

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 33 (1960)  
**Heft:** VI-VII

**Artikel:** Freie Energie von 180 -Wänden und Oberflächen im kubisch raumzentrierten Dipol-Gitter  
**Autor:** Sommerhalder, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113086>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 16.03.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Freie Energie von 180°-Wänden und Oberflächen im kubisch raumzentrierten Dipol-Gitter

von R. Sommerhalder

IBM-Forschungslaboratorium Zürich, Adliswil

(20. V. 1960)

*Abstract.* The free energy of 180°-domainwalls and surfaces in ferroelectrics is estimated, assuming a simple model of dipole-interaction in a bodycentered cubic lattice. The wall and the surface layer are found to be about one lattice constant thick except for temperatures very close to the Curie temperature. Spontaneous polarization in the surface layer is found to have lower values than in the undisturbed crystal for all temperatures.

## 1. Einleitung

Die Domänen in Ferromagnetika und Ferroelektrika besitzen trotz der im ersten Moment auffallenden Ähnlichkeit recht verschiedene Wesenszüge. In *Ferromagnetika* wird wegen der grossen Austauschenergie und der meist kleinen Anisotropie-Energie die Blochwand viele hundert Gitterkonstanten breit. Dies ermöglicht eine Kontinuumstheorie. In *Ferroelektrika* tritt an Stelle der Austauschenergie die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen polarisierten Ionen oder Ionengruppen, welche verhältnismässig kleine Energieunterschiede zwischen paralleler und antiparalleler Orientierung der Dipole bringt; andererseits ist die Anisotropie der Kristallenergie meist sehr gross. In Ferroelektrika ist deshalb mit Wandbreiten von der Grössenordnung der Elementarzelle zu rechnen. Dies bedingt eine *Diskontinuumstheorie*.

Selbst mit Verwendung von unrealistisch vereinfachten Modellvorstellungen macht die Berechnung der Domänenstruktur in Ferroelektrika Mühe, so dass bis heute über die Energie und Entropie der Wände und Oberflächen weniger bekannt ist als bei den Ferromagnetika.

Die strenge statistische Behandlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei endlichen Temperaturen ist immer noch ein unbefriedigend gelöstes Problem, sogar für den homogenen Kristall (VAN VLECK (1937), VAN VLECK (1940)); das weitaus kompliziertere Problem des Dipolgitters mit Domänenwänden oder Oberflächen lässt sich deshalb nur in einer rohen Näherung behandeln.

Das Modell, welches dieser Arbeit zugrunde liegt, lässt sich wie folgt beschreiben:

Ein kubisch raumzentriertes Gitter\*) mit der Gitterkonstante  $a$  sei mit identischen, frei drehbaren Punktdipolen vom Moment  $p$  besetzt. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die Achse der spontanen Polarisation oder eines allfälligen äusseren Feldes  $E_a$  parallel zu (001) sei. Diese Annahme ist willkürlich, da dem Modell keine Anisotropie innewohnt (C. KITTEL (1949)). Wir betrachten eine freie Oberfläche (Fig. 1) oder

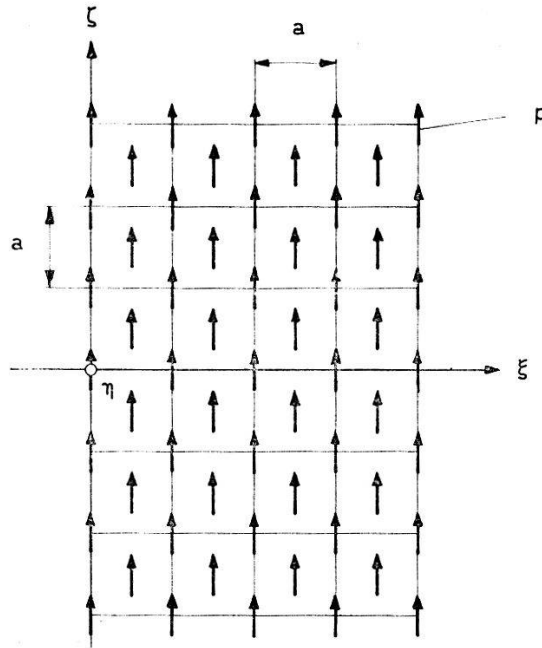


Fig. 1

Halbraum von Dipolen der Stärke  $p$  im Koordinatensystem  $(\xi, \eta, \zeta)$ .  
Kubisch raumzentriertes Gitter, Gitterkonstante  $a$ .

eine  $180^\circ$ -Wand (Fig. 2), welche parallel zur (100)-Ebene verläuft. Diese Wahl ist wiederum willkürlich. Eine allfällige Anisotropie von Wand- oder Oberflächenenergie wird in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die freie Energie einer Oberfläche resp.  $180^\circ$ -Domänenwand wird nun berechnet unter folgenden vereinfachenden Annahmen:

a) Die drehbaren Punktdipole werden ersetzt durch Dipole, welche dem Erwartungswert  $\bar{p}(T)$  entsprechen und demgemäss nach (001) orientiert sind. Infolgedessen ist auch das innere Feld  $E$  parallel zu (001). Für ein homogen polarisiertes raumzentriertes Dipolgitter in einem äusseren Feld  $E_a$  gilt

$$E = E_a + f \frac{2\bar{p}}{a^3}, \quad \text{wo } f = \frac{4\pi}{3}. \quad (1.1)$$

\*) Das einfach kubische Gitter eignet sich nicht für unsere Betrachtungen, da es auf einen antiferroelektrischen Zustand führt, das heisst die Bildung einer Wand im polarisierten Gitter würde einem exothermen Vorgang entsprechen.

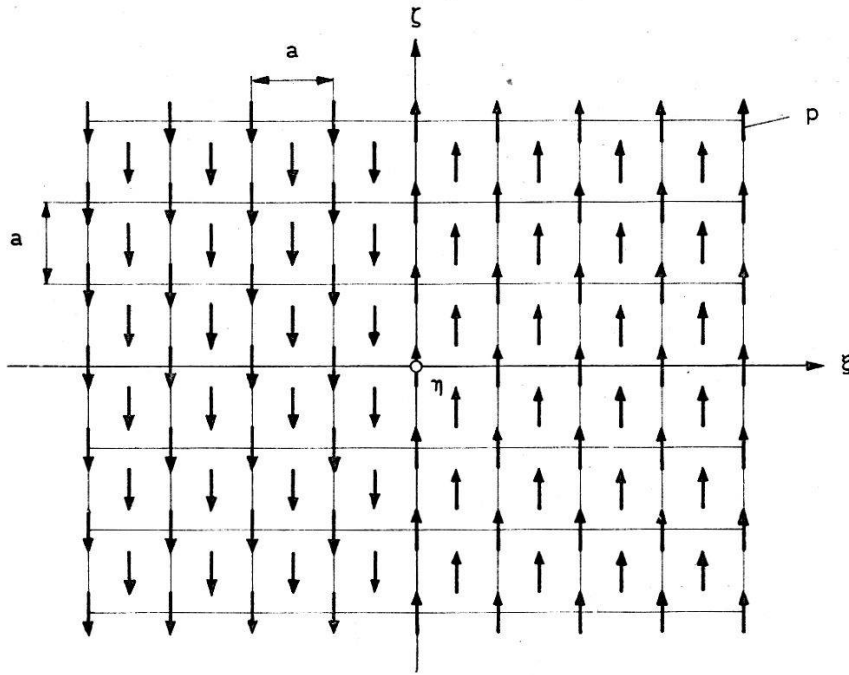


Fig. 2

180°-Wand von Dipolen der Stärke  $p$  im Koordinatensystem  $(\xi, \eta, \zeta)$ ;  
Kubisch raumzentriertes Gitter, Gitterkonstante  $a$ .

In der Oberflächenschicht oder in der Wand liegen die Verhältnisse komplizierter, indem der Polarisationsanteil des inneren Feldes aus den Beiträgen der verschiedenen Netzebenen, welche parallel zur Oberfläche resp. zur Wand gewählt werden, aufsummiert werden muss:

$$E = E_a + \sum_i f_i \frac{2\bar{p}_i}{a^3}. \quad (1.2)$$

b) Der Erwartungswert  $\bar{p}$  der Dipole sei durch die Langevinsche Theorie gegeben:

$$\bar{p} = p \cdot L\left(\frac{pE}{kT}\right), \quad (1.3)$$

$$L(x) \equiv \text{Ctg } x - \frac{1}{x}. \quad (1.4)$$

Die in Ferroelektrika vorhandene Feldabhängigkeit des Moments  $\bar{p}$  wird somit vernachlässigt.

Als Randbedingung gilt, dass in genügender Entfernung von der Oberfläche resp. Wand das innere Feld und die Polarisation den Wert annehmen, welcher dem ungestörten Gitter entsprechen würde.

## 2. Polarisationsverlauf in der Oberfläche

Zur Berechnung der Koeffizienten  $f_i$  in Gleichung (1.2) gehen wir zunächst von einer felderzeugenden Ebene aus, die in einfach kubischer Anordnung in den Punkten

$$\begin{aligned}\xi &= 0 \\ \eta &= l \cdot a \\ \zeta &= m \cdot a \quad (l, m) = \text{ganzzahlig}\end{aligned}$$

mit Dipolen der Stärke  $p$  besetzt sei (Fig. 3) und berechnen die Feldstärke

$$F = F_\zeta = p \cdot \sum_{\eta, \zeta = -\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_0^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\xi_0^2 + (\eta - \eta_0)^2 + (\zeta - \zeta_0)^2}} \quad (2.1)$$

die sie am Ort des Dipols

$$\begin{aligned}\xi_0 &= i \cdot a \\ \eta_0 &= j \cdot a \\ \zeta_0 &= k \cdot a \quad (i, j, k) = \text{halb- oder ganzzahlig}\end{aligned}$$

hervorrufen. Die Summation erstreckt sich nicht über den Term  $l = m = 0$ , falls  $i = 0$ . Sie kann nach dem Verfahren von EWALD (1921) in ausgezeichnet konvergenter Form durchgeführt werden. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt und zeigen, dass ein Dipol fast aus-

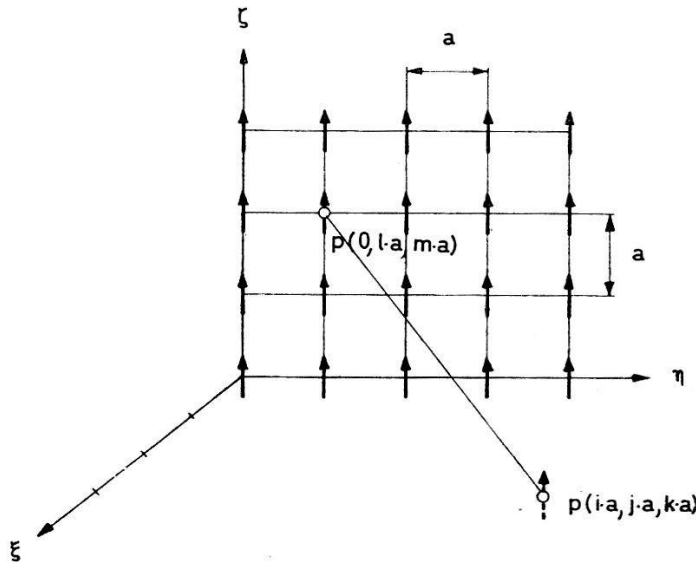


Fig. 3

Feldstärke  $F_\zeta$  am Ort des Dipols  $p(i \cdot a, j \cdot a, k \cdot a)$ , hervorgerufen durch die felderzeugende Netzebene der Dipole  $p(0, l \cdot a, m \cdot a)$ ;  $(l, m) = \text{ganzzahlig}$   
 $(i, j, k) = \text{halb- oder ganzzahlig}$ ;  $a = \text{Gitterkonstante}$ .

schliesslich durch die Dipole der eigenen Netzebene und diejenigen der beiden nächsten Nachbarebenen orientiert wird.

Tabelle 1

Feldstärke  $F_\zeta$  (in Einheiten  $4\pi/3 \cdot 2p/a^3$ ) am Ort der Dipole in der Netzebene  $\xi_0 = i \cdot a$

$i$	$< -1$	$-1$	$-0,5$	$0$	$+0,5$	$+1$	$> +1$
$F_\zeta$	$-0,00$	$-0,02$	$+0,25$	$+0,54$	$+0,25$	$-0,02$	$-0,00$

Tabelle 1 gestattet mit Verwendung von Gleichung (1.3) unmittelbar die Aufstellung des Gleichungssystems zur Beschreibung des Polarisationsverlaufs in der Oberfläche. Man findet

$$\left. \begin{aligned} (-0,02 P_{i-1} + 0,25 P_{i-0,5} + 0,54 P_i + 0,25 P_{i+0,5} - 0,02 P_{i+1}) \cdot \frac{4\pi}{3} \\ = \frac{4\pi}{9} P_s \frac{T}{T_c} G\left(\frac{P_i}{P_s}\right) - E_a \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

$i =$  positiv, halb- oder ganzzahlig,  $P_{-1} \equiv P_{-0,5} \equiv 0,$

wenn mit  $G = L^{-1}$  die inverse Funktion zur Langevinfunktion eingeführt wird, ferner mit  $P_i = 2 \bar{p}_i(T)/a^3$  die Polarisation in der Netzebene  $\xi_0 = i \cdot a,$  mit  $P_s = 2 p/a^3$  die Sättigungspolarisation und mit

$$T_c = \frac{2\pi}{9} \frac{P_s^2 \cdot a^3}{k} \quad (2.3)$$

die Curietemperatur der Langevintheorie.

In genügender Entfernung von der Kristalloberfläche geht die Polarisation in diejenige des ungestörten Domäneninnern  $P$  über. Es muss deshalb die Randbedingung

$$\lim_{i \rightarrow \infty} P_i = P$$

erfüllt sein, wobei sich der Wert von  $P$  durch Elimination des inneren Feldes  $E$  von den Gleichungen (1.1) und (1.3) aus

$$E_a + \frac{4\pi}{3} P = \frac{4\pi}{9} \cdot P_s \frac{T}{T_c} G\left(\frac{P}{P_s}\right) \quad (2.4)$$

ergibt.

Zur Auflösung des Gleichungssystems (2.2) ist ein Iterationsverfahren zweckmässig. Zunächst wählt man eine beliebige 0. Näherungslösung  $P_0^{(0)}, P_{0,5}^{(0)}, P_1^{(0)}, \dots,$  setzt sie auf der linken Seite von (2.2) ein und berechnet aus den rechten Seiten die 1. Näherung  $P_0^{(1)}, P_{0,5}^{(1)}, P_1^{(1)}, \dots$ . Dann setzt man die 1. Näherung wieder links in (2.2) ein, berechnet aus den rechten

Seiten die 2. Näherung  $P_0^{(2)}$ ,  $P_{0,5}^{(2)}$ ,  $P_1^{(2)}$ ... und wiederholt das Verfahren so lange, bis sich aufeinanderfolgende Näherungen nicht mehr unterscheiden.

Figur 4 zeigt die Resultate für den Fall der spontanen Polarisation ( $E_a = 0$ ). Sie bleiben unverändert, wenn der Lorenzfaktor  $4\pi/3$  durch einen allgemeineren  $f$  ersetzt wird.

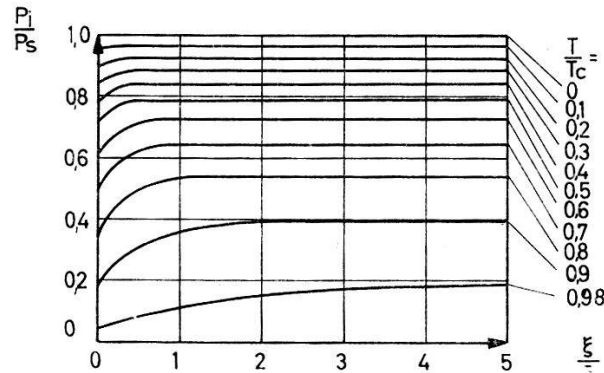


Fig. 4

Spontane Polarisation  $P_i$  in der Netzebene  $\xi = i \cdot a$  unter der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen  $T$ .

$P_s$  = Sättigungspolarisation,  $T_c$  = Curietemperatur,  $a$  = Gitterkonstante,  
 $i$  = halb- oder ganzzahlig.

Tabelle 2

Dicke  $b$  der Oberflächenschicht und spontane Polarisation  $P$  des ungestörten Domäneninnern in Abhängigkeit von der Temperatur

$T/T_c$	$b/a$	$P$
0,95	0,8	0,30
0,99	1,8	0,13
0,999	5,6	0,04

In unmittelbarer Nähe der Curietemperatur  $T_c$  lässt sich die Breite der Oberflächenschicht abschätzen, wenn das Gleichungssystem (2.2) durch die Differentialgleichung

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \left[ \frac{a^2 P''(\xi)}{16} + P(\xi) \right] = \frac{4\pi}{9} P_s \frac{T}{T_c} G\left(\frac{P}{P_s}\right) - E_a \quad (2.5)$$

approximiert und die inverse Langevinfunktion  $G$  als Potenzreihe

$$G\left(\frac{P}{P_s}\right) = 3 \frac{P}{P_s} + 1,8 \left(\frac{P}{P_s}\right)^3 + \dots$$

entwickelt wird.

Man findet dann in genügender Entfernung von der Oberfläche für  $E_a = 0$

$$\left[ 1 - \frac{P(\xi)}{P} \right] = 2 \cdot \exp \left[ - \frac{4}{a} \xi \sqrt{2 (1 - T/T_c)} \right]. \quad (2.6)$$

Wir definieren als Dicke der Oberflächenschicht

$$b = a/4 \sqrt{2 (1 - T/T_c)} \quad (2.7)$$

und ersehen aus Tabelle 3, dass  $b$  erst in unmittelbarer Nähe der Curie-temperatur viele Gitterkonstanten erreicht. Die Oberfläche ist bei allen Temperaturen ein Gebiet reduzierter Polarisierung und kleinerer Koerzitivkraft.

Der Polarisationsverlauf in der Oberfläche des Ferroelektrikums zeigt qualitativ gleichen Verlauf wie die Magnetisierung in der Oberfläche des Ferromagnetikums nach dem Modell von VALENTA (1957).

### 3. Freie Enthalpie der Oberfläche

Wir wählen die Temperatur  $T$  und die Polarisierung  $P$  im ungestörten Domäneninnern als Variable.

Die Gibbsche freie Energie pro  $\text{cm}^3$  der Dipole, welche im ungestörten Domäneninnern liegen, setzt sich ausser einem nur temperaturabhängigen Term, welcher der freien Energie des unpolarisierten Kristalls entspricht und hier vernachlässigt werden kann, additiv aus der Helmholtzschen freien Energie  $H$  der freien Dipole im äusseren Feld  $E_a$

$$H = - \frac{2 k T}{a^3} \ln \frac{\text{Sin } G(P/P_s)}{G(P/P_s)}, \quad (3.1)$$

der Wechselwirkungsenergie

$$E_w = F \cdot P/2 \quad (3.2)$$

der Dipole mit dem von den Nachbarn erzeugten Feld  $F = 4\pi/3 \cdot P$  und dem Term

$$E_a \cdot P \quad (3.3)$$

zusammen, der von der Legendreschen Transformation von der Helmholtzschen zur Gibbschen freien Energie herrührt.

Für Dipole, welche in der Oberflächenschicht liegen, kann in den Gleichungen (3.1) und (3.3) einfach  $P$  durch die Polarisierung  $P_i$  der betreffenden Netzebene ersetzt werden. Dagegen muss in Gleichung (3.2) die Wechselwirkungsfeldstärke  $F_i$  aus den Beiträgen der Dipole, welche in benachbarten Netzebenen liegen, zusammengesetzt werden. Ihre Werte können als die linken Seiten des Gleichungssystems (2.2) abgelesen werden.



Für den Unterschied der freien Energie im Ferroelektrikum mit und ohne Oberfläche (freie Oberflächenenergie  $A_0$ ) ergibt sich pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche der Ausdruck

$$A_0 = \sum_i (H_i - H) + 1/2 \cdot (F_i P_i - F P) + E_a (P_i - P) \quad \left. \vphantom{\sum_i} \right\} \quad (3.4)$$

$$i = 0, 1/2, 1, 3/2 \dots$$

Er ist in Figur 5 aufgezeichnet für verschiedene Werte von Aussenfeld  $E_a$  und Temperatur  $T$ . Die Potentialmulden entsprechen dem Fall der spontanen Polarisation. Die Kurven bleiben unverändert, wenn der Lorenz-

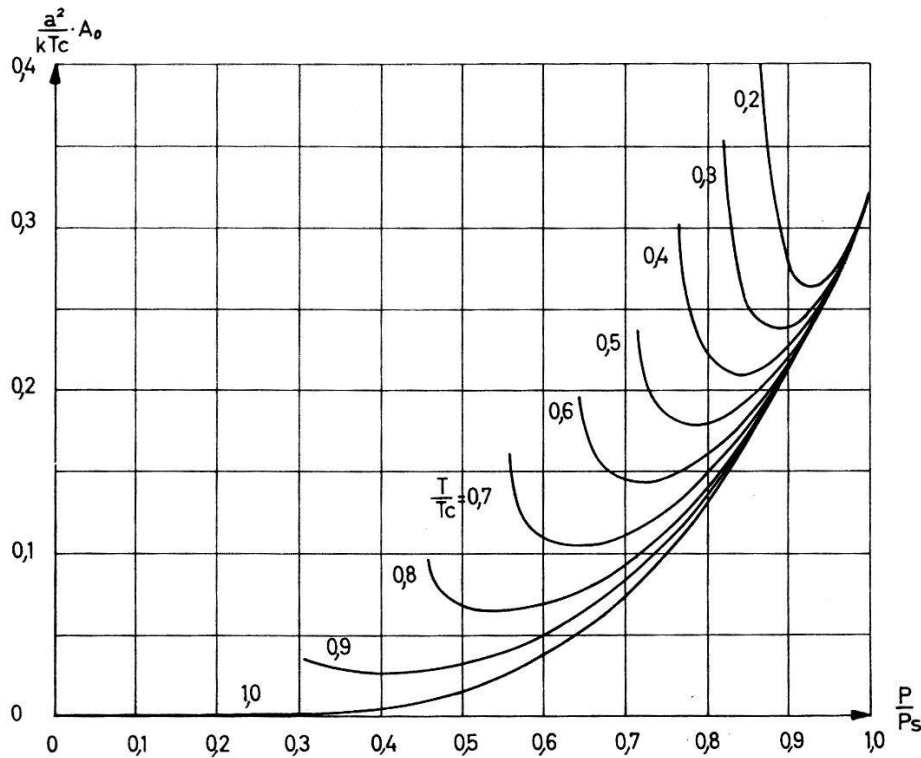


Fig. 5

Freie Enthalpie  $A_0$  pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche in Funktion der Polarisation  $P$  des ungestörten Domäneninnern bei verschiedenen Temperaturen  $T$ .  
 $a$  = Gitterkonstante,  $k$  = Boltzmannsche Konstante,  
 $T_c$  = Curietemperatur,  $P_s$  = Sättigungspolarisation.

faktor  $f = 4\pi/3$  durch einen allgemeineren ersetzt wird. Die links der Potentialmulden aufsteigenden Äste der Kurven gehen ungefähr so weit, bis die Koerzitivkraft in der Oberfläche erreicht ist.

#### 4. Polarisation und freie Enthalpie der $180^\circ$ -Wand

Die Berechnungen verlaufen analog zu denjenigen von Kapitel 3. Wir beschränken uns hier auf den Fall  $E_a = 0$ , wo die Ebene  $\xi = -1/4 \cdot a$  Symmetrieebene ist. An Stelle des Gleichungssystems (2.2) gilt dann

$$\left. \begin{aligned}
 & \frac{4\pi}{3} (0,29 P_0 + 0,27 P_{0,5} - 0,02 P_1) \\
 & \qquad \qquad \qquad = \frac{4\pi}{9} P_s \frac{T}{T_c} \cdot G \left( \frac{P_0}{P} \right) \\
 & \frac{4\pi}{3} (0,27 P_0 + 0,54 P_{0,5} + 0,25 P_1 - 0,02 P_{1,5}) \\
 & \qquad \qquad \qquad = \frac{4\pi}{9} P_s \frac{T}{T_c} \cdot G \left( \frac{P_{0,5}}{P} \right) \\
 & \frac{4\pi}{3} (-0,02 P_{i-1} + 0,25 P_{i-0,5} + 0,54 P_i + 0,25 P_{i+0,5} - 0,02 P_{i+1}) \\
 & \qquad \qquad \qquad = \frac{4\pi}{9} P_s \frac{T}{T_c} \cdot G \left( \frac{P_i}{P} \right),
 \end{aligned} \right\} (4.1)$$

$i =$  halb- oder ganzzahlig und  $i \geq 1$ .

Figur 6 zeigt den Verlauf der spontanen Polarisation bei verschiedenen Temperaturen und Tabelle 3 den Gleichung (3.4) entsprechenden Ausdruck  $A_w$  für die freie Wandenergie.

Tabelle 3

Freie Enthalpie pro  $\text{cm}^2$   $A_w$  der  $180^\circ$ -Wand in Abhängigkeit von der Temperatur

$\frac{T}{T_c}$	$\frac{a^2}{kTc} \cdot A_w$
0	1,26
0,1	1,14
0,2	1,02
0,3	0,89
0,4	0,75
0,5	0,60
0,6	0,45
0,7	0,30
0,8	0,17
0,98	0,00

## 5. Diskussion

Die vorliegenden Berechnungen stellen eine Abschätzung der freien Wand- und Oberflächenenergie in Ferroelektrika dar, soweit sie auf elektrostatische Wechselwirkung zwischen polarisierten Ionen zurückzuführen ist. Es zeigt sich, dass die Breite von  $180^\circ$ -Wänden und Oberflächen bis in unmittelbare Nähe des Curiepunktes stets von der Grössenordnung der Elementarzelle bleibt.

Die Annahme feldunabhängiger Dipolmomente, die Voraussetzung einer atomar glatten Oberfläche und die Vernachlässigung von Raumladungen, welche von Verunreinigungen in der Oberfläche herrühren,

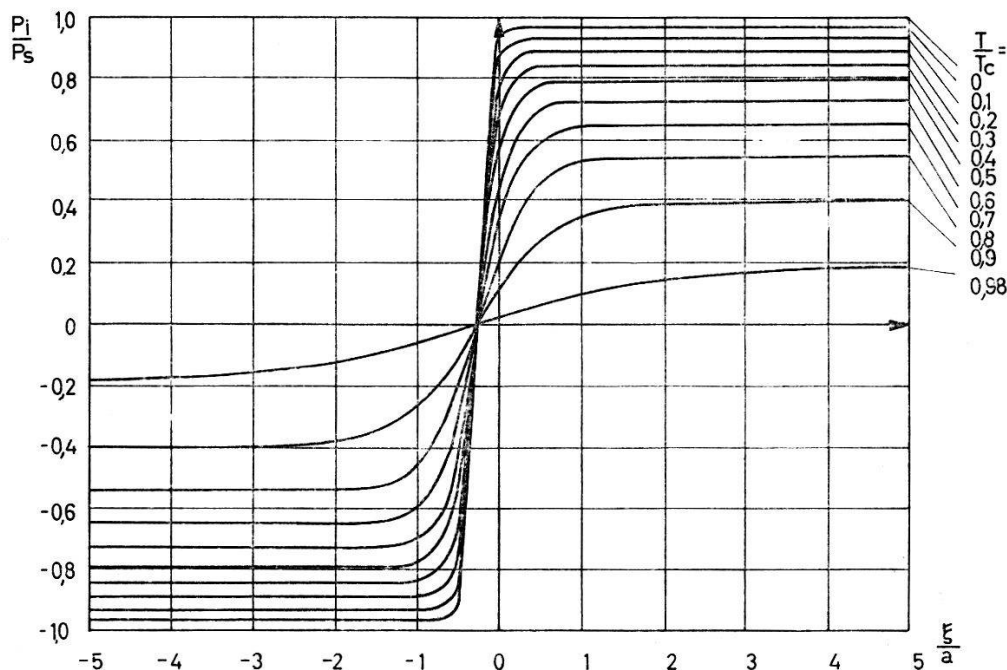


Fig. 6

Spontane Polarisierung  $P_i$  in der Netzebene  $\xi = i \cdot a$  der  $180^\circ$ -Wand bei verschiedenen Temperaturen  $T$ .

$P_s$  = Sättigungspolarisation,  $a$  = Gitterkonstante,  $T_c$  = Curietemperatur,  
 $i$  = halb- oder ganzzahlig.

schränken die Anwendung der Resultate auf das Verhalten wirklicher Ferroelektrika wohl stark ein.

Wichtig ist ebenfalls die Vernachlässigung des piezoelektrischen Effektes, der eine elastische Wand- resp. Oberflächenenergie bewirken kann, die von gleicher Grössenordnung ist wie die elektrostatische.

Den vorliegenden Berechnungen kommt die Theorie von MITSUI und FURUICHI (1952) wohl am nächsten. Sie kann jedoch ebenfalls nur als rohe Näherung gelten, weil die ferroelektrische Wand trotz der Breite von wenigen Gitterkonstanten mit einer Kontinuumstheorie behandelt wird. MITSUI und FURUICHI berücksichtigen ausser der elektrostatischen Wechselwirkung auch die elastischen Effekte. Hierzu sei jedoch auf die Diskussion der Arbeit in KÄNZIG (1957) hingewiesen.

Ich danke Herrn Dr. W. KÄNZIG für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Kritik.

#### Literatur

- P. P. EWALD, Ann. Phys. 64, 253 (1921).  
 W. KÄNZIG, Solid State Physics 4, 1 (1957), p. 111.  
 C. KITTEL, Rev. Mod. Phys. 21, 541 (1949), Appendix B.  
 T. MITSUI und J. FURUICHI, Phys. Rev. 90, 193 (1952).  
 L. VALENTA, Czech. J. Phys. 7, 127 (1957) und Czech. J. Phys. 7, 136 (1957).  
 J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. 5, 320 (1937); Ann. New York Acad. Sci. 40, 293 (1940).