensweise eingehen. Dabei gehen wir einfachheitshalber von isotropen Materialien aus, so dass Vektor- und Tensorpfeile in den folgenden Berechnungen weggelassen werden.

1.3 Diskussion und Messung der Hysteresekurve

1.3.1 Die Schaltung

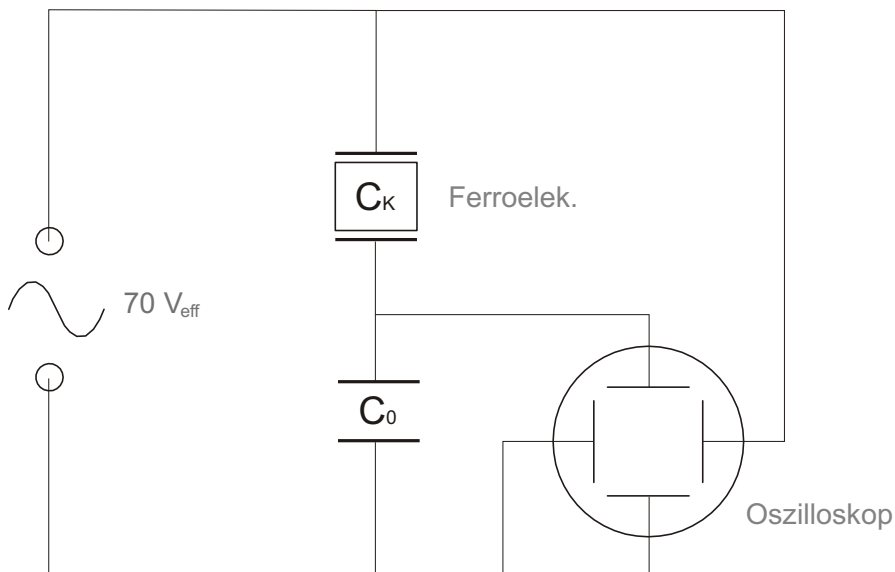


Abbildung 1.2: Sawyer-Tower-Schaltung zur Visualisierung der Hysteresekurve eines Ferroelektrikums. C_K ist die Kapazität des untersuchten ferroelektrischen Kristalls und $C_0 = 0,9 \mu\text{F}$ eine bekannte Kapazität.

Die Abhängigkeit der dielektrischen Verschiebung D vom angelegten äußeren Feld E_a kann mithilfe der Sawyer-Tower-Schaltung aus Abbildung 1.2 gemessen werden. Dabei wird der ferroelektrische Kristall zwischen Kondensatorplatten geklemmt, woraus eine Kapazität C_K folgt. Zusätzlich wird ein Kondensator mit bekannter Kapazität C_0 in Reihe geschaltet. An den Kapazitäten misst man anschließend den Spannungsabfall mithilfe eines Oszilloskops.

1 Gittermodell und qualitative Erkenntnisse

Eigentlich sollte man meinen, dass die dielektrische Verschiebung direkt am ferroelektrischen Kristall gemessen wird. Wenn man jedoch das Schaltbild betrachtet, fällt auf, dass der y-Kanal des Oszilloskops die bekannte Kapazität C_0 abgreift. Wie kann das sein? Aufgrund der hohen Innenwiderstände des Oszilloskops fließt nahezu der gesamte Strom über die beiden Kapazitäten. Folglich kann man die beiden Schleifen der Oszilloskopkanäle für unseren Gedankengang zunächst ausblenden. Die erste Kirchhoffsche Regel besagt, dass in einem Knoten die Summe der einfließenden Ströme gleich der Summe der ausfließenden Ströme ist. Beide Kondensatoren werden also vom gleichen Strom durchflossen, und folglich sitzt auf beiden die gleiche Ladungsmenge ($\dot{Q}_K = \dot{Q}_0 \Rightarrow Q_K = Q_0$). Zusätzlich liegt bei der Messung noch das äußere Feld E_a an, so dass wegen Gleichung 1.1 für die dielektrische Verschiebung D_K des Kondensators mit der Kapazität C_K folgendes gilt:

$$\begin{aligned} D_K &= \varepsilon_0 E_a + P_s \\ &= \varepsilon_0 E_a + \varepsilon_0 \chi_{\text{eff}} E_a \\ &\stackrel{\chi_{\text{eff}} \gg 1}{\approx} P_s \end{aligned}$$

Erinnern wir uns an die Definition (1.3), so ergibt sich die spontane Polarisation des Ferroelektrikums zu

$$P_s = \frac{Q_K}{A_K} = \frac{C_K U_K}{A_K} \quad (1.5)$$

$$\stackrel{\text{Kirchhoff-Regel}}{=} \frac{Q_0}{A_K} = \frac{C_0 U_0}{A_K} \quad (1.6)$$

Bei Gleichung (1.5) hätte man das Problem, dass C_K nicht direkt messbar wäre. Jedoch sind die Größen von (1.6) vollständig bekannt bzw. einfach bestimmbar.

Weiterhin erkennt man in Abbildung 1.2, dass das äußere Feld E_a über beiden Kondensatoren gemessen wird, obwohl eigentlich nur der Anteil der ferroelektrischen Kapazität auf der x-Achse des Oszilloskops sichtbar gemacht werden soll. Doch durch folgende Abschätzung wird klar, warum dies in der Sawyer-Tower-Schaltung trotzdem funktioniert:

$$E_a = \frac{U_x}{d_K} = \frac{Z I_x}{d_K} = \frac{I_x}{d_K} \left(\frac{1}{i\omega C_K} \right) \quad (1.7)$$

$$\approx \frac{I_x}{d_K} \left(\frac{1}{i\omega C_K} + \frac{1}{i\omega C_0} \right), \quad (1.8)$$

wobei Z die Impedanz der Kapazität C_K ist. Der Übergang von Gleichung (1.7) zu (1.8) kommt dadurch zustande, dass trotz der hohen effektiven Suszeptibilität χ_{eff} des Ferroelektrikums $C_0 \gg C_K$ gelten soll. Folglich resultiert aus der Addition des Terms $\frac{1}{i\omega C_0} \approx 0$ kein großer Fehler und es kann somit die Spannung des äußeren Feldes in guter Näherung auch über beiden Kondensatoren gemessen werden.

1.3.2 Die Hysteresekurve

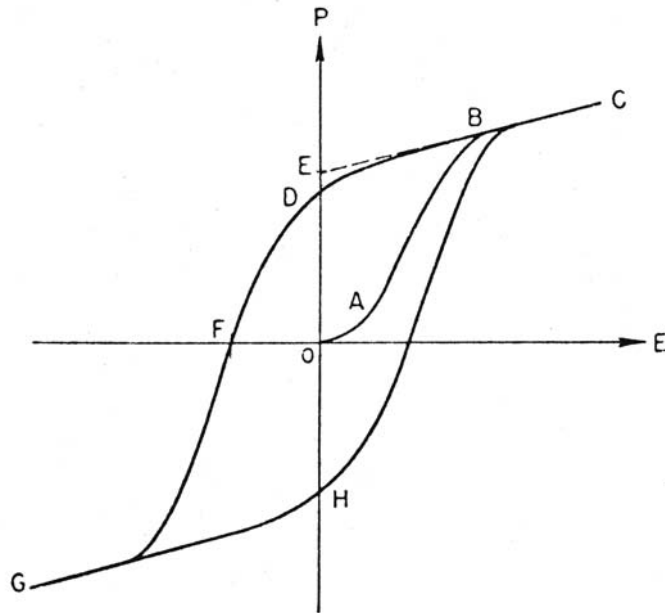


Abbildung 1.3: Die ferroelektrische Hysterese-Schleife $P(E)$ mit der Neukurve bei A, der Sättigung bei C und G, der Remanenzpolarisation bei D und der Koerzitivfeldstärke bei F. Quelle: [3]

Schauen wir uns nun das Bild des Oszilloskops aus der Sawyer-Tower-Schaltung in Abbildung 1.3 an. Am Punkt 0 sind genauso viele Domänen in die positive Richtung wie auch in die negative Richtung orientiert. Die Gesamtpolarisation des Kristalls ist folglich Null. Wenn man ein kleines, positives E-Feld anlegt, wird man bis zum Punkt A eine lineare Beziehung zwischen P und E beobachten.

Erhöhen wir das Feld weiter, so wird dem System genügend Energie zur Verfügung gestellt, um Domänen umklappen zu lassen. In diesem Bereich (zwischen Punkt A und B) gilt das lineare Verhältnis nicht mehr. Bei einer weiteren Erhöhung des äußeren Feldes werden schließlich alle Dipole in einer Richtung orientiert und die Hysteresekurve geht in Sättigung (Punkt C). In diesem Fall existiert im ganzen Kristall nur noch eine einzige Domäne.

Wenn man die Feldstärke wieder senkt, bzw. gegen Null gehen lässt, bleibt eine Restpolarisation übrig, da ein Überschuss von Domänen in positiver Richtung orientiert ist (Punkt D). Man spricht von der *Remanenzpolarisation* P_r . Wird das E-Feld negativ, so klappen die Domänen allmählich um bis wiederum die eine Hälfte der Domänen in die positive und andere in die negative Richtung zeigen (Punkt F). Das Feld, das hierfür benötigt wird, nennt man *Koerzitivfeld* E_K . Erhöht man das negative E-Feld weiter, so wird man schließlich eine Ausrichtung aller Domänen in die negative Richtung erreichen. Es tritt wieder eine Sättigung auf (Punkt G).

1.4 Messung der Suszeptibilität eines Ferroelektrikums

In Abschnitt 1.2 wurde bereits diskutiert, dass es bei Ferroelektrika nicht ohne weiteres möglich ist, die Suszeptibilität zu messen, da sie sowohl von der Temperatur als auch vom äußeren Feld (vgl. Gleichung (1.4)) und der Vorgeschichte des Kristalls abhängt. Man kann diese Problematik jedoch umgehen, indem die Dipole des ferroelektrischen Kristalls zunächst mithilfe einer hohen Gleichspannung ausgerichtet werden. Danach legt man nur sehr kleine Felder an, so dass – im Bild des Gittermodells aus Abbildung 1.1 – die Ionen nicht von einem Potentialminimum ins andere übergehen können, bzw. die Domänen nicht umklappen. Man bewegt sich folglich in der Hystereseurve nur knapp um die Remanenzpolarisation. In diesem Bereich ist die Steigung der Hystereseurve annähernd linear. Folglich kann man zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante die Gleichung für herkömmliche Dielektrika

$$C_K = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A_K}{d_K} \quad (1.9)$$

verwenden und die Suszeptibilität danach mit $\chi = \varepsilon_r - 1$ bestimmen.

1.5 Probleme des Gittermodells

Das besprochene Gittermodell gibt die realen Bedingungen natürlich nur sehr qualitativ wieder. Tatsächlich sind die mikroskopischen Mechanismen weitaus komplizierter:

- Im Modell schaut man sich Paare von gegenseitig geladenen Atomen A^- und B^+ an, woraus sich als Dipolmoment $\vec{m} = Q \cdot (\vec{AB})$ ergibt. Tatsächlich ist nicht klar, in welche Richtung der Vektor \vec{AB} zeigt, so dass man eigentlich

$$\vec{m} = \int \rho(\vec{r}) dV$$

ansetzen müsste.

- Der Betrag des Dipolmoments hängt nicht nur von ionischen Kräften, sondern auch von der Lage und Form der Elektronenorbitale (\rightarrow elektronischer Beitrag) ab.
- Es wurde bisher nicht berücksichtigt, dass es auch Bindungskräfte zwischen den A^- - und B^+ untereinander gibt. Daher können sich die negativen Ionen nicht unabhängig voneinander bewegen, so wie dies im Gittermodell zunächst erscheint.
- Im Modell geht man davon aus, dass der Kristall von vorneherein polarisierbar ist. Es kann nicht klären, wie es überhaupt aufgrund interatomarer Kräfte zu Gitterverzerrungen im Kristall kommt, die wiederum eine effektive Polarisation hervorrufen.
- Die Polarisation des Kristalls liefert zunächst einen viel größeren Beitrag zum lokalen Feld als das äußere, angelegte Feld. Jedoch hat das lokale Feld wiederum

1.5 Probleme des Gittermodells

einen Einfluss auf die Polarisierung, so dass sich bei jeder Änderung des lokalen Feldes erneut ein Gleichgewicht im gesamten System einstellen muss.

Es gibt eine Reihe von mikroskopischen Theorien, die wesentlich detaillierter in die Thematik einsteigen als das Gittermodell, doch scheitern alle laut [1] auf quantitativer Ebene.

1 Gittermodell und qualitative Erkenntnisse

2 Thermodynamik der Ferroelektrika

Eine makroskopische, thermodynamische Theorie beschreibt die physikalischen Messgrößen im Gegensatz zu den mikroskopischen Modellen phänomenologisch. Besonders interessant ist dabei das Verhalten des Phasenübergangs bei der kritischen Temperatur T_c . Man unterscheidet dabei Phasenübergänge erster Ordnung, bei denen eine latente Wärme auftritt, und zweiter Ordnung, die keine latente Wärme aufweisen und daher bei konstanter Wärmezufuhr- bzw. Wärmeabfuhr mit einer kontinuierlichen Temperaturänderung vonstatten gehen.

Aus den Hauptsätzen der Thermodynamik folgt, dass sich ein System genau dann im Gleichgewicht befindet, wenn das betrachtete thermodynamische Potential minimal wird. Bei Ferroelektrika eignet sich die Freie Energie F , da das entsprechende Differential dF alle messbaren Parameter des Aufbaus enthält. Die Freie Energie lässt sich schreiben als

$$F = U - TS ,$$

mit der inneren Energie U , der absoluten Temperatur T , der Entropie S , dem elektrischen Feld E und der Polarisierung P . Das Differential der Freien Energie dF folgt dann zu

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS + EdP - TdS - SdT \\ &= -SdT + EdP , \end{aligned}$$

wobei für das Differential der Inneren Energie $dU = TdS + EdP$ eingesetzt wurde. Hält man die Temperatur bei der Messung konstant, so bleibt nur noch die Polarisierung als frei einstellbare Größe übrig.

Doch wie sieht die Freie Energie tatsächlich aus? Der russische Physiker Landau lieferte zu dieser Problematik einen wichtigen Ansatz infolgedessen das betrachtete Potential beim Phasenübergang nach dem sog. Ordnungsparameter entwickelt werden kann¹. Damit ergibt sich folgende Polynomentwicklung nach dem Ordnungsparameter P :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}c_1P^2 + \frac{1}{4}c_2P^4 + \frac{1}{6}c_3P^6 + \dots - EP \quad (2.1)$$

Dabei ist P die Polarisierung, c_n sind temperaturabhängige freie Parameter, E ist ein von außen angelegtes, elektrisches Feld und F_0 ist die Freie Energie des vollständig unpolarisierten Kristalls. In der obigen Gleichung kommen nur gerade Potenzen vor, da

¹Aufbauend auf Landaus Theorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung argumentierten Landau und Ginzburg, dass die freie Energie F eines Supraleiters nahe dem Phasenübergang durch den komplexen Ordnungsparameter Ψ ausgedrückt werden kann. Dieser beschreibt, inwieweit sich das System im supraleitenden Zustand befindet. $\Psi = 0$ entspricht dabei dem Normalzustand.

2 Thermodynamik der Ferroelektrika

die Freie Energie unabhängig von der Richtung der Polarisierung² sein soll. Demzufolge haben wir es lediglich mit einem eindimensionalen Problem zu tun.

Die Freie Energie wird minimal, wenn

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = c_1 P + c_2 P^3 + c_3 P^5 + \dots - E = 0 \quad \text{und} \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_T = c_1 + 3c_2 P^2 + 5c_3 P^4 > 0 . \quad (2.3)$$

Um die Übergänge beschreiben zu können, muss man zunächst verstehen, wie die freien Parameter genau aussehen. Dabei soll das äußere angelegte Feld E vernachlässigbar klein sein. Durch Parametervariation machen wir im Folgenden mögliche Fallunterscheidungen.

2.1 Phasenübergang 2. Ordnung

2.1.1 c_1 und $c_2 > 0$; c_3 vernachlässigbar

Zunächst seien c_1 und c_2 die einzigen freien Parameter. Damit ergibt sich aus Gleichung (2.2) unter Vernachlässigung des P^5 -Terms folgende Abhängigkeit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial P} &= c_1 P + c_2 P^3 \\ \Leftrightarrow 0 &= P_s \cdot (c_1 + c_2 P^2) . \end{aligned}$$

In diesem Fall ist die spontane Polarisierung $P_s = P(E = 0) \equiv 0$ die einzige Lösung und wegen (2.3) ein Minimum. Hierbei muss es sich also um die paraelektrische Phase handeln, und der Kristall verhält sich folglich wie ein herkömmliches Dielektrikum mit

$$P = \chi_a \varepsilon_0 E \quad (2.4)$$

Als χ_a wird dabei die Suszeptibilität im paraelektrischen Zustand bezeichnet. Wechselt c_1 bei $T = T_c$ das Vorzeichen, so treten weitere Minima der Freien Energie bei $|P| \neq 0$ auf; dazu jedoch mehr im folgenden Abschnitt.

Um den Parameter c_1 zu identifizieren, geht man davon aus, dass vor allem der erste Summand zur Freien Energie in (2.1) beiträgt und die anderen vernachlässigbar sind. Durch Reduktion der rechten Seite erhalten wir damit für $T > T_c$

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = c_1 P \quad (2.5)$$

$$\text{Vergleich mit (2.4)} \Rightarrow \frac{1}{\chi_a \varepsilon_0} = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T > T_c} = c_1 . \quad (2.6)$$

²Das Vorzeichen gibt die Richtung der Polarisierung an. Bei anisotropen Kristallen können auch ungerade Potenzen oder sogar logarithmische Terme vorkommen!

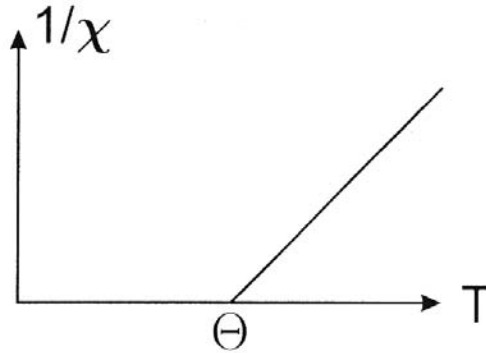


Abbildung 2.1: Reziproke Suszeptibilität $\frac{1}{\chi}$ als Funktion der Temperatur nach dem Curie-Weisschen Gesetz.

Aus Experimenten wissen wir, dass bei $T > T_c$ das Curie-Weiss-Gesetz gilt:

$$\chi_a = \frac{C}{T - \Theta} \text{ bzw. } c_1 = \frac{T - \Theta}{\varepsilon_0 C} . \quad (2.7)$$

C ist hierbei die Curie-Konstante und Θ die Curie-Temperatur. Da der Phasenübergang bei $c_1 = 0$ auftritt, ergibt sich aus dieser Beziehung sofort $T_c \equiv \Theta$. Das Verhalten der reziproken Suszeptibilität gegenüber der Temperatur ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

2.1.2 $c_1 < 0$; $c_2 > 0$; c_3 vernachlässigbar

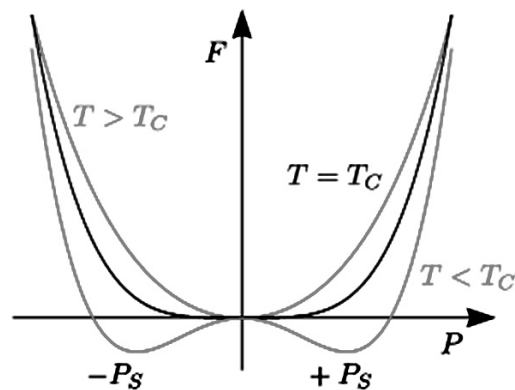


Abbildung 2.2: Kurvenverlauf der Freien Energie im Falle eines Phasenübergangs 2. Ordnung variiert über die Temperatur.

Wird c_1 unterhalb der kritischen Temperatur T_c negativ definit, dann ist laut (2.2) $P \equiv 0$ ein Extremum und wegen (2.3) ein Maximum. Aufgrund der Kurvenform einer Polynomfunktion vierten Grades in Abbildung 2.2 müssen demnach weitere Minima existieren. Wenn c_1 kontinuierlich von positiven zu negativen Werten verändert wird,

2 Thermodynamik der Ferroelektrika

verschiebt sich der energetisch günstigste Zustand (thermisches Gleichgewicht) von nicht-polarisierbar zu spontan polarisiert.

Für die Berechnung der freien Parameter im ferroelektrischen Zustand muss man nun zusätzlich den Term 4. Ordnung in (2.1) mitnehmen. Der P^6 -Term wird weiterhin vernachlässigt:

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = c_1 P + c_2 P^3 \quad (2.8)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\chi_b \varepsilon_0} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T < T_c} = c_1 + 3c_2 P^2. \quad (2.9)$$

Aus der Differentiation der Freien Energie nach der Polarisation in (2.2) folgt für die spontane Polarisation $P_s = P(E = 0)$ sofort

$$c_1 P_s + c_2 P_s^3 = 0 \quad (2.10)$$

$$\Leftrightarrow P_s^2 = -\frac{c_1}{c_2} \quad (2.11)$$

$$\stackrel{\text{mit (2.7)}}{=} \frac{\Theta - T}{c_2 C}. \quad (2.12)$$

Daraus erhalten wir

$$\frac{1}{\varepsilon_0 \chi_b} = c_1 + 3c_2 \left(-\frac{c_1}{c_2} \right) = -2c_1. \quad (2.13)$$

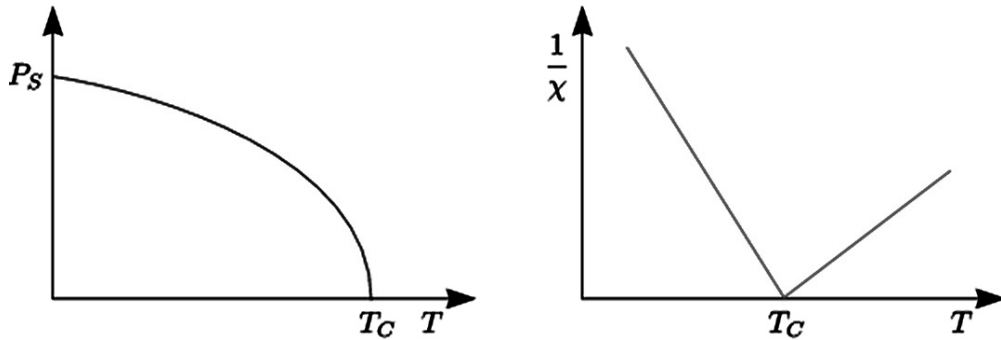


Abbildung 2.3: Kenngrößen des Phasenübergangs 2. Ordnung. Links: Kurvenverlauf der spontanen Polarisation P_s in Abhängigkeit von der Temperatur. Rechts: Kurvenverlauf der reziproken Suszeptibilität aufgetragen über der Temperatur.

Wenn man eine ähnlich Temperaturabhängigkeit von c_1 unterhalb der kritischen Temperatur annimmt, folgt für die Suszeptibilität

$$\frac{1}{\chi_b} = \frac{2(\Theta - T)}{C} = \frac{-2}{\chi_a}. \quad (2.14)$$

und der Kurvenverlauf in Abbildung 2.3 (rechte Seite). Man beachte hierbei besonders die doppelte, negative Steigung von $\frac{1}{\chi_b}$ gegenüber $\frac{1}{\chi_a}$!

2.1 Phasenübergang 2. Ordnung

Zu klären bleibt noch, von welcher Ordnung dieser Phasenübergang ist. Dazu betrachten wir die Entropie bei der Übergangstemperatur. Aus $dF = -SdT + EdP$ folgt die Entropie S zu

$$S = S_0 - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P=const.} \quad (2.15)$$

$$\stackrel{\text{mit (2.1)}}{=} S_0 - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} c_1 P^2 \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{4} c_2 P^4 \right) \quad (2.16)$$

$$\stackrel{\text{mit (2.12)}}{=} S_0 - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} c_1 \left(-\frac{c_1}{c_2} \right) + \frac{1}{4} c_1 \left(-\frac{c_1}{c_2} \right)^2 \right)$$

$$= S_0 - \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{c_1^2}{2c_2} + \frac{c_1^2}{4c_2} \right)$$

$$\stackrel{\text{mit (2.7)}}{=} S_0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{T - \Theta}{\varepsilon_0 C} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 C}$$

$$\Rightarrow S = S_0 + \frac{T - \Theta}{2C^2 c_2 \varepsilon_0^2} \quad \text{für } T < T_c$$

$$S = S_0, \text{ da } P \equiv 0 \quad \text{für } T > T_c$$

Somit ist die Entropie S stetig bei der Übergangstemperatur $\Theta = T_c$. Es existiert daher keine latente Wärme und der Phasenübergang ist von 2. Ordnung.

Als Beispiel für einen ferroelektrisch-paraelektrischen Phasenübergang 2. Ordnung sei an dieser Stelle das Triglycinsulfat $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ erwähnt, dessen Curie-Temperatur bei 49°C liegt und das im Experiment untersucht werden soll.

2.1.3 Berechnung der Koerzitivfeldstärke E_K

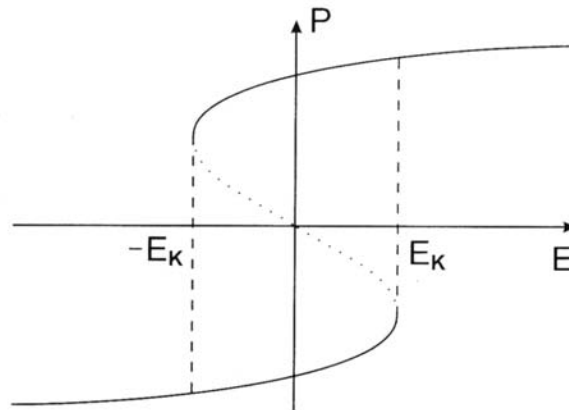


Abbildung 2.4: Grafische Veranschaulichung zur Berechnung der Koerzitivfeldstärke E_K .

Gleichung (2.2) beschreibt den Zusammenhang von P und E nicht nur für kleine elektrische Felder, sondern auch für die Hysterese von P . Aus (2.2) lässt sich $E(P)$ unter Vernachlässigung des P^5 -Terms als Polynom dritten Grades darstellen und durch Spiegelung $P(E)$, wie in Abbildung 2.4 gezeigt. Aus dieser Grafik wird erkennbar, dass die

2 Thermodynamik der Ferroelektrika

Koerzitivfeldstärke den Extrema der $E(P)$ -Kurve entspricht. Es folgt also aus (2.2)

$$E = c_1 P + c_2 P^3 .$$

Um die Extrema zu berechnen, differenziert man die Feldstärke nach der Polarisation und setzt das Ergebnis gleich Null:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = c_1 + 3c_2 P^2 = 0 .$$

Die Koerzitivfeldstärken sind folglich bei den Polarisationen

$$P = \pm \sqrt{-\frac{c_1}{3c_2}}$$

zu finden. Diese Werte setzt man nun in die Funktion $E(P)$ ein und erhält für die Koerzitivfeldstärken

$$\begin{aligned} E_K(P) &= \pm c_1 \sqrt{-\frac{c_1}{3c_2}} \mp \frac{c_1}{3} \sqrt{-\frac{c_1}{3c_2}} \\ &= \pm \frac{2c_1}{3} \sqrt{-\frac{c_1}{3c_2}} \end{aligned}$$

2.2 Phasenübergang 1. Ordnung

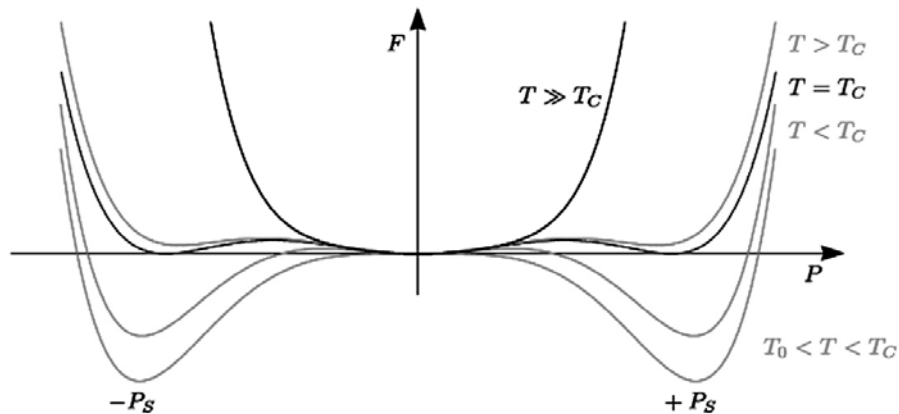


Abbildung 2.5: Kurvenverlauf der Freien Energie im Falle eines Phasenübergangs 1. Ordnung variiert über die Temperatur.

2.2.1 c_1 sowohl positiv als auch negativ ; $c_2 < 0$; $c_3 > 0$

In diesem Fall ergeben sich Kurven wie in Abbildung 2.5, die sowohl für $P \equiv 0$ (bei $T < T_c$ stabil) als auch für $P = \pm P_s$ (bei $T < T_c$ metastabil) gleichzeitig Minima besitzen. c_1 wird wiederum von positiven Werten für $T > T_c$ zu negativen Werten

2.2 Phasenübergang 1. Ordnung

für $T < T_c$ variiert. Ein Phasenübergang findet statt, wenn die Freie Energie sowohl für $P = 0$ als auch für die anderen Minima den gleichen Wert annimmt. Da die Polarisation hierbei einen Sprung auf einen endlichen Wert macht, wird auch die Entropie gemäß (2.16) einen Sprung machen. Folglich tritt eine latente Wärme auf, was auf einen Phasenübergang erster Ordnung hinweist.

Aus Gleichung (2.2) und einer ähnlichen Rechnung wie beim Phasenübergang 2. Ordnung erhält man unter Einbeziehung des P^6 -Terms

$$P_s^2 = \frac{c_2 + \sqrt{c_2^2 - 4\left(\frac{T-\Theta}{C}\right)c_3}}{2c_3}$$

Das positive Vorzeichen resultiert aus der Stabilitätsbedingung (2.3). Setzt man diese Gleichung in (2.1) ein, so erhält man

$$F(P,T) = \frac{1}{24c_3^2} \cdot \left(c_2(6c_1c_3 - c_2^2) - (c_2^2 - 4c_1c_3)^{\frac{3}{2}} \right)$$

und nach einigen Rechenschritten

$$P_s^2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{c_2}{c_3} \right) \quad (2.17)$$

$$P_s^4 = \frac{3c_1}{c_3} \quad (2.18)$$

$$c_1 = \frac{3}{16} \left(\frac{c_2^2}{c_3} \right) \quad (2.19)$$

Da $c_1(T_c) > 0$ folgt sofort, dass der Phasenübergang nicht bei der Curie-Temperatur Θ , sondern bei einer höheren kritischen Temperatur $T_c > \Theta$ stattfinden muss. Die Curie-Temperatur findet man experimentell durch linksseitige Extrapolation der Geraden für $T > T_c$ wie in Abbildung 2.6 dargestellt.

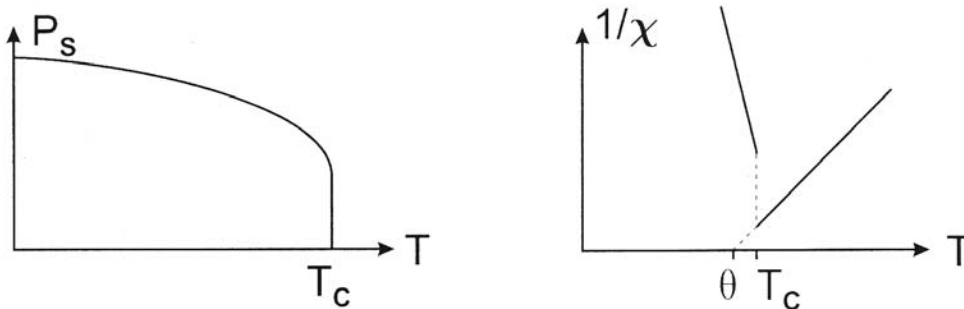


Abbildung 2.6: Kenngrößen des Phasenübergangs 1. Ordnung. Links: Kurvenverlauf der spontanen Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur. Rechts: Kurvenverlauf der reziproken Suszeptibilität aufgetragen über der Temperatur.

Für $T > T_c$ gilt für c_1 wiederum das Curie-Weiss'sche Gesetz

$$c_1 = \frac{T - \Theta}{\varepsilon_0 C} = \frac{1}{\varepsilon_0 \chi_a} .$$

2 Thermodynamik der Ferroelektrika

Bei $T < T_c$ ergibt sich aufgrund von $E = c_1 P + c_2 P^3 + c_3 P^5$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\varepsilon_0 \chi_b} &= \frac{\partial E}{\partial P} = c_1 + 3c_2 P^2 + 5c_3 P^4 \\
 &= c_1 + 3c_2 \left(-\frac{3}{4}\right) \left(\frac{c_2}{c_3}\right) + 5c_3 \cdot \frac{3c_1}{c_3} \\
 &= 16c_1 - \frac{9}{4} \left(\frac{c_2^2}{c_3}\right) \\
 &= 16c_1 - \frac{9}{4} \cdot \frac{16}{3} c_1 \\
 &= 4c_1 \\
 \Rightarrow \frac{1}{\chi_a} &= 4 \frac{1}{\chi_b} \tag{2.20}
 \end{aligned}$$

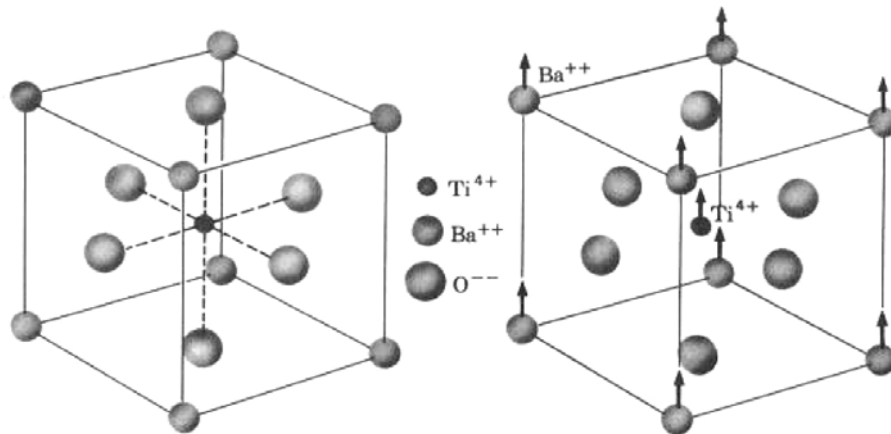


Abbildung 2.7: Gitterstruktur von BaTiO₃ oberhalb (links) und unterhalb (rechts) der kritischen Temperatur T_c . Unterhalb der kritischen Temperatur sind die Anionen leicht bezüglich der Kationen verschoben. Dadurch wird ein Dipolmoment induziert.

Ein prominenter Vertreter eines Ferroelektrikums, bei dem man einen Phasenübergang 1. Ordnung beobachten kann, ist das Perovskit Bariumtitanat BaTiO₃, dessen Kristallstruktur (siehe Abbildung 2.7) sich bei ca. 112°C von orthorhombisch ($T < T_c$) in tetragonal ($T > T_c$) umwandelt. Dieser Phasenübergang soll ebenfalls im Experiment untersucht werden.

2.3 Einfluss des elektrischen Feldes auf den Phasenübergang 1. Ordnung

Es wurde bereits erwähnt, dass bei $E_a > 0$ die Freie Energie laut Landau-Theorie ein zusätzlicher Term EP auftaucht. Betrachtet man nun die Freie Energie eines Phasenübergangs erster Ordnung, so haben wir festgestellt, dass der Übergang genau dann auftritt, wenn ein „äußeres“ Minimum von $F(P)$ den gleichen Wert annimmt als

2.3 Einfluss des elektrischen Feldes auf den Phasenübergang 1. Ordnung

das paraelektrische Minimum (hierbei war $P = 0$). Durch den zusätzlichen EP -Term verändert sich die Kurve wie in Abbildung 2.8. Durch den linearen Term verliert die $F(P)$ -Kurve die Spiegelsymmetrie an der y -Achse und es tritt auch bei Temperaturen über Θ_c ein äußeres, stabiles Minimum auf. Folglich kann man auch in diesem Fall noch Ferroelektrizität beobachten.

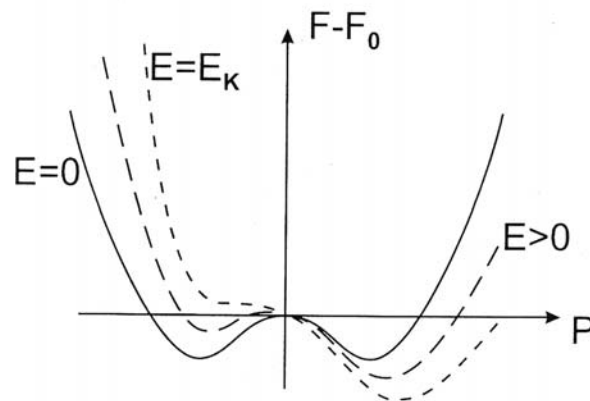


Abbildung 2.8: Kurvenverlauf der Freien Energie $F(P) - F_0$ unter Einbeziehung des linearen Terms EP .

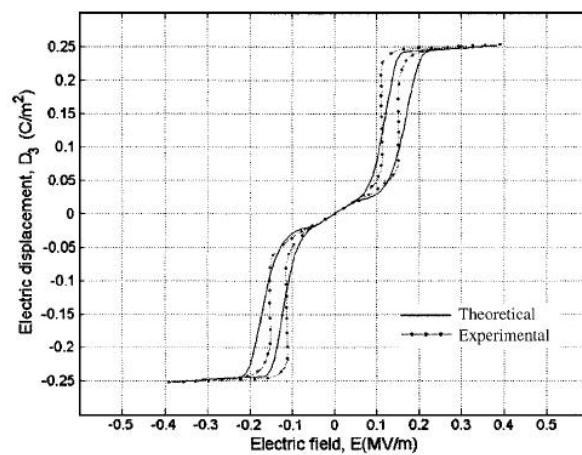


Abbildung 2.9: Vergleich zwischen theoretisch berechneter und experimentell gemessener (Werte aus [4]) Doppelhysterese-Kurve eines BaTiO_3 -Einkristalls bei einer Temperatur von $110,5^\circ\text{C}$ aus [5].

Bei Kristallen, die einen Übergang 2. Ordnung durchlaufen, tritt dieses Phänomen aufgrund der unterschiedlichen Kurvenform von $F(P)$ nicht auf. Schließlich springt das Minimum von F bei der Übergangstemperatur *nicht* von 0 auf einen endlichen Wert, sondern verschiebt sich bei sinkender Temperatur stetig.

2 *Thermodynamik der Ferroelektrika*

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Dekker. „Solid State Physics“, *Prentice-Hall Englewood Cliffs* (1957)
- [2] A. F. Devonshire. „Theory of Ferroelectrics“, *Advances in Physics (A quarterly Supplement of the Philosophical Magazine)*, Vol. 3, Nr. 10, S. 85-130 (1954)
- [3] F. Jona, G. Shirane. „Ferroelectric Crystals“, *Pergamon Press Oxford* (1962)
- [4] W. J. Merz. *Physical Review* 91, Nr. 3, S. 513-517 (1953)
- [5] N. Srivastava, G. J. Weng. *Journal of Applied Physics* 99, 054103 (2006)