

Numerische Simulation  
dielektrischer und ferroelektrischer Materialeigenschaften  
basierend auf lokalen Feldberechnungen  
und einem stochastisch-dynamischen  
Monte Carlo - Algorithmus

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
- Physik und Mechatronik -  
der Universität des Saarlandes

von  
Dipl.-Ing. Markus Kühn  
Saarbrücken  
2007

Tag des Kolloquiums: 02.04.2008

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. A. Schütze

Mitglieder des  
Prüfungsausschusses: Prof. Dr. rer. nat. R. Birringer  
Prof. Dr.-Ing. habil. H. Kliem  
Prof. Dr. rer. nat. V. M. Fridkin  
Hon.-Prof. Dr. rer. nat. W. Arnold  
Dr.-Ing. L. Klein

## Zusammenfassung

Anhand von Modellsystemen für verschiedene Arten von Dielektrika wird untersucht, inwieweit die elektrostatische Wechselwirkung für das dielektrische Verhalten von Materialien verantwortlich ist. Der Einfluss leitender Elektroden wird über die Spiegelungsmethode implementiert.

Unpolare, aus verschiedenen Phasen zusammengesetzte Nanodielektrika bestehen aus neutralen Gitteratomen, die als feldinduzierte Punktdipole unterschiedlicher Polarisierbarkeiten modelliert werden. Für diese Systeme werden lokale Felder, Polarisation und effektive Suszeptibilitäten berechnet.

Polare amorphe Dielektrika werden durch statistisch verteilte, permanente Dipole beschrieben. Diese fluktuieren thermisch aktiviert in Doppelmuldenpotenzialen gemäß der Boltzmann-Statistik. Die Simulationen beruhen auf deterministischen lokalen Feldberechnungen und probabilistischen Monte Carlo Schritten. Es werden Polarisationstransienten und zugehörige Stromdichten mit ausgeprägtem Kohlruschverhalten simuliert. Die Systeme werden ferner auf Zeitinvarianz und Relaxationszeitverteilung hin untersucht.

Ferroelektrika werden beschrieben durch induzierte Dipole und permanente Dipole bzw. Ionen. Es werden typische Polarisationshysteresen, die spontane Polarisation, der Übergang zwischen ferro- und paraelektrischer Phase bei der Curie-Temperatur und das Curie-Weiss Gesetz für die elektrische Suszeptibilität in der paraelektrischen Phase simuliert. Ein Schwerpunkt sind die Untersuchungen zum ferroelektrischen Schalten.

## Abstract

On the basis of model systems for different types of dielectrics we investigate how the electrostatic interaction can affect the dielectric behaviour of matter. The influence of conducting electrodes is implemented by the series of images.

Unpolar nanodielectrics composed of different phases consist of neutral atoms on cubic lattice sites which are modelled by field-induced point dipoles with different polarisabilities. For these systems we calculate local fields, polarisation and effective susceptibilities.

Polar amorphous dielectrics are modelled by randomly distributed permanent dipoles. Based on thermally activated processes, the permanent dipoles fluctuate in double well potentials according to the Boltzmann statistics. The simulations consist of deterministic local field calculations and probabilistic Monte Carlo steps. We simulate transients of the polarisation and the corresponding current densities showing a pronounced Kohlrusch behaviour. Moreover, the systems are investigated with respect to time-invariance and distribution of relaxation times.

Ferroelectrics are modelled by both induced dipoles and permanent dipoles or rather ions. Simulations yield ferroelectric polarisation hystereses, the spontaneous polarisation, the transition between the ferro- and paraelectric phase at the Curie-temperature and the Curie-Weiss law for the electric susceptibility in the paraelectric phase. In addition, the ferroelectric switching is investigated in detail.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Überblick . . . . .	3
1.2 Ziel der Arbeit . . . . .	4
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Elektrostatische Felder . . . . .	5
2.1.1 Elektrische Monopole . . . . .	5
2.1.2 Elektrische Dipole . . . . .	5
2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen . . . . .	6
2.2.1 Dipol-Dipol Wechselwirkung . . . . .	6
2.2.2 Ion-Ion Wechselwirkung . . . . .	10
2.2.3 Dipol-Ion Wechselwirkung . . . . .	11
2.3 Lokales Feld, Makroskopisches Feld, Depolarisationsfeld . . . . .	12
<b>3 Methode der lokalen Felder</b>	<b>13</b>
3.1 Leitende Elektroden und Spiegelungsmethode . . . . .	13
3.2 Iterativer Algorithmus zur Berechnung der stationären lokalen Felder . . . . .	14
<b>4 Stochastisch-dynamische Monte Carlo Simulation für Dipole</b>	<b>16</b>
4.1 Deterministische Komponente . . . . .	16
4.1.1 Berechnung der lokalen Feldstärken . . . . .	16
4.1.2 Potenzielle Energie der Dipole . . . . .	16
4.1.3 Der thermisch aktivierte Umklappvorgang . . . . .	17
4.2 Probabilistische Komponente . . . . .	19
4.3 Stochastisch-dynamischer Monte Carlo Algorithmus . . . . .	21
<b>5 Verifikation des Algorithmus</b>	<b>22</b>
<b>6 Unpolare Dielektrika</b>	<b>28</b>
6.1 Homogene Nanodielektrika . . . . .	29
6.2 Heterogene Nanodielektrika . . . . .	32
6.3 Nanoskalige dielektrische Kugel . . . . .	42
6.4 Nanodielektrika mit dipolaren Einschlüssen . . . . .	51

<b>7 Polare amorphe Dielektrika</b>	<b>53</b>
7.1 Relaxationsverhalten nach Kohlrausch . . . . .	53
7.2 Arrheniusgesetz der Relaxationszeiten . . . . .	56
7.3 Parametervariationen zum Kohlrauschverhalten . . . . .	57
7.4 Interpretation des Kohlrauschverhaltens . . . . .	60
7.4.1 Dielektrischer Zirkel . . . . .	61
7.4.2 Feldumkehrexperiment . . . . .	65
7.5 Hochfeld und Hysterese . . . . .	72
<b>8 Ferroelektrika: <i>order-disorder type</i></b>	<b>74</b>
8.1 Ferroelektrische Materialeigenschaften . . . . .	74
8.2 Permanente und induzierte Dipole in alternierender Anordnung . . . . .	75
8.3 Struktur des VDF-Polymers . . . . .	78
8.3.1 Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke . . . . .	81
8.3.2 Temperaturabhängigkeit von $\chi$ und $P_{rem}$ . . . . .	82
8.3.3 Schaltverhalten . . . . .	85
8.4 Struktur des VDF/TrFE-Copolymers . . . . .	88
8.4.1 Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke . . . . .	91
8.4.2 Schaltverhalten . . . . .	93
8.4.3 Luftspalt und dielektrische Randschichten . . . . .	95
<b>9 Stochastisch-dynamische Monte Carlo Simulation für Ionen</b>	<b>100</b>
9.1 Deterministische Komponente . . . . .	100
9.1.1 Berechnung der lokalen Feldstärken . . . . .	100
9.1.2 Potenzielle Energie der Ionen . . . . .	100
9.1.3 Der thermisch aktivierte Umklappvorgang . . . . .	101
9.2 Probabilistische Komponente . . . . .	102
9.3 Stochastisch-dynamischer Monte Carlo Algorithmus . . . . .	103
<b>10 Ferroelektrika: <i>displacive type</i></b>	<b>104</b>
10.1 Theorie . . . . .	104
10.2 Kristallstruktur des Bariumtitanat . . . . .	105
<b>11 Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>Anhang A</b>	<b>113</b>
<b>Anhang B</b>	<b>115</b>
<b>Anhang C</b>	<b>117</b>

# Symbolverzeichnis

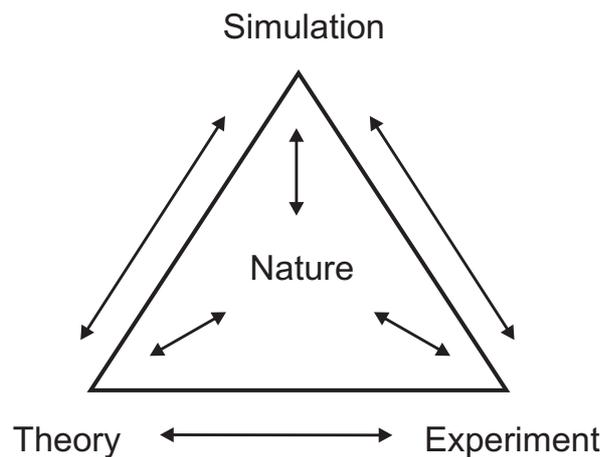
$C$	paraelektrische Curie-Konstante [ $T$ ]
$d$	Elektrodenabstand [ $m$ ]
$\vec{D}$	dielektrische Verschiebung [ $\frac{C}{m^2}$ ]
$e$	Elementarladung, $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$\vec{e}$	Einheitsvektor
$\vec{E}$	makroskopische elektrische Feldstärke [ $\frac{V}{m}$ ]
$\vec{E}_a$	angelegtes bzw. externes elektrisches Feld [ $\frac{V}{m}$ ]
$\vec{E}_c$	Koerzitivfeldstärke [ $\frac{V}{m}$ ]
$\vec{E}_{dep}$	Depolarisationsfeld [ $\frac{V}{m}$ ]
$\vec{E}_{loc}$	lokales elektrisches Feld [ $\frac{V}{m}$ ]
$\vec{E}_L$	lokales elektrisches Feld im Lorentzfall [ $\frac{V}{m}$ ]
$f$	Verteilungsdichte [ $\text{Hz}^{-1}$ ]
$F$	gewichtete Verteilungsdichte
$j(t)$	makroskopische Stromdichte [ $\frac{A}{m^2}$ ]
$k$	Stefan-Boltzmann-Konstante, $k = 8.61834 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
$\vec{\ell}$	Dipollänge [ $m$ ]
$L$	Länge [ $m$ ]
$LC_x, LC_y, LC_z$	Gitterkonstanten in x-, y- und z-Richtung [ $m$ ]
$n$	Dipoldichte [ $m^{-3}$ ]
$N$	Dipolzahl
$\vec{p}$	permanentes Dipolmoment [ $Cm$ ]
$\vec{P}$	Polarisation [ $\frac{C}{m^2}$ ]
$\vec{P}_0$	statische Polarisation [ $\frac{C}{m^2}$ ]
$\vec{P}_{rem}$	remanente Polarisation [ $\frac{C}{m^2}$ ]
$\vec{P}_s$	spontane Polarisation [ $\frac{C}{m^2}$ ]
$\vec{P}_{sat}$	Sättigungswert der Polarisation [ $\frac{C}{m^2}$ ]
$q$	elektrische Ladung [ $C$ ]
$\vec{r}, \vec{R}$	Ortsvektor [ $m$ ]
$t$	Zeit [ $s$ ]
$t_{flip}$	Umklappzeit [ $s$ ]
$T$	Temperatur [ $K$ ]
$T_C$	ferroelektrische Curie-Temperatur [ $K$ ]
$U$	elektrische Spannung [ $V$ ]
$V$	Volumen [ $m^3$ ]
$w$	mittlere Umklapprate [ $s^{-1}$ ]

$W_{pot}$	potentielle Energie [ $J$ ]
$W_{sys}$	Systemaktivierungsenergie [ $J$ ]
$W_A$	Aktivierungsenergie [ $J$ ]
$x, y, z$	Ortskoordinaten [ $m$ ]
$\alpha, \beta$	Polarisierbarkeiten $\left[\frac{Cm^2}{V}\right]$
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums, $\epsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12} \frac{C}{Vm}$
$\epsilon_r$	komplexe relative Permittivität
$\eta$	Volumenanteil der dielektrischen Einschlüsse
$\vartheta$	Winkel [ $rad$ ]
$\kappa$	Kohlrauschfaktor
$\mu$	induziertes Dipolmoment [ $Cm$ ]
$\nu$	Frequenz [ $Hz$ ]
$\nu_0$	Phononenfrequenz, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz
$\pi$	Kreiszahl $\pi = 3.14159$
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\tau$	mittlere Umklappzeit [ $s$ ]
$\tau_0$	reziproke Phononenfrequenz $\tau_0 = 10^{-12}$ s
$\tau_{sys}$	Relaxationszeitkonstante des Systems [ $s$ ]
$\varphi$	elektrisches Potenzial [ $V$ ]
$\underline{\chi}$	komplexe elektrische Suszeptibilität
$\Psi$	Wahrscheinlichkeit
$\omega$	Kreisfrequenz [ $Hz$ ]
$\nabla$	Nabla-Operator
$\wp$	Wahrscheinlichkeit
$\emptyset$	Durchmesser [ $m$ ]
$\mathfrak{F}$	Fouriertransformation
$\mathfrak{H}$	Hilberttransformation
$\mathfrak{L}$	Laplacetransformation

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Eignung unterschiedlicher Materialien für elektrotechnische Anwendungen wird überwiegend durch eine Vielzahl von Messungen bzw. Experimenten überprüft. Für diese Materialien werden ferner sie beschreibende Theorien aufgestellt, um die Messergebnisse mit den zugrunde liegenden physikalischen Effekten zu erklären. Im Computereperiment wird nach Abb. 1.1 letztendlich die Theorie simuliert und mit den Messungen verglichen [17, 57, 63].



**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Theorie, Experiment bzw. Messung und Computersimulation nach [57].

Das Hauptcharakteristikum bei der Klassifizierung der unterschiedlichen Materialien ist deren Fähigkeit, den elektrischen Strom unterschiedlich gut zu leiten. Diese Eigenschaft kann quantitativ über den spezifischen Widerstand  $\rho$  des betrachteten Werkstoffes beschrieben werden. Neben den elektrischen Leitern ( $\rho \leq 10^{-3} \Omega cm$ ) und Halbleitern ( $10^{-3} \Omega cm < \rho < 10^8 \Omega cm$ ) stellen die Isolatoren bzw. Dielektrika ( $\rho \geq 10^8 \Omega cm$ ) bei dieser Klassifizierung eine weitere Kategorie elektrischer Werkstoffe dar [27].

Dielektrika sind isolierende Materialien mit fest an die Atome gebundenen Valenzelektronen. Im Gegensatz zu Metallen und Halbleitern kann hier eine elektronische Leitfähigkeit nicht bzw. nur schwach auftreten, da aufgrund des verschwindend kleinen Wertes der Fermifunktion an den Bandkanten bei guten Isolatoren die Ladungsträgerdichte praktisch vernachlässigt

werden kann. Die elektrischen Eigenschaften basieren daher maßgeblich auf dem Phänomen der elektrischen Polarisierung. Für beliebige Dielektrika gilt die allgemeine Materialgleichung

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

Hängt die Polarisierung  $\vec{P}$  linear vom angelegten Feld ab, z. B. für kleine Felder  $\vec{E}_a$ , so gilt der einfache Zusammenhang

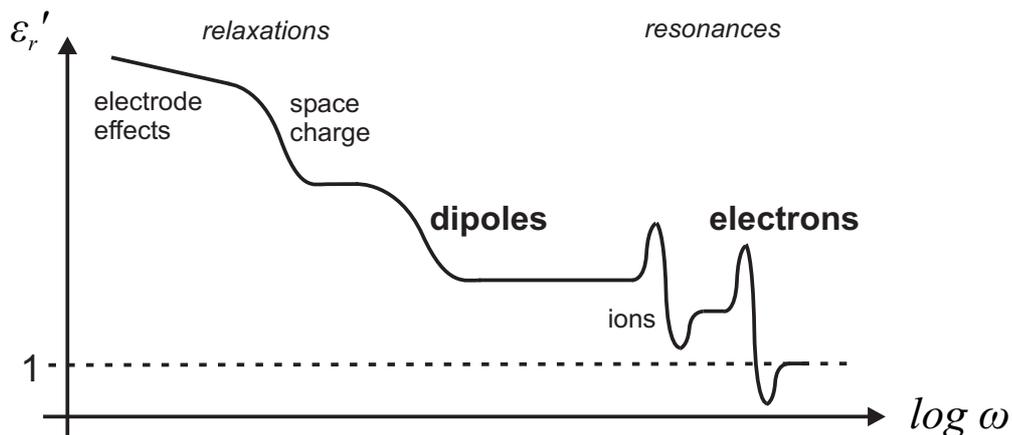
$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}_a = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}_a \quad (1.2)$$

Die Eigenschaft eines Materials polarisiert zu werden ist somit makroskopisch durch die elektrische Suszeptibilität  $\underline{\chi} = \chi' - j\chi''$  bzw. durch die relative Permittivität  $\underline{\epsilon}_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$  gegeben.

Je nach Werkstoff treten unterschiedliche Polarisationsmechanismen in den Vordergrund. Bei Vorhandensein permanenter Dipole kann ein anliegendes Feld deren Orientierung ändern. Man spricht hierbei von Orientierungspolarisation und zählt diese Materialien zu den polaren Dielektrika. Beim Mechanismus der Elektronenpolarisation bilden neutrale Atome unter Einwirkung eines externen Feldes induzierte Dipole wobei die Ladungsschwerpunkte der Elektronenhülle und des Atomkerns durch das äußere Feld gegeneinander verschoben werden.

Weitere Polarisationsmechanismen sind z. B. Ionenpolarisation, Raumladungspolarisation und die spontane Polarisation. Letztere kann bei der Materialklasse der Ferroelektrika auftreten. Hier sind entweder beim *order-disorder type* permanente Dipolmomente oder beim *displacive type* verschiebbare Ionen vorhanden, wobei sich durch die elektrostatische Wechselwirkung untereinander Bereiche einheitlicher Polarisierung, die sogenannten Domänen, ausbilden können. Da diese Ausrichtung der permanenten Dipole bzw. Ionen ähnlich wie im Falle des Ferromagnetismus erfolgt, hat man diesen Effekt, der ansonsten mit Eisen nichts zu tun hat, Ferroelektrizität genannt [16]. Ferroelektrika können deutliche Nichtlinearitäten aufweisen und zeigen typische Hystereseeffekte.

Diese physikalisch unterschiedlichen Arten der Polarisierung können in Materialien eventuell miteinander gekoppelt, allerdings häufig in verschiedenen disjunkten Frequenzintervallen, auftreten.



**Abb. 1.2:** Dispersion der relativen Permittivität  $\epsilon_r$ . Dargestellt ist der Realteil  $\epsilon_r'$  über dem Logarithmus der Kreisfrequenz  $\omega$ .

Der typische Verlauf des Realteils der komplexen relativen Permittivität  $\epsilon_r'$  in Abb. 1.2 zeigt, dass der Vorgang der dielektrischen Relaxation für den Mechanismus der Orientierungspolarisation (permanente Dipole) bei sehr viel niedrigeren Frequenzen abläuft als die bei sehr hohen Frequenzen auftretende Resonanz der Elektronenpolarisation (induzierte Dipole). Eine typische Zeitskala ist für die induzierten Dipole  $\approx 10^{-15}$  s, wohingegen permanente Dipole häufig mit Zeiten zwischen  $10^3$  s und  $10^{-10}$  s relaxieren [22, 38]. Bei tiefen Temperaturen können diese Zeiten erheblich höhere Werte annehmen.

Zur systemtheoretischen Charakterisierung der Dielektrika stehen neben zahlreichen Frequenzbereichsuntersuchungen die Messungen mit verschiedenen Anregungsfunktionen im Zeitbereich zur Verfügung.

## 1.1 Überblick

Es wird hier auf einen historischen Überblick zur Dipol-Dipol Wechselwirkung verzichtet und diesbezüglich auf [11] verwiesen. Dort wurde ferner zur Simulation wechselwirkender Dipol-systeme ein Computerprogramm erstellt, das auf einem statischen Monte Carlo Algorithmus beruht. In Anlehnung daran wurde für die vorliegende Arbeit ein ANSI C Computerprogramm zur dynamischen Monte Carlo Simulation entwickelt und für den Einsatz auf massiv parallelverarbeitenden Höchstleistungsrechnern mit den MPI-Bibliotheken parallelisiert. Im Vergleich zu [11] weisen die induzierten Punktdipole im vorliegenden Computerprogramm neben dem Dipolmoment in z-Richtung auch die Komponenten in x- und y-Richtung auf. Zur Visualisierung der Mikrostruktur bei Schaltvorgängen wurde im Rahmen des betreuten IAESTE-Praktikantenprogramms 2007 von D. Kvasnica ein Visual C++ Programm entwickelt, welches das Umklappen der permanenten Dipole während des Polarisationsprozesses illustriert (siehe Anhang).

In Kapitel 2 werden die dem mikroskopischen Modell zugrundeliegenden elektrostatischen Wechselwirkungen betrachtet und die zu unterscheidenden Begriffe des lokalen Feldes, makroskopischen Feldes und Depolarisationsfeldes definiert.

Die iterative Methode zur Berechnung der stationären lokalen Felder wird zusammen mit der Spiegelungsmethode in Kapitel 3 behandelt.

In Kapitel 4 wird der aus einer deterministischen und einer probabilistischen Komponente bestehende stochastisch-dynamische Monte Carlo Algorithmus für Dipole hergeleitet und in Kapitel 5 verifiziert.

In Kapitel 6 werden die über induzierte Punktdipole modellierten unpolaren heterogenen Nanodielektrika mit der Methode der lokalen Felder simuliert.

Polare amorphe Dielektrika bestehend aus statistisch verteilten bidirektionalen permanenten Dipolen werden in Kapitel 7 mit der stochastisch-dynamischen Monte Carlo Rechnung näher untersucht.

In Kapitel 8 liegt der Schwerpunkt der Simulationen von Systemen mit induzierten und permanenten Dipolen auf dem ferroelektrischen PVDF bzw. dessen Copolymer P(VDF/TrFE).

Eine stochastisch-dynamische Monte Carlo Methode für Ionen wird in Kapitel 9 angegeben und in Kapitel 10 zur Simulation der (2 0 0)-Ebene des ferroelektrischen  $BaTiO_3$  benutzt.

Im Anhang wird u. a. die Notwendigkeit des Einsatzes massiv parallelverarbeitender Höchstleistungsrechner in Verbindung mit der Parallelen Programmierung für rechenzeitintensive Simulationen erläutert und das Visual C++ Visualisierungsprogramm kurz vorgestellt.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Mit einem mikroskopischen Wechselwirkungsmodell werden dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften simuliert. Das Modell beruht auf der langreichweitigen elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung von induzierten Dipolen und permanenten Dipolen bzw. Ionen. Zur Berücksichtigung der Elektroden wird die Spiegelungsmethode angewendet. Die Berechnungen werden iterativ mit einem stochastisch-dynamischen Monte Carlo Algorithmus durchgeführt.

Es werden in dem Modell vereinfachende Annahmen gemacht. So werden z. B. die induzierten Dipole durch ideale Punktdipole modelliert. Ferner bestehen die bidirektionalen permanenten Dipole und die Ionen aus Punktladungen. Jegliche quantenmechanischen Effekte werden in dem Modell vernachlässigt. Physikalische Effekte wie z. B. Diffusion oder Ladungsträgerinjektion sind in dem Modell nicht enthalten. Verspannungen an Grenzflächen bzw. stetige Änderungen der Gitterkonstanten und Polarisierbarkeiten werden nicht berücksichtigt, können aber - wie in Kapitel 6 für induzierte Dipole gezeigt wird - simuliert werden. Weitere Grenzen des Modells im Hinblick auf die Systemgröße werden durch den hohen Rechenzeitaufwand bestimmt.

Für unpolare heterogene Nanodielektrika werden mit der Methode der lokalen Felder Dipolmomente, Polarisierung und effektive Suszeptibilitäten simuliert. Ferner werden Effekte an Grenzflächen betrachtet. Für nanoskalige dielektrische Kugeln wird die mikroskopische Betrachtung über die lokalen Felder mit der makroskopischen Theorie verglichen. Es sind hier für beide Betrachtungen Grenzflächeneffekte am Interface Kugel-Luft zu erwarten.

Ein weiterer Schwerpunkt der Betrachtungen sind Schaltvorgänge der dielektrischen und ferroelektrischen Polarisierung. Hierbei werden sowohl Systeme mit statistisch verteilten permanenten Dipolen zur Simulation amorpher dielektrischer Materialien, als auch ferroelektrische Kristallstrukturen mit induzierten Dipolen und permanenten Dipolen bzw. Ionen auf Gitterplätzen untersucht. Bei den ferroelektrischen Modellsystemen handelt es sich um das organische *PVDF* bzw. *P(VDF/TrFE)* und um das anorganische *BaTiO<sub>3</sub>*. Die zu simulierenden ferroelektrischen Eigenschaften sind u. a. Hysteresekurven der Polarisierung, das Entstehen der spontanen Polarisierung, die Temperaturabhängigkeit der remanenten Polarisierung und der elektrischen Suszeptibilität, sowie die Schichtdickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke als Elektrodeneffekt.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Elektrostatische Felder

#### 2.1.1 Elektrische Monopole

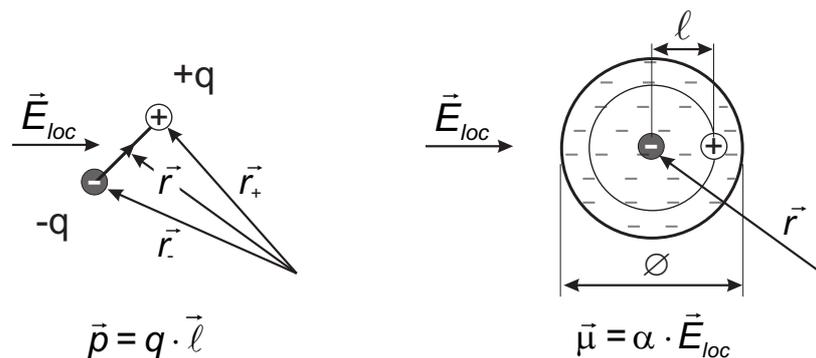
Die Einzelladung  $+q$ , die sich im Quellpunkt  $\vec{r}_+$  befindet, induziert im Aufpunkt  $\vec{r}$  ein elektrisches Feld, das sich aus dem Coulomb-Feld ergibt:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{+q}{|\vec{r} - \vec{r}_+|^3} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_+) \quad (2.1)$$

Bei Einzelladungen gilt für die elektrischen Felder  $E \propto r^{-2}$ .

#### 2.1.2 Elektrische Dipole

Feldorientierte Dipole bestehen nach Abb. 2.1 aus den beiden Einzelladungen  $+q$  ( $\circ$ ) und  $-q$  ( $\bullet$ ), die in einem festen Abstand zueinander, der Dipollänge  $\vec{\ell}$ , angeordnet sind [16, 38]. Die positive Ladung  $+q$  befindet sich am Ort  $\vec{r}_+$  und die negative Ladung  $-q$  bei  $\vec{r}_-$ . Sie erzeugen ein permanentes elektrisches Dipolmoment  $\vec{p} = q \cdot \vec{\ell}$ .



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung eines feldorientierten und feldinduzierten Dipols im elektrischen Feld.

Der permanente Dipol induziert im Aufpunkt  $\vec{r}$  ein elektrisches Feld, das sich aus der Superposition der beiden Coulomb-Felder ergibt:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{+q}{|\vec{r} - \vec{r}_+|^3} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_+) + \frac{-q}{|\vec{r} - \vec{r}_-|^3} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_-) \right] \quad (2.2)$$

Feldinduzierte Dipole nach Abb. 2.1 sind neutrale Atome, die eine spezifische Polarisierbarkeit  $\alpha$  aufweisen und bei denen das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  sich proportional zum lokal vorherrschenden elektrischen Feld  $\vec{E}_{loc}$  einstellt [5, 16, 38]:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}_{loc} \quad (2.3)$$

Nach [16] ergibt sich das lokale Feld  $\vec{E}_{loc}$  aus der linearen Superposition aller lokal wirkenden Einzelfelder.

Wenn man den induzierten Dipol am Ort  $\vec{r}_0 = 0.5 \cdot (\vec{r}_+ + \vec{r}_-)$  mit seinem Dipolmoment  $\vec{\mu}$  beschreibt, kann man das elektrische Feld, das im Aufpunkt  $\vec{r}$  erzeugt wird, über die folgende Näherung berechnen [28]:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}) &\approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3(\vec{r} - \vec{r}_0)\vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|^5} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0) - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_0|^3} \cdot \vec{\mu} \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3(\vec{e}_{r_0r} \cdot \vec{\mu})\vec{e}_{r_0r} - \vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|^3} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Diese Fernfeldnäherung ist gültig, wenn der Abstand  $|\vec{r} - \vec{r}_0|$  viel größer ist als die Dipollänge  $\ell$ . Bei induzierten Dipolen mit verschwindender Dipollänge  $\ell \leq 0.5 \cdot 10^{-5} \cdot \varnothing$  [38] wird diese Anforderung erfüllt, so dass die elektrischen Felder dieser Punktdipole mit der Fernfeldnäherung berechnet werden. Man erkennt, dass die Dipolfelder eine Abhängigkeit  $E \propto r^{-3}$  aufweisen, wohingegen bei Einzelladungen für die Felder  $E \propto r^{-2}$  gilt.

## 2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Mit den Feldgleichungen aus Abschnitt 2.1 bzw. den korrespondierenden Gleichungen für das elektrische Potenzial werden im Folgenden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Dipolen und Ionen berechnet.

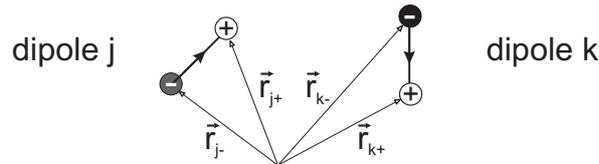
### 2.2.1 Dipol-Dipol Wechselwirkung

Sind lediglich zwei Dipole vorhanden und befindet sich Dipol k im Feld von Dipol j, so erfährt dieser eine Kraft bzw. ein Drehmoment. Dabei kann die Dipol-Dipol Wechselwirkung sowohl attraktiv als auch repulsiv sein. Der Einfluss von Dipol j auf Dipol k kann durch die Wechselwirkungsenergie  $W_{kj}$  der beiden Dipole beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um den Beitrag von Dipol j zur potenziellen Energie des Dipols k. Im Falle von induzierten Dipolen erzeugt Dipol j am Ort von Dipol k ein elektrisches Feld  $\vec{E}_{kj}$  gemäß der Fernfeldnäherung (2.4). Die Wechselwirkungsenergie ergibt sich zu [28]

$$W_{kj} = -\vec{\mu}_k \cdot \vec{E}_{kj} = \frac{\vec{\mu}_k \vec{\mu}_j - 3(\vec{e}_{jk} \cdot \vec{\mu}_j)(\vec{e}_{jk} \cdot \vec{\mu}_k)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_j|^3} \quad (2.5)$$

Mit  $\mu_k \propto r^{-3}$  und  $E_{kj} \propto r^{-3}$  folgt, dass die Wechselwirkungsenergie  $W_{kj} \propto r^{-6}$  ist. Ferner sieht man anhand von Gl. (2.5), dass  $W_{kj} = W_{jk}$  sein muß. Die Abhängigkeit  $W_{kj} \propto r^{-6}$  gilt sowohl für permanente als auch induzierte Dipole.

**Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen:** Für den permanenten bidirektionalen Dipol k wird die Wechselwirkung mit einem Dipol j durch dessen Beitrag  $W_{kj}$  zur potenziellen Energie des Dipols k beschrieben.



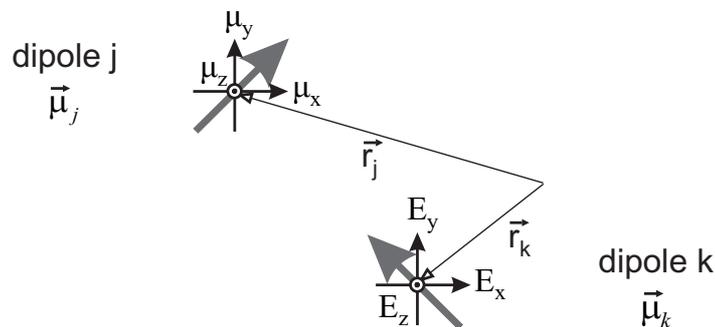
**Abb. 2.2:** Einfluss des permanenten Dipols j auf den permanenten Dipol k

Dieser Beitrag  $W_{kj}$  wird über die Coulombpotenziale der beiden Ladungen von Dipol j an den Orten  $\vec{r}_{k+}$  und  $\vec{r}_{k-}$  der beiden Ladungen von Dipol k berechnet. Es gilt:

$$W_{kj} = q \cdot \{ \varphi_j(\vec{r}_{k+}) - \varphi_j(\vec{r}_{k-}) \} = q \cdot \Delta\varphi_j(\vec{r}_k) \quad (2.6)$$

$\varphi_j(\vec{r}_{k+})$  bzw.  $\varphi_j(\vec{r}_{k-})$  ist das elektrische Potenzial am Ort der positiven bzw. negativen Ladung von Dipol k und  $\Delta\varphi_j(\vec{r}_k)$  ist die Differenz dieser beiden Potenziale, jeweils hervorgerufen lediglich von Dipol j. Sämtliche Beiträge gemäß (2.6) werden in einer Wechselwirkungsmatrix gespeichert.

**Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen:** Die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen dreidimensionalen induzierten Dipolen, bei denen das Dipolmoment im Allgemeinen Komponenten in x-, y- und z-Richtung aufweist, erfolgt über deren elektrische Felder gemäß ihrer Fernfeldnäherung (2.4), da die Dipolmomente sich gemäß den aktuellen lokalen Feldern instantan einstellen. Da die Felder im Gegensatz zum skalaren Potenzial Vektoren sind, ist die Berechnung der Wechselwirkungen hier wesentlich aufwändiger.



**Abb. 2.3:** Einfluss des induzierten Dipols j auf den induzierten Dipol k

Mit  $\vec{R} = \vec{r}_k - \vec{r}_j$  erhält man für das elektrische Feld, das Dipol j am Ort von Dipol k hervorruft:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{kj}(\vec{R}) &\approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3\vec{R}\vec{\mu}_j}{R^5} \cdot \vec{R} - \frac{1}{R^3} \cdot \vec{\mu}_j \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3}{R^5} \cdot (R_x\mu_x + R_y\mu_y + R_z\mu_z) \cdot \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} - \frac{1}{R^3} \cdot \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die einzelnen Komponenten des Feldes  $\vec{E}_{kj}$  von Dipol j am Ort des Dipols k lauten:

$$E_x(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3}{R^5} \cdot (\mu_x R_x^2 + \mu_y R_x R_y + \mu_z R_x R_z) - \frac{1}{R^3} \cdot \mu_x \right] \quad (2.8)$$

$$E_y(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3}{R^5} \cdot (\mu_x R_x R_y + \mu_y R_y^2 + \mu_z R_y R_z) - \frac{1}{R^3} \cdot \mu_y \right] \quad (2.9)$$

$$E_z(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3}{R^5} \cdot (\mu_x R_x R_z + \mu_y R_y R_z + \mu_z R_z^2) - \frac{1}{R^3} \cdot \mu_z \right] \quad (2.10)$$

Für die Wechselwirkungsmatrizen müssen die Beiträge der Vektorkomponenten des Dipolmoments  $\vec{\mu}_j$  auf die jeweiligen Vektorkomponenten des Feldes  $\vec{E}_{kj}$  berechnet werden. Es gilt:

$$E_{xx}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3\mu_x R_x^2}{R^5} - \frac{1}{R^3} \cdot \mu_x \right] \quad (2.11)$$

$$E_{xy}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mu_y R_x R_y}{R^5} \quad (2.12)$$

$$E_{xz}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mu_z R_x R_z}{R^5} \quad (2.13)$$

$$E_{yy}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3\mu_y R_y^2}{R^5} - \frac{1}{R^3} \cdot \mu_y \right] \quad (2.14)$$

$$E_{yx}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mu_x R_x R_y}{R^5} \quad (2.15)$$

$$E_{yz}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mu_z R_y R_z}{R^5} \quad (2.16)$$

$$E_{zz}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{3\mu_z R_z^2}{R^5} - \frac{1}{R^3} \cdot \mu_z \right] \quad (2.17)$$

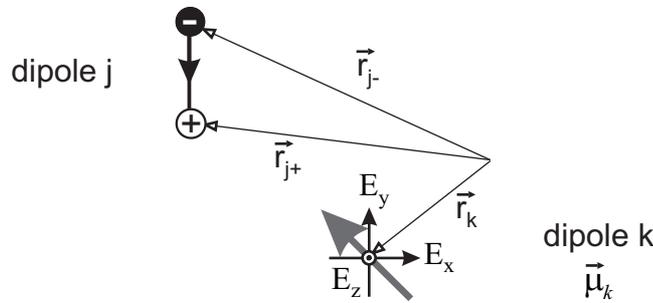
$$E_{zx}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mu_x R_x R_z}{R^5} \quad (2.18)$$

$$E_{zy}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\mu_y R_y R_z}{R^5} \quad (2.19)$$

Gemäß den Feldbeiträgen von Dipol j am Ort von Dipol k ändert sich das Dipolmoment  $\vec{\mu}_k$  um

$$\vec{\mu}_{kj}(\vec{r}_k) = \alpha_k \cdot \vec{E}_{kj}(\vec{r}_k) \quad (2.20)$$

**Wechselwirkung zwischen permanenten und induzierten Dipolen:** Der Beitrag eines permanenten Dipols j zu den Einzelkomponenten des lokalen Feldes am Ort des induzierten Dipols k wird über die Coulomb-Felder der beiden Einzelladungen von Dipol j berechnet.

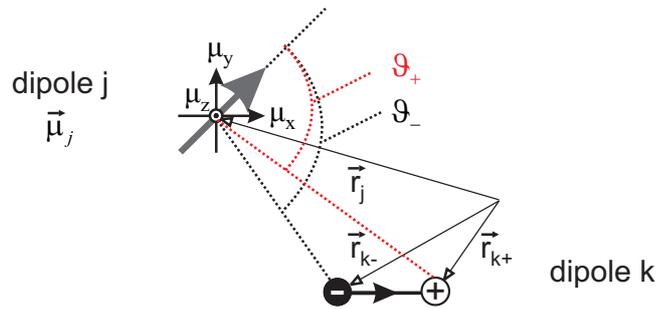


**Abb. 2.4:** Einfluss des permanenten Dipols j auf den induzierten Dipol k

Mit den Abkürzungen  $\vec{R}_+ = \vec{r}_k - \vec{r}_{j+}$ ,  $\vec{R}_- = \vec{r}_k - \vec{r}_{j-}$  und  $i \in \{x, y, z\}$  gilt:

$$E_i(\vec{r}_k) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{q}{R_+^2} \cdot \frac{R_{+,i}}{R} - \frac{q}{R_-^2} \cdot \frac{R_{-,i}}{R} \right) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot \left( \frac{R_{+,i}}{R_+^2} - \frac{R_{-,i}}{R_-^2} \right) \quad (2.21)$$

Der Beitrag eines induzierten Dipols j zur Potentialdifferenz am Ort des permanenten Dipols k wird über die Fernfeldnäherung für das Dipolpotential berechnet.



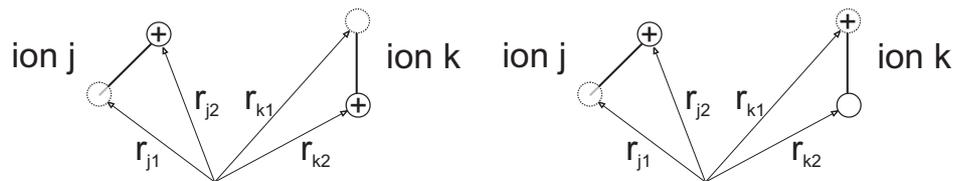
**Abb. 2.5:** Einfluss des induzierten Dipols j auf den permanenten Dipol k

Die Abkürzungen sind  $\vec{R}_+ = \vec{r}_{k+} - \vec{r}_j$  und  $\vec{R}_- = \vec{r}_{k-} - \vec{r}_j$ , womit sich für den Energiebeitrag ergibt:

$$\begin{aligned}
 W_{kj} &= q \cdot \Delta\varphi_j(\vec{r}_k) \\
 &= q \cdot \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\cos\vartheta_+}{R_+^2} - \frac{\cos\vartheta_-}{R_-^2} \right) \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu_x R_{+,x} + \mu_y R_{+,y} + \mu_z R_{+,z}}{R_+^3} - \frac{\mu_x R_{-,x} + \mu_y R_{-,y} + \mu_z R_{-,z}}{R_-^3} \right)
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

### 2.2.2 Ion-Ion Wechselwirkung

Im Gegensatz zur Dipol-Dipol Wechselwirkung sind bei Ionen gleichen Ladungsvorzeichens alle Kräfte ausschließlich repulsiver Art. Allerdings können die in 3.1 beschriebenen Bildladungen für den Fall leitender Elektroden auch attraktiv wirken. Wie in Abb. 2.6 dargestellt, können die Ionen für die folgenden Betrachtungen Platzwechselvorgänge zwischen zwei diskreten Plätzen durchführen.



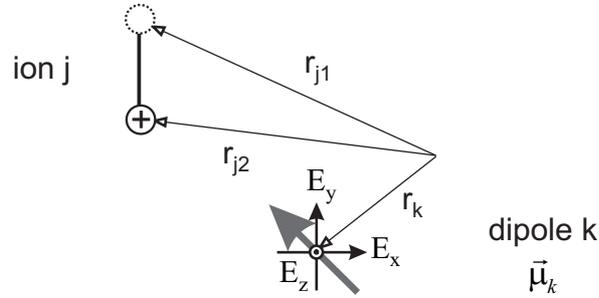
**Abb. 2.6:** Einfluss des Ions j auf das Ion k

Für das Ion k wird die Wechselwirkung mit einem Ion j durch dessen Beitrag  $\delta W_{kj}$  zur relativen potenziellen Energie des Ions k beschrieben. Es gilt:

$$\delta W_{kj} = \frac{1}{2} \cdot q \cdot \{\varphi_j(\vec{r}_{k2}) - \varphi_j(\vec{r}_{k1})\} = \frac{1}{2} \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{1}{|\vec{r}_{k2} - \vec{r}_{j2}|} - \frac{1}{|\vec{r}_{k1} - \vec{r}_{j2}|} \right) \tag{2.23}$$

### 2.2.3 Dipol-Ion Wechselwirkung

Der Beitrag eines Ions  $j$  zu den Einzelkomponenten des lokalen Feldes am Ort des induzierten Dipols  $k$  wird über das Coulomb-Feld von Ion  $j$  berechnet.

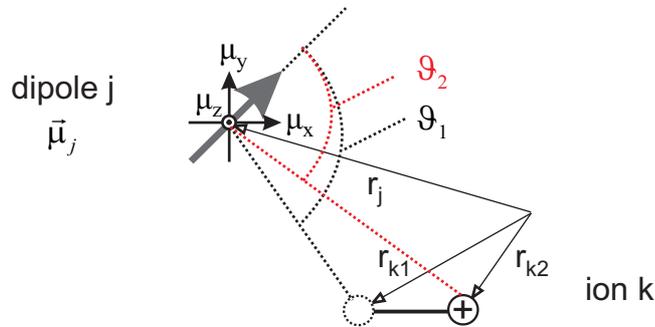


**Abb. 2.7:** Einfluss des Ions  $j$  auf den induzierten Dipol  $k$

Mit den Abkürzungen  $\vec{R}_1 = \vec{r}_k - \vec{r}_{j1}$ ,  $\vec{R}_2 = \vec{r}_k - \vec{r}_{j2}$  und  $i \in \{x, y, z\}$  gilt:

$$E_i(\vec{r}_k) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{R_{1/2}^2} \cdot \frac{R_{1/2,i}}{R} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot \frac{R_{1/2,i}}{R_{1/2}^2} \quad (2.24)$$

Der Beitrag eines induzierten Dipols  $j$  zur Potenzialdifferenz am Ort des Ions  $k$  wird über die Fernfeldnäherung für das Dipolpotenzial berechnet.



**Abb. 2.8:** Einfluss des induzierten Dipols  $j$  auf das Ion  $k$

Die Abkürzungen sind  $\vec{R}_1 = \vec{r}_{k1} - \vec{r}_j$  und  $\vec{R}_2 = \vec{r}_{k2} - \vec{r}_j$ , womit sich für den relativen Energiebeitrag  $\Delta W_{kj}$  ergibt:

$$\begin{aligned} \delta W_{kj} &= \frac{1}{2} \cdot q \cdot \{\varphi_j(\vec{r}_{k2}) - \varphi_j(\vec{r}_{k1})\} \\ &= \frac{1}{2} \cdot q \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu_x R_{2,x} + \mu_y R_{2,y} + \mu_z R_{2,z}}{R_2^3} - \frac{\mu_x R_{1,x} + \mu_y R_{1,y} + \mu_z R_{1,z}}{R_1^3} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

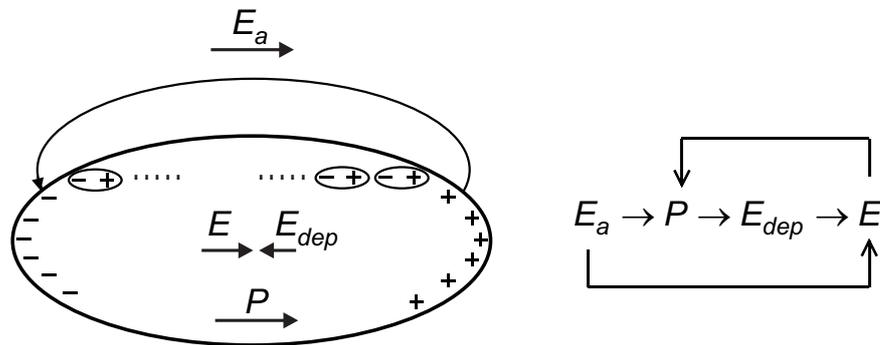
### 2.3 Lokales Feld, Makroskopisches Feld, Depolarisationsfeld

Im Folgenden wird von einem diskreten Modell eines Dielektrikums ausgegangen, das aus neutralen Atomen, Ionen und permanenten Dipolen besteht. Nach [16] ergibt sich das *lokale elektrische Feld* am Ort eines Atoms  $\vec{E}_{loc}(\vec{r}_0)$  aus der linearen Superposition aller am Ort  $\vec{r}_0$  wirkenden Einzelfelder, die in Kapitel 3 näher betrachtet werden. Das lokale Feld weist im Inneren des Dielektrikums eine ausgeprägte Ortsabhängigkeit auf. Diese resultiert aus der mikroskopischen Struktur des Festkörpers und den elektrischen Eigenschaften der einzelnen Atome bzw. Moleküle, aus denen der Isolator aufgebaut ist.

Das *makroskopische elektrische Feld*  $\vec{E}$  am Ort  $\vec{r}_0$  erhält man nach [37] durch Mittelung des mikroskopischen Feldverlaufes über ein hinreichend großes Volumen um  $\vec{r}_0$ .  $\vec{E}$  ist das Feld, das in den Maxwell-Gleichungen auftritt. In der makroskopischen Rechnung erzeugt das externe Feld  $\vec{E}_a$  im Dielektrikum eine Polarisation  $\vec{P}$ . Die Polarisation  $\vec{P}$  ist eine makroskopische Größe und wird als volumenbezogene Summe über alle Dipolmomente berechnet. Für ein System, das aus  $N_{perm}$  permanenten und  $N_{ind}$  induzierten Dipolen besteht, gilt:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \left( \sum_{i=1}^{N_{perm}} \vec{p}_i + \sum_{j=1}^{N_{ind}} \vec{\mu}_j \right) \quad (2.26)$$

Bei der Polarisation des Dielektrikums treten Oberflächenladungen auf, was ein *Depolarisationsfeld* gemäß Abb. 2.9 zur Folge hat [38].



**Abb. 2.9:** Polarisation, Depolarisationsfeld und makroskopisches elektrisches Feld

Die Überlagerung von externem Feld  $\vec{E}_a$  und Depolarisationsfeld  $\vec{E}_{dep}$  liefert das makroskopische Feld  $\vec{E}$  im Dielektrikum, welches wiederum auf die Polarisation rückwirkt [16, 38]:

$$\vec{E} = \vec{E}_a + \vec{E}_{dep} \quad (2.27)$$

Für den Fall eines vollständig mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators existiert kein Depolarisationsfeld.



Wie in [11] angegeben erzeugt eine zwischen zwei Elektroden bei  $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)^T$  vorhandene *Einzelladung*  $q$  im Aufpunkt  $\vec{r}$  zwischen den Elektroden das Potenzial

$$\varphi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^m}{\left| \vec{r} - (x_0, y_0, z_m)^T \right|} \quad (3.1)$$

mit  $z_m = (-1)^m \cdot z_0 + m \cdot d$ .

Ein permanenter Dipol besteht wie in Abb. 2.1 dargestellt aus zwei Einzelladungen. Befindet sich zwischen zwei Elektroden bei  $\vec{r}_0$  ein *permanenter Dipol*, so erzeugt dieser im Aufpunkt  $\vec{r}$  zwischen den Elektroden das Potenzial

$$\varphi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \frac{|q|}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^m}{\left| \vec{r} - (x_{0+}, y_{0+}, z_{m+})^T \right|} - \frac{(-1)^m}{\left| \vec{r} - (x_{0-}, y_{0-}, z_{m-})^T \right|} \right] \quad (3.2)$$

mit  $z_{m+} = (-1)^m \cdot z_{0+} + m \cdot d$  und  $z_{m-} = (-1)^m \cdot z_{0-} + m \cdot d$ .

Befindet sich zwischen zwei Elektroden bei  $\vec{r}_0$  ein *induzierter Dipol* mit dem Dipolmoment  $\vec{\mu}_0 = (\mu_{x_0}, \mu_{y_0}, \mu_{z_0})^T$ , so erzeugt dieser im Aufpunkt  $\vec{r}$  zwischen den Elektroden gemäß der Fernfeldnäherung (2.4) das folgende lokale elektrische Feld

$$\vec{E}_{loc, \vec{r}_0}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{3 \left( \vec{r} - (x, y, z_m)^T \right) (\mu_{x_m}, \mu_{y_m}, \mu_{z_0})^T}{\left| \vec{r} - (x_0, y_0, z_m)^T \right|^5} - \frac{(\mu_{x_m}, \mu_{y_m}, \mu_{z_0})^T}{\left| \vec{r} - (x_0, y_0, z_m)^T \right|^3} \right] \quad (3.3)$$

mit  $z_m = (-1)^m \cdot z_0 + m \cdot d$  und  $\vec{\mu}_m = [(-1)^m \cdot \mu_{x_m}, (-1)^m \cdot \mu_{y_m}, \mu_{z_0}]^T$ .

## 3.2 Iterativer Algorithmus zur Berechnung der stationären lokalen Felder

Das lokale Feld am Ort  $\vec{r}_k$  des Dipols bzw. Ions  $k$  ergibt sich aus den Feldern  $\vec{E}_{kj}$  der übrigen Dipole bzw. Ionen und dem angelegten Feld:

$$\vec{E}_{loc}(\vec{r}_k) = \vec{E}_a + \sum_{j=1, j \neq k}^N \vec{E}_{kj}(\vec{r}_k) \quad (3.4)$$

Sind zusätzlich leitende Elektroden vorhanden, so wird deren Einfluss auf das lokale Feld nach Abschnitt 3.1 durch die Reihe der Spiegeldipole bzw. Spiegelladungen berechnet. Das lokale Feld am Ort  $\vec{r}_k$  des Dipols bzw. Ions  $k$  ergibt sich somit aus der Summe von angelegtem Feld  $\vec{E}_a$ , den Feldbeiträgen  $\vec{E}_{kj}(\vec{r}_k)$  der übrigen Dipole bzw. Ionen und den Feldern  $\vec{E}_{kj}^{image}(\vec{r}_k)$  aller Spiegeldipole bzw. Spiegelladungen:

$$\vec{E}_{loc}(\vec{r}_k) = \vec{E}_a + \sum_{j=1, j \neq k}^N \vec{E}_{kj}(\vec{r}_k) + \sum_{j=1}^N \vec{E}_{kj}^{image}(\vec{r}_k) \quad (3.5)$$

Über die Summe der Feldbeiträge  $\vec{E}_{kj}(\vec{r}_k)$  geht das Eigenfeld  $\vec{E}_{kk}(\vec{r}_k)$  des Dipols bzw. Ions  $k$  nicht in die Berechnung des lokalen Feldes mit ein. Die eigenen Spiegeldipole bzw. Spiegel-ladungen  $\vec{E}_{kk}^{image}(\vec{r}_k)$  werden jedoch bei der Berechnung des lokalen Feldes berücksichtigt.

Die lokalen Felder werden im Falle der feldinduzierten Dipole nacheinander für alle  $N$  Dipole iterativ berechnet. Gemäß Gl. (2.3) werden anschließend die entsprechenden Dipolmomente aktualisiert.

Zu Beginn der Berechnungen werden alle Momente der feldinduzierten Dipole mit 0 initialisiert. Die Dipole werden von 1 bis  $N$  indiziert. Bei Anlegen eines externen Feldes  $\vec{E}_a$  wird ein Dipol  $k$  per Zufallszahlengenerator ausgewählt und das lokale Feld  $\vec{E}_{loc,1}(\vec{r}_k)$  an dessen Ort  $\vec{r}_k$  gemäß (3.4) bzw. (3.5) berechnet. Das lokale Feld  $\vec{E}_{loc,1}(\vec{r}_k)$  induziert nach Gl. (2.3) ein neues Dipolmoment  $\vec{\mu}_1(\vec{r}_k)$ . Anschließend wird eine neue Zufallszahl generiert, um den nächsten Dipol aus den  $N-1$  verbliebenen Dipolen auszuwählen. Für diesen wird wieder das lokale Feld berechnet, wobei allerdings das zuvor aktualisierte Dipolmoment  $\vec{\mu}_1(\vec{r}_k)$  des Dipols  $k$  in die Berechnung mit eingeht. Auf diese Art werden alle  $N$  Dipole abgearbeitet. Anschließend wird die Polarisation  $\vec{P}_1$  des Systems gemäß Gl. (2.26) berechnet.

Dieses Schema wird 10 Mal wiederholt und man erhält die 10 Werte für die lokalen Felder  $\vec{E}_{loc,1} \dots \vec{E}_{loc,10}$  am Ort eines jeden Dipols und für die Polarisation des Systems  $\vec{P}_1 \dots \vec{P}_{10}$ . Die Iterationen der lokalen Felder bzw. der Polarisation konvergieren schließlich gegen stationäre Endwerte.

Dieser Algorithmus wurde in [7] für den einfachen Fall eindimensionaler induzierter Dipole, bei denen das Dipolmoment lediglich Komponenten in Feldrichtung aufweist, vorgestellt.

Im Falle der Ionen bzw. feldorientierten, permanenten Dipole mit konstanter Dipolladung und konstanter Dipollänge können die lokalen Felder direkt berechnet werden. Da bei permanenten Dipolen die Dipolmomente konstant bzw. unabhängig vom lokalen Feld sind, wird im Gegensatz zu den induzierten Dipolen mit expliziter lokaler Feldabhängigkeit kein iterativer Algorithmus angewendet. Ferner kann man hier sogar von der aufwändigeren vektorwertigen lokalen Feldberechnung absehen und zur Berechnung mit Hilfe des skalaren elektrostatischen Potentials übergehen. Wie in Kapitel 2 beschrieben kommt es bei der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen auch nur auf die Potentialdifferenz zwischen den Orten der positiven und negativen Ladung des betrachteten Dipols an. Ebenso wird die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ionen nach Kapitel 2 über die Potentialdifferenz zwischen den beiden möglichen Plätzen des betrachteten Ions berechnet. Sind bei den Systemen aus permanenten Dipolen bzw. Ionen noch leitende Elektroden vorhanden, so ergibt sich die lokale Potentialdifferenz am Ort des Dipols bzw. Ions  $k$  aus der Potentialdifferenz durch das angelegte Feld, den Potentialdifferenzen  $\Delta\varphi_{kj}$  durch die übrigen Dipole bzw. Ionen und den Potentialbeiträgen  $\Delta\varphi_{kj}^{image}$  aller Spiegeldipole bzw. Spiegelladungen:

$$\Delta\varphi(\vec{r}_k) = \Delta\varphi_a + \sum_{j=1, j \neq k}^N \Delta\varphi_{kj}(\vec{r}_k) + \sum_{j=1}^N \Delta\varphi_{kj}^{image}(\vec{r}_k) \quad (3.6)$$

Die aktuelle Richtung des permanenten Dipols bzw. der aktuelle Platz des Ions wird nach Berechnung seiner potenziellen Energie  $W_{pot}$  über eine stochastisch-dynamische Monte Carlo Methode gemäß Kapitel 4 bzw. Kapitel 9 bestimmt.

# Kapitel 4

## Stochastisch-dynamische Monte Carlo Simulation für Dipole

In der vorliegenden Arbeit wird für permanente Dipole ein stochastisch-dynamischer Monte Carlo Algorithmus hergeleitet, der in ähnlicher Form für Ionensysteme Anwendung findet [29, 68]. Während bei den Ionensystemen nach [68] Einzelladungen in Mehrfachmuldenpotenzialen Platzwechsel durchführen, treten bei Dipolssystemen Umklappvorgänge in Doppelmuldenpotenzialen auf. Frühere Arbeiten, die auf einer stochastisch-dynamischen Monte Carlo Methode basieren, sind z. B. die Publikationen von Sinitski et al. [66] bzw. Bortz et al. [2].

Die stochastisch-dynamische Monte Carlo Simulation beinhaltet prinzipiell zwei Schritte: Zuerst werden in einem deterministischen Schritt die lokalen elektrischen Feldstärken an den Orten aller Dipole berechnet. Im nachfolgenden probabilistischen Schritt, welcher auf dem stochastischen Poisson-Prozess beruht, wird der Dipol bestimmt, der den nächsten Umklappvorgang durchführt.

### 4.1 Deterministische Komponente

#### 4.1.1 Berechnung der lokalen Feldstärken

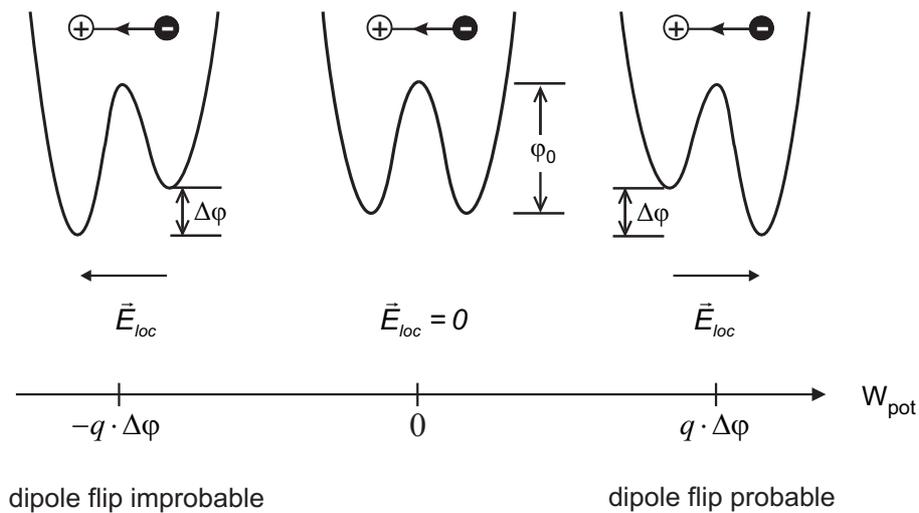
Die lokale Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi$  am Ort  $\vec{r}_k$  des Dipols  $k$  ergibt sich nach Gl. (3.6) aus der Potenzialdifferenz aufgrund des angelegten Feldes  $\vec{E}_a$ , den Potenzialbeiträgen  $\Delta\varphi_{kj}$  der übrigen Dipole und den Potenzialbeiträgen  $\Delta\varphi_{kj}^{image}$  aller Spiegeldipole.

#### 4.1.2 Potenzielle Energie der Dipole

Die Energie, die ein permanenter Dipol aufgrund seiner Lage im lokal vorherrschenden elektrischen Feld aufweist, beträgt

$$W_{pot} = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{loc}(\vec{r}) = q \cdot \{\varphi(\vec{r}_+) - \varphi(\vec{r}_-)\} = q \cdot \Delta\varphi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $E_{loc}$  das lokale Feld am Ort des Dipols und  $\Delta\varphi$  die Potenzialdifferenz zwischen den Orten der positiven ( $\circ$ ) und negativen ( $\bullet$ ) Einzelladung des Dipols. Für die potenzielle Energie eines permanenten Dipols ist lediglich die Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi$  maßgebend, die eigentlichen Potenziale  $\varphi(\vec{r}_+)$  und  $\varphi(\vec{r}_-)$  sind irrelevant.



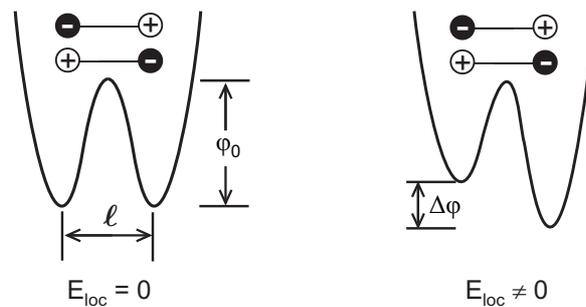
**Abb. 4.1:** Potenzielle Energien eines Dipols für unterschiedliche lokale Felder gemäß Gl. (4.1).

Zwischen den beiden Einstellmöglichkeiten beträgt die Differenz der potentiellen Energie

$$\Delta W_{pot} = 2 \cdot q \cdot |\Delta\varphi| \quad (4.2)$$

### 4.1.3 Der thermisch aktivierte Umklappvorgang

Die Dipole fluktuieren thermisch aktiviert in Doppelmuldenpotentialen gemäß der Boltzmannstatistik. Jede Doppelmulde des Systems hat dieselben intrinsischen Eigenschaften, d. h. gleiche potentielle Barrierenhöhe  $\varphi_0$  und gleichen Abstand  $\ell$  der Potentialmulden.



**Abb. 4.2:** Symmetrisches und asymmetrisches Doppelmuldenpotential mit der Potenzialbarriere  $\varphi_0$ . Bei vorhandenem Feld sind die beiden Mulden um die Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi$  gegeneinander verschoben und der Dipol weist eine potentielle Energie gemäß Gl. (4.1) auf.

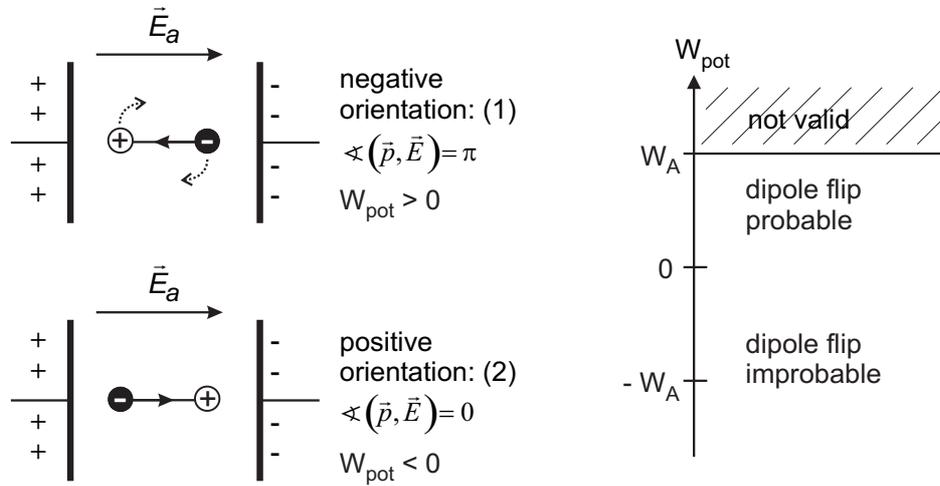
Ist kein lokales Feld vorhanden, so ist die Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi = 0$  und es liegt ein symmetrisches Doppelmuldenpotential vor. Bei vorhandenem lokalem Feld werden die beiden

Potenzialmulden gegeneinander verschoben, so dass der Potenzialverlauf nun asymmetrisch ist.

Ein Dipol kann nun durch Aufnahme thermischer Energie (Phononen) oder potenzieller Energie (elektrisches Feld) die für einen Umklappvorgang über die Barrierenhöhe  $\varphi_0$  benötigte Aktivierungsenergie  $W_A$  überwinden und den Umklappvorgang ausführen. Für die entsprechende Umklapprate  $w$  des Dipols gilt:

$$w(\vec{E}_{loc}) = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - W_{pot}}{kT}\right\} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + \vec{p} \cdot \vec{E}_{loc}}{kT}\right\} \quad (4.3)$$

Hierbei ist  $T$  die Temperatur in Kelvin, für die Boltzmannkonstante gilt  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  und die Phononenfrequenz  $\nu_0$  beträgt  $10^{12} \text{ Hz}$ . Diese Gleichung ist nur gültig für  $W_{pot} < W_A$ , da ansonsten Umklappraten auftreten würden, die größer wären als die Phononenfrequenz  $\nu_0$ .



**Abb. 4.3:** Einstellenergien des Dipols für positive und negative Dipolorientierung.

Für die Umklappvorgänge aus der negativen Orientierung (1) in die positive Orientierung (2) und umgekehrt gilt gemäß Abb. 4.3:

$$w_{12} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - |W_{pot}|}{kT}\right\} \quad (4.4)$$

$$w_{21} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + |W_{pot}|}{kT}\right\} \quad (4.5)$$

Es gilt allgemein  $w_{12} > w_{21}$ . Die Umklapprate nach Gleichung (4.3) ist umso größer, je größer die potenzielle Energie des Dipols ist. Jeder Dipol weist seine individuelle Umklapprate auf. Wenn sich die lokalen Felder im gesamten System nach einem Umklappvorgang ändern, so ändern sich auch die unterschiedlichen Umklappraten.

Die Polarisation  $\vec{P}$  des Dielektrikums wird nach jedem einzelnen Umklappvorgang gemäß Gl. (2.26) neu berechnet.

## 4.2 Probabilistische Komponente

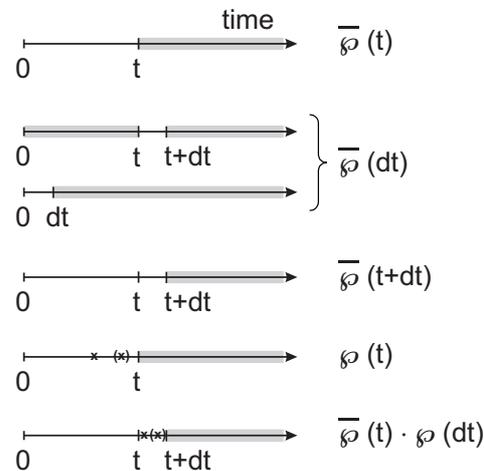
In einem deterministischen Schritt wurden die lokalen Felder aller Dipole und ihre jeweiligen potenziellen Energien berechnet. Die mittlere Umklappzeit ergibt sich nach Gleichung (4.3) zu:

$$\tau = \frac{1}{w} = \tau_0 \cdot \exp\left\{\frac{W_A - W_{pot}}{kT}\right\} \quad (4.6)$$

Der nachfolgende probabilistische Schritt beruht auf dem Poisson-Prozess [23, 31, 69]. Dieser stochastische Prozess erfüllt folgende Bedingungen:

1. Die Wahrscheinlichkeit für  $n$  Dipolumklappvorgänge im Zeitintervall  $[t, t + \Delta t]$  hängt lediglich von  $n$  und  $\Delta t$  ab. Die Lage  $t$  des Intervalls auf der Zeitachse hat keinen Einfluss darauf.
2. Der Umklappvorgang ist gedächtnislos. Ein Umklappvorgang in einem Zeitintervall der Länge  $\Delta t$  ist unabhängig von Umklappvorgängen in vergangenen/zukünftigen disjunkten Intervallen.
3. Für ein hinreichend kleines Zeitintervall der Länge  $dt$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als ein Umklappvorgang stattfindet, praktisch Null.

Der stochastische Gewichtungsfaktor zur Berechnung der tatsächlichen Sprungzeit aus der deterministisch hergeleiteten mittleren Sprungzeit soll nun aus den o. a. Bedingungen hergeleitet werden.



**Abb. 4.4:** Illustration der einzelnen Wahrscheinlichkeitsterme.

$\bar{\varphi}([0, t]) = \bar{\varphi}(t)$  sei die Wahrscheinlichkeit, dass kein Umklappen im Intervall  $[0, t]$  erfolgt. Für die Wahrscheinlichkeit, dass in  $[t, t + dt]$  kein Umklappvorgang stattfindet, gilt mit (1.)  $\bar{\varphi}([t, t + dt]) = \bar{\varphi}([0, dt]) = \bar{\varphi}(dt)$ . Unter Berücksichtigung der statistischen Unabhängigkeit gilt die Gleichung  $\bar{\varphi}(t + dt) = \bar{\varphi}(t) \cdot \bar{\varphi}(dt)$ , die durch eine Exponentialfunktion erfüllt wird.

Da ein permanenter Dipol zum Umklappen eine Zeit  $t > 0$  benötigt, d. h.  $\bar{\varphi}(0) = 1$ , gilt mit der Forderung  $0 \leq \bar{\varphi}(t) \leq 1$  der Kolmogorowschen Axiome:

$$\bar{\varphi}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.7)$$

Für diesen Fall ergibt sich somit:

$$\bar{\varphi}(t + dt) = \exp\left(-\frac{t + dt}{\tau}\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \exp\left(-\frac{dt}{\tau}\right) \quad (4.8)$$

Hierbei ist  $\tau$  die mittlere Umklappzeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass mindestens 1 Umklappvorgang in  $[0, t]$  erfolgt, beträgt  $\varphi(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ . Für die Wahrscheinlichkeit  $\Psi(t)$ , dass genau im Intervall  $[t, t + dt]$  der erste Umklappvorgang erfolgt, gilt mit der Taylor-Näherung der Exponentialfunktion für  $dt \ll \tau$ :

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \bar{\varphi}([0, t]) \cdot \varphi([t, t + dt]) = \bar{\varphi}(t) \cdot \varphi(dt) \\ &= \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{dt}{\tau}\right)\right] \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)\right] \\ &= \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \frac{dt}{\tau} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Man beachte, dass nach [3] der Poissonsche Prozess einen Umklappvorgang beschreibt, der in dem kleinen Zeitintervall  $dt$  mit größter Wahrscheinlichkeit einmalig auftritt. Somit stellt (4.9) die Wahrscheinlichkeit dar, dass genau im Intervall  $[t, t + dt]$  der erste und bis  $t + dt$  einzige Umklappvorgang stattfindet. Betrachten wir nun die beiden Verteilungsdichten  $f_1(t) = \frac{d}{dt}\Psi$  und  $f_2(\xi) = \frac{d}{d\xi}\Psi$ . Es folgt:

$$d\Psi = f_1(t) dt = f_2(\xi) d\xi \quad (4.10)$$

Wird im Programm ein Zufallszahlengenerator benutzt, welcher im Intervall  $]0,1]$  die dimensionslose gleichverteilte Zufallszahl  $\xi$  erzeugt, so gilt für die Verteilungsdichtefunktion in diesem Intervall  $f_2(\xi) = 1$ . Aus dem Verteilungssatz erhält man:

$$\int_0^{t_{flip}} \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) dt' = \int_0^\xi f_2(\xi') d\xi' \quad (4.11)$$

Die Auswertung der Integrale liefert

$$t_{flip} = -\tau \cdot \ln(1 - \xi) \quad (4.12)$$

Da die Zufallsvariable  $\xi$  zwischen 0 und 1 gleichverteilt ist, ergibt sich die einfache Darstellung für die tatsächliche Umklappzeit  $t_{flip}$  aus der mit  $-\ln(\xi)$  gewichteten mittleren Umklappzeit  $\tau$  (siehe auch [29, 2, 66]):

$$t_{flip} = -\tau (E_{loc}) \cdot \ln(\xi) \quad (4.13)$$

Der Dipol mit der kürzesten Zeit  $t_{flip}$  führt anschließend den Umklappvorgang aus und die Systemzeit wird um diese Zeit erhöht. Für die neue Konfiguration des Dipolsystems wird der aktuelle Wert der Polarisierung berechnet und wieder der Dipol gesucht, der als nächstes einen Umklappvorgang durchführt. Diese Schleife wird solange ausgeführt, bis entweder eine vorgegebene Zahl von Umklappvorgängen oder eine vorgegebene Simulationszeit erreicht ist.

### 4.3 Stochastisch-dynamischer Monte Carlo Algorithmus

Der implementierte *Algorithmus für die stochastisch-dynamische Monte Carlo Methode* lautet:

1. Generiere das Dipolsystem bestehend aus  $N_{perm}$  permanenten und  $N_{ind}$  induzierten Dipolen.
2. Berechne zu Beginn nach Gl. (3.5) über den in Abschnitt 3.2 beschriebenen iterativen Algorithmus die stationären lokalen Felder an den Orten der  $N_{ind}$  induzierten Dipole. Hierbei werden die Elektroden nach Abschnitt 3.1 über Spiegeldipole berücksichtigt.
3. Berechne nach Gl. (3.6) die Potenzialdifferenzen an den Orten der  $N_{perm}$  permanenten Dipole für die aktuelle Systemkonfiguration. Hierbei werden die Elektroden nach Abschnitt 3.1 über Spiegeldipole berücksichtigt.
4. Berechne die potenzielle Energie der Dipoleinstellung für die permanenten Dipole gemäß Gl. (4.1).
5. Bestimme nach Gl. (4.6) aus den Werten für die potenzielle Energie die mittleren Sprungzeiten  $\tau$  der permanenten Dipole.
6. Berechne aus den mittleren Sprungzeiten die tatsächlichen Sprungzeiten  $t_{flip}$  gemäß Gl. (4.13).
7. Suche aus den  $N_{perm}$  permanenten Dipol denjenigen mit der kleinsten Sprungzeit  $t_{flip_{min}}$ . Dieser klappt um und die Systemzeit  $t$  wird um die Zeit  $t_{flip_{min}}$  vergrößert.
8. Berechne nach Gl. (3.5) über den in Abschnitt 3.2 beschriebenen iterativen Algorithmus die aktuellen stationären lokalen Felder an den Orten der  $N_{ind}$  induzierten Dipole. Hierbei werden die Elektroden nach Abschnitt 3.1 über Spiegeldipole berücksichtigt.
9. Berechne die aktuelle Polarisation des Systems nach Gl. (2.26).
10. Überprüfe, ob die Systemzeit  $t$  kleiner ist als die vorgegebene Zeit  $t_{max}$  bzw. ob die Zahl der Durchläufe  $i$  kleiner ist als ein vorgegebener Maximalwert  $i_{max}$ . Sind beide Bedingungen erfüllt, dann gehe zurück zu (3.) für den nächsten Durchlauf  $i+1$ , ansonsten ist die Simulation hier beendet.

Für die Simulationen des ferroelektrischen PVDF bzw. P(VDF/TrFE) in Kapitel 8 sind die Punkte (6.) und (7.) wie folgt zu modifizieren:

6. Berechne für jede Polymerkette den arithmetischen Mittelwert  $\langle \tau \rangle$  aus den mittleren Sprungzeiten der in der Kette vorhandenen permanenten Dipole. Berechne die tatsächlichen Sprungzeiten für die einzelnen Polymerketten über  $t_{flip,chain} = -\langle \tau \rangle \cdot \ln(\xi)$ .
7. Suche aus allen Polymerketten diejenige mit der kleinsten Sprungzeit  $t_{flip,chain_{min}}$ . Diese Kette klappt um und die Systemzeit  $t$  wird um die Zeit  $t_{flip,chain_{min}}$  vergrößert.

## Kapitel 5

# Verifikation des Algorithmus

Im Folgenden wird nun die Korrektheit des Algorithmus nach Abschnitt 4 über den Vergleich der numerischen Simulationen mit den theoretischen Kurven für die jeweiligen Simulationen im wechselwirkungsfreien Fall überprüft. In [44] sind ferner Simulationen für den Fall mit Wechselwirkung dargestellt, die zeigen, dass die statische Monte Carlo Simulation (s-MCS) nach [11] und die stochastisch-dynamische Monte Carlo Rechnung (d-MCS) nach Abschnitt 4 übereinstimmende Ergebnisse liefern. Ein Vergleich mit theoretischen Kurven ist hier allerdings nicht möglich.

Besteht ein System aus  $N = N_1(t) + N_2(t)$  Dipolen (Randbedingung), wobei zur Zeit  $t$   $N_1$  Dipole Orientierung 1 und  $N_2$  Dipole die antiparallele Orientierung 2 aufweisen, so gilt für die Änderung der Anzahl der Dipole mit der jeweiligen Orientierung unter Vernachlässigung der Dipol-Dipol Wechselwirkung:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -w_{12} & w_{21} \\ w_{12} & -w_{21} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Die Randbedingung liefert  $\frac{d}{dt}N_1 = -\frac{d}{dt}N_2$ . Das Gleichungssystem (5.1) ist somit singular, die Determinante der Transitionsmatrix ist Null. Die Umklappraten nach (4.3) sind in diesem Fall - abgesehen von der Temperatur - lediglich vom außen angelegten Feld abhängig. Das angegebene Gleichungssystem liefert für ein relaxierendes System eine gewöhnliche, lineare Differenzialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten.

$$\frac{1}{w_{12} + w_{21}} \cdot \frac{d(N_2 - N_1)}{dt} + N_2 - N_1 = N \cdot \frac{w_{12} - w_{21}}{w_{12} + w_{21}} = N \cdot \tanh\left(\frac{|W_{pot}|}{kT}\right) \quad (5.2)$$

Für die Relaxationszeitkonstante des wechselwirkungsfreien Systems gilt:

$$\tau_{sys} = \frac{1}{w_{12} + w_{21}} = \frac{1}{2 \cdot \nu_0 \cdot \cosh\left(\frac{W_{pot}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right)} \quad (5.3)$$

Für den Polarisationsvorgang gilt somit im wechselwirkungsfreien Fall die Relaxationsgleichung

$$\tau_{sys} \frac{dP(t)}{dt} + P(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} P(t) \quad (5.4)$$

Hierbei ist die transiente Polarisation

$$P(t) = \frac{N_2(t) - N_1(t)}{V} \cdot p = \{n_2(t) - n_1(t)\} \cdot p \quad (5.5)$$

Für den stationären Fall, d. h.  $t \rightarrow \infty$  und  $\frac{d}{dt}P(t) = 0$ , gilt mit zum außen angelegten Feld parallelen Dipolachsen für die statische Polarisation  $P_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} P(t)$  der analytische Zusammenhang

$$P_0 = \frac{N}{V} \cdot p \cdot \tanh\left(\frac{|W_{pot}|}{kT}\right) = n \cdot p \cdot \tanh\left(\frac{p \cdot E_a}{kT}\right) \quad (5.6)$$

Sind alle Dipolmomente in Feldrichtung orientiert, so stellt sich nach Gl. (5.6) der folgende Wert für die Sättigungspolarisation  $P_{sat}$  ein:

$$P_{sat} = \lim_{pE_a/kT \rightarrow \infty} \left\{ n \cdot p \cdot \tanh\left(\frac{p \cdot E_a}{kT}\right) \right\} = n \cdot p \quad (5.7)$$

Der soeben beschriebene Vorgang der Orientierungspolarisation wird häufig auch als Debye-Relaxation bezeichnet. Für jeden Zeitpunkt  $t$  gilt nach Gl. (5.4), dass die Änderungsrate der Polarisation proportional ist zur Abweichung der Polarisation vom Gleichgewichtswert. Somit zeigen die Polarisationskurven den folgenden exponentiellen Verlauf, wobei die Systemrelaxationszeit gemäß Gleichung (5.3) berechnet wird.

$$P(t) = P_0 \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{sys}}\right) \right\} \quad (5.8)$$

Unter Vernachlässigung der Dipol-Dipol Wechselwirkung wird die potenzielle Energie  $W_{pot}$  lediglich vom äußeren Feld bestimmt. Liegen die Dipolachsen wie z. B. im Fall des einfach kubischen Gitters parallel zum angelegten Feld, so gilt für die potenzielle Energie

$$W_{pot} = -\vec{p} \cdot \vec{E}_a = \mp p \cdot E_a \quad (5.9)$$

In Verbindung mit Gleichung (5.3) ergibt sich somit der folgende analytische Ausdruck für den Polarisationsvorgang bei einem wechselwirkungsfreien System mit zum außen angelegten Feld parallelen Dipolachsen.

$$P(t) = P_0 \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-t \cdot \nu_0 \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right) \cdot 2 \cosh\left(\frac{p \cdot E_a}{kT}\right)\right] \right\} \quad (5.10)$$

Für den Fall *statistisch verteilter Dipole* muss eine Verteilung der potenziellen Energien  $W_{pot}$  berücksichtigt werden. Wie im Anhang erläutert, stellt sich für Systeme mit im Hinblick auf Dipolorte und Dipolachsen statistisch verteilten, bidirektionalen Dipolen für ein bestimmtes  $E_a$  die folgende statische Polarisation  $P_0$  ein:

$$P_0 = \frac{1}{2} \cdot n \cdot p \cdot \int_{-1}^1 x \cdot \tanh\left(\frac{p \cdot E_a}{kT} \cdot x\right) dx \quad (5.11)$$

Im Vergleich zum analytischen Zusammenhang für Gitterdipole mit parallelen Achsen nach Gl. (5.6) kann Gl. (5.11) lediglich numerisch ausgewertet werden. Zeigen alle z-Komponenten

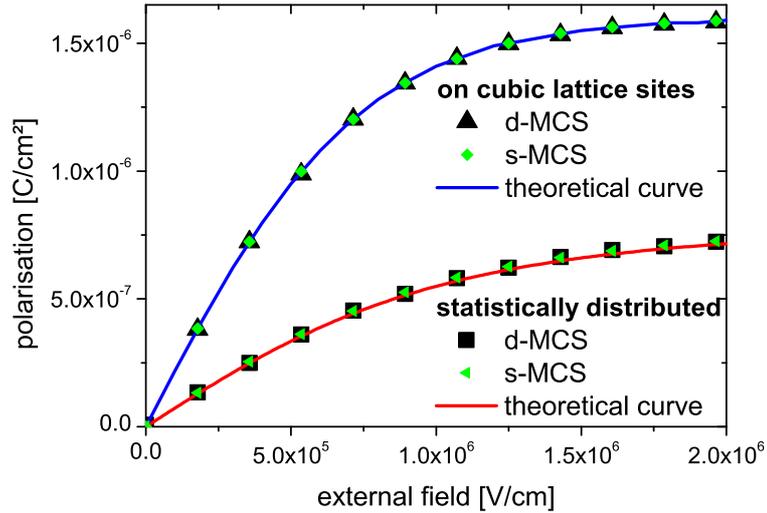
der Dipolmomente in Feldrichtung, so stellt sich hier eine im Vergleich zu Gl. (5.12) halb so große Sättigungspolarisation  $P_{sat}$  ein [11]:

$$P_{sat} = \lim_{pE_a/kT \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{2} \cdot n \cdot p \cdot \int_{-1}^1 x \cdot \tanh\left(\frac{p \cdot E_a}{kT} \cdot x\right) dx \right\} = \frac{1}{2} \cdot n \cdot p \quad (5.12)$$

Ein analytischer Ausdruck für die Polarisations transienten im Falle statistisch verteilter Dipole in Analogie zu Gleichung (5.10) kann hier nicht abgeleitet werden.

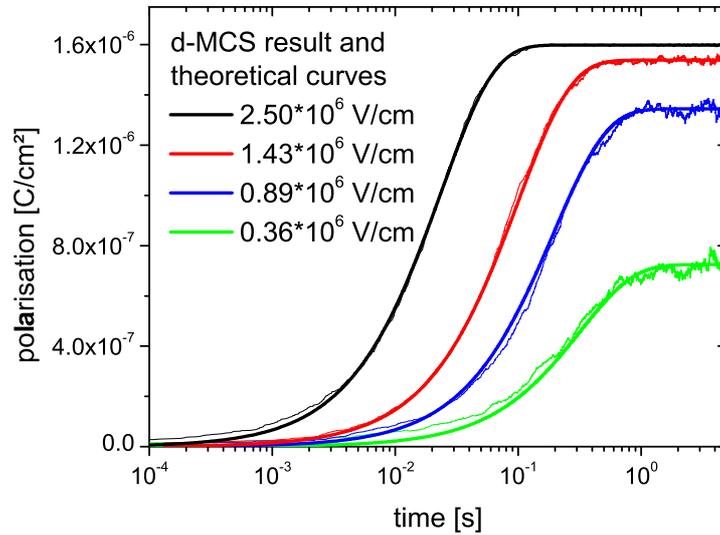
Die folgenden Simulationen erfolgten mit der Dipolladung  $q = 1 e$ , Dipollänge  $\ell = 1.0 \text{ \AA}$ , Aktivierungsenergie  $W_A = 0.2 eV$  und der Gitterkonstanten  $LC_x = LC_y = LC_z = 10 \text{ \AA}$ . Die Temperatur beträgt  $T = 85 K$ . Die Dipoldichte für das dreidimensionale, zylindrische Dipolssystem ist  $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Abb. 5.1 zeigt die statische Polarisation  $P_0$  für unterschiedliche Werte des externen Feldes. Es handelt sich also um die stationären Endwerte der Polarisation, die sich nach Relaxation bei der entsprechenden Feldstärke  $E_a$  einstellen. Dargestellt sind die Kurven für den Fall permanenter Dipole auf kubischen Gitterplätzen mit parallelen Achsen und für den Fall, dass die permanenten Dipole im Hinblick auf Dipolorte und Dipolachsen statistisch verteilt sind.

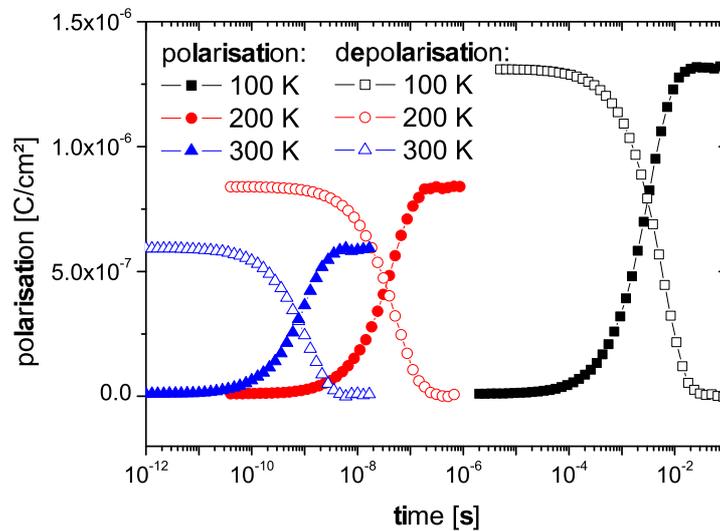


**Abb. 5.1:** Statische Polarisation  $P_0$  in Abhängigkeit vom externen Feld  $E_a$  für den wechselwirkungsfreien Fall. Die Resultate der Monte Carlo Simulationen sind zusammen mit den analytischen Kurven dargestellt.

Die Simulationsergebnisse der in Abschnitt 4 hergeleiteten dynamischen Monte Carlo Simulation (d-MCS) stimmen mit den theoretischen Kurven nach Gl. (5.6) bzw. (5.11) überein. Das ebenfalls übereinstimmende Resultat der statischen Monte Carlo Simulation (s-MCS) nach [11] ist zum Vergleich eingezeichnet. Der Unterschied zwischen der Kurve für Dipole auf kubischen Gitterplätzen und der Kurve für statistisch verteilte Dipole resultiert aus den beiden Gleichungen (5.6) und (5.11). Für den Fall der Gitterdipole erhält man aus Gl. (5.6) für die Sättigungspolarisation  $P_{sat} = n \cdot p = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ . Gemäß Gl. (5.11) beträgt die Sättigungspolarisation im Fall statistisch verteilter Dipole  $P_{sat} = \frac{1}{2} \cdot n \cdot p = 0.8 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ .



**Abb. 5.2:** Zeitliche Entwicklung der Polarisation im wechselwirkungsfreien Fall. Dargestellt sind die dynamischen Monte Carlo Simulationen nach Abschnitt 4 zusammen mit den theoretischen Kurven nach Gl. (5.10) für Dipole auf kubischen Gitterplätzen mit parallelen Achsen.



**Abb. 5.3:** Polarisations- und Depolarisationstransienten im wechselwirkungsfreien Fall für unterschiedliche Temperaturen bei  $E_a = 10^6$  V/cm. Es wurden jeweils 50 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt. Für höhere Temperaturen werden die Transienten zu kleineren Zeiten hin verschoben.

In Abb. 5.2 sind die Polarisationstransienten, die man aus der dynamischen Monte Carlo Simulation nach Abschnitt 4 und aus der analytischen Formel (5.10) erhält, für den wechselwirkungsfreien Fall dargestellt. Beide Rechnungen stimmen wieder überein. Die Endwerte der Transienten entsprechen den Werten der statischen Polarisation nach Abb. 5.1.

Für große Felder laufen die Polarisationsprozesse schneller ab und erreichen größere statische Endwerte  $P_0$ . Man erkennt, dass nach dem Polarisationsvorgang die Streuung der  $P(t)$ -Werte um den Endwert  $P_0$  für kleine Felder breiter ist, d. h. der Einfluss des thermischen Rauschens ist für kleine Felder größer.

Abb. 5.3 zeigt die Polarisations- und Depolarisationstransienten im wechselwirkungsfreien Fall für unterschiedliche Temperaturen bei  $E_a = 10^6 \text{ V/cm}$ . Die Polarisationskurven verlaufen erwartungsgemäß nach einer Exponentialfunktion auf unterschiedliche Werte der statischen Polarisation  $P_0$ . Die Depolarisationstransienten laufen ebenfalls nach einer Exponentialfunktion auf den unpolarisierten Zustand  $P = 0$  zu. Für höhere Temperaturen werden die Polarisations- und Depolarisationstransienten zu kleineren Zeiten hin verschoben.

Ein weiterer Vergleich mit theoretischen Werten ist über die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $W_A$  möglich. Mit Gl. (5.3) ergibt sich aus dem Polarisationsvorgang für zwei unterschiedliche Temperaturen die Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie  $W_A$ :

$$W_A = \frac{\ln(\tau_{sys,2}) - \ln(\tau_{sys,1}) + \ln\left[\cosh\left(\frac{W_{pot}}{kT_1}\right)\right] - \ln\left[\cosh\left(\frac{W_{pot}}{kT_2}\right)\right]}{\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1}} \quad (5.13)$$

Im Kleinsignalfall, d. h. für kleine angelegte Felder  $E_a$ , gilt die folgende Näherung:

$$\ln\left[\frac{\cosh\left(\frac{W_{pot}}{kT_1}\right)}{\cosh\left(\frac{W_{pot}}{kT_2}\right)}\right] = \ln\left[\frac{e^{\frac{W_{pot}}{kT_1}} + e^{-\frac{W_{pot}}{kT_1}}}{e^{\frac{W_{pot}}{kT_2}} + e^{-\frac{W_{pot}}{kT_2}}}\right] \approx \ln\left[\frac{e^{\frac{W_{pot}}{kT_1}}}{e^{\frac{W_{pot}}{kT_2}}}\right] = W_{pot} \left(\frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_2}\right) \quad (5.14)$$

Somit ergibt sich aus Gl. (5.13):

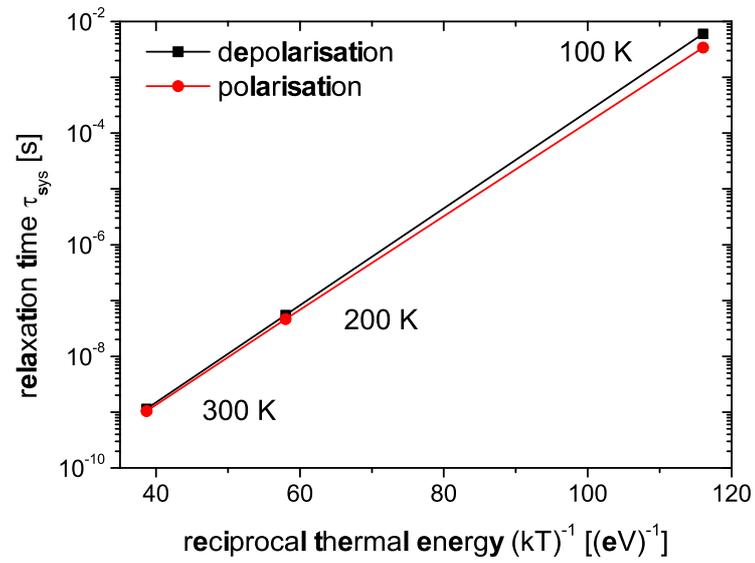
$$W_A \approx \frac{\ln(\tau_{sys,2}) - \ln(\tau_{sys,1})}{\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1}} + W_{pot} \quad (5.15)$$

Aus dem Depolarisationsvorgang für zwei unterschiedliche Temperaturen erhält man die im Vergleich zu (5.13) bzw. (5.15) einfachere Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie  $W_A$ , da hier nach Abschalten eines äußeren Feldes für alle Dipole  $W_{pot} = 0$  gilt.

$$W_A = \frac{\ln(\tau_{sys,2}) - \ln(\tau_{sys,1})}{\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1}} \quad (5.16)$$

Simulationen zu Polarisation und Depolarisation liefern die in Abb. 5.4 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten. Mit Gleichung (5.15) erhält man aus den Polarisationskurven mit  $W_{pot} = 0.01 \text{ eV}$  die Aktivierungsenergie  $W_A = 0.19 \text{ eV} + 0.01 \text{ eV} = 0.2 \text{ eV}$ . Die Simulationen zur Depolarisation liefern mit Gleichung (5.16) direkt  $W_A = 0.2 \text{ eV}$ .

Der berechnete Wert für die Aktivierungsenergie stimmt mit dem für die Simulationen gewählten Wert  $W_A = 0.2 \text{ eV}$  überein.



**Abb. 5.4:** Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten im wechselwirkungsfreien Fall. 50 Transienten wurden jeweils gemittelt und mit einer Exponentialfunktion gefittet.

## Kapitel 6

# Unpolare Dielektrika

Für wechselwirkende dielektrische Systeme bestehend aus identischen Atomen auf kubischen Gitterplätzen können für den Fall des virtuell ins Unendliche fortgesetzten Gitters lokale Felder und Dielektrizitätszahl mit der Lorentz-Formel berechnet werden [7].

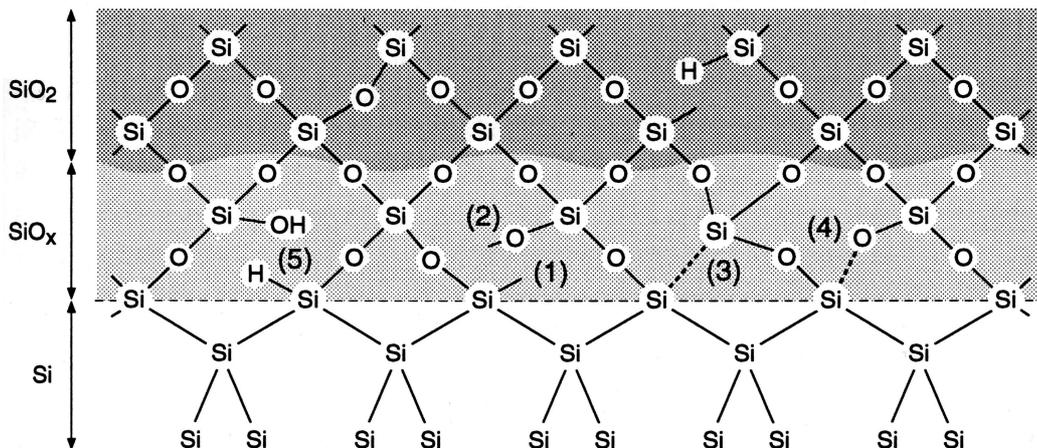
Im Gegensatz zu Bulk-Materialien können sich Nanodielektrika gänzlich anders verhalten. Die Bezeichnung Nanodielektrika beschreibt hierbei nanoskalige Dielektrika, d. h. Dielektrika mit strukturellen Abmessungen typischerweise unterhalb 100 nm. Mit kleiner werdenden Abmessungen bzw. Strukturgrößen treten Oberflächen- bzw. Grenzflächeneffekte [59] gegenüber den Volumeneffekten in den Vordergrund. Von großer Bedeutung ist hierbei die Frage, ob für diese Nanomaterialien ein Kontinuummodell immer noch anwendbar ist, um deren charakteristische dielektrischen Eigenschaften zu berechnen.

Für zusammengesetzte Nanodielektrika bestehend aus mehreren Phasen mit Atomen unterschiedlicher Polarisierbarkeit gibt es die Näherung über ein homogenisiertes Medium (*effective medium approach*), wobei für die Berechnung der effektiven Dielektrizitätszahl verschiedene klassische Ansätze existieren, z. B. die bekannten Mischungsgesetze (*mixing rules*) von Rayleigh, Maxwell-Garnett, Bruggeman oder Lichtenecker [65]. In diesen Modellen werden zur Beschreibung von Mikrostrukturen makroskopische Eigenschaften der einzelnen Phasen vereinfachend herangezogen, die lediglich herunterskaliert werden.

Um dielektrische Materialien auf der Nanoskala adäquat zu simulieren, müssen wir einen mikroskopischen Ansatz zur Berechnung der lokalen elektrischen Felder machen. Bei dieser Methode der Lokalen Felder nach Kapitel 3 werden für alle atomaren Punktdipole die lokalen Felder nach Gl. (3.4) bzw. Gl. (3.5) berechnet. Somit werden alle internen Depolarisationseffekte berücksichtigt. Bei wiederholtem Durchlaufen durch das gesamte System werden die stationären Endwerte der Polarisierung iterativ berechnet.

Neben lokalen Feldern an Korngrenzen können mit dem mikroskopischen Ansatz effektive Permittivitäten der verschiedenen Dipolssysteme berechnet werden. Kontaktierende Elektroden werden über die Methode der Spiegeldipole berücksichtigt. Auch Systeme mit Punktdefekten [13] und Anordnungen für heterogene Nanodielektrika unterschiedlicher Struktur bzw. unterschiedlicher Polarisierbarkeiten [45, 46] können simuliert werden.

Reale Grenzflächen weisen nach Abb. 6.1 im Allgemeinen keine abrupten Änderungen der Polarisierbarkeiten bzw. Gitterkonstanten auf. Bei den vorliegenden Simulationen werden Verspannungen an Grenzflächen bzw. stetige Änderungen der Gitterkonstanten und Polarisierbarkeiten jedoch nicht berücksichtigt, können aber bei bekanntem Verlauf dieser Größen simuliert werden.



**Abb. 6.1:**  $Si/SiO_2$  Grenzfläche nach [26]. Von oben nach unten: amorphes Siliziumdioxid, 1-2 Monolagen nicht-stöchiometrischen Siliziumoxids, 2-3 verspannte Siliziumlagen mit gegenüber dem Bulk-Silizium leicht verschobenen Atomen, Bulk-Silizium.

Für einen linear angenommenen Verlauf der Polarisierbarkeiten wird die Eignung dieses Ansatzes zur Berechnung von sog. *functionally graded dielectrics* gezeigt. Hier wird die Mikrostruktur, d. h. eine mikroskopische Eigenschaft wie z. B. die Gitterkonstante oder Polarisierbarkeit, von außen gezielt beeinflusst, um das gewünschte Materialverhalten zu erreichen.

Die folgenden Simulationen basieren auf der Methode der lokalen Felder nach Kapitel 3 und erfolgen für ein in  $z$ -Richtung weisendes externes Feld  $E_a = 5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ . Die typischen Parameter sind Dipoldichte  $n = 3.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  bzw. die Gitterkonstanten  $LC_x = LC_y = LC_z = 3 \text{ \AA}$ . Alle Polarisierbarkeiten sind in der Einheit  $e\text{\AA}^2/V$  gegeben. Die lokalen Felder wurden lediglich an den Orten der Dipole berechnet.

## 6.1 Homogene Nanodielektrika

Ein kubisches Gitter aus induzierten Punktdipolen mit einheitlicher Polarisierbarkeit, bei dem der Abstand der äußeren Dipole zu den kontaktierenden Elektroden die halbe Gitterkonstante beträgt, wird aufgrund der influenzierten Spiegeldipole virtuell ins Unendliche ausgedehnt. Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt existiert für diesen Fall eines vollständig mit dem homogenen Dielektrikum gefüllten Kondensators kein Depolarisationsfeld. Das makroskopische Feld ist hier gleich dem externen Feld, d. h.  $\vec{E} = \vec{E}_a$ . Somit stellt sich gemäß der Lorentzformel folgendes lokales Feld ein:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (6.1)$$

Die lokale Feldstärke ist gegenüber dem äußeren Feld vergrößert, wobei der Unterschied proportional zur auftretenden Polarisation ist [16]. Der Ausdruck  $\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$  wird als Lorentzfeld bezeichnet. Das lokale Feld gemäß Gleichung (6.1) existiert nur an den Orten der Dipole. Die Lorentzformel liefert keine Aussage über den Verlauf des lokalen Feldes zwischen den Dipolen. Im Falle des virtuell unendlichen Gitters herrscht eine einheitliche lokale Feldstärke an

den Orten der Dipole und die Probe weist eine homogene Polarisierung auf. Mit Hilfe des mikroskopischen Zusammenhangs

$$\vec{P} = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{loc} \quad (6.2)$$

folgt mit Gl. (6.1) für das lokale Feld:

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\vec{E}}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}} \quad (6.3)$$

Die makroskopische Beziehung für ein lineares Dielektrikum

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (6.4)$$

liefert schließlich mit Gl. (6.2) und (6.3) die Clausius-Mossotti-Gleichung:

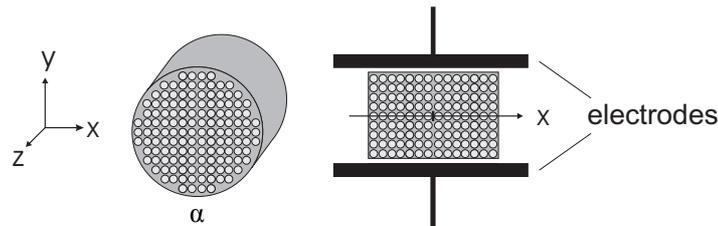
$$\frac{n\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\chi}{\chi + 3} \quad (6.5)$$

Diese Gleichung stellt den Zusammenhang her zwischen der makroskopischen elektrischen Suszeptibilität  $\chi$  des Dielektrikums und der mikroskopischen Polarisierbarkeit  $\alpha$  der einzelnen Atome. Durch Einsetzen von Gl. (6.5) in Gl. (6.3) erhält man das lokale Feld, das sich bei vorhandenem Feld  $\vec{E}$  in einem Dielektrikum mit der Suszeptibilität  $\chi$  einstellt:

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\chi + 3}{3} \cdot \vec{E} \quad (6.6)$$

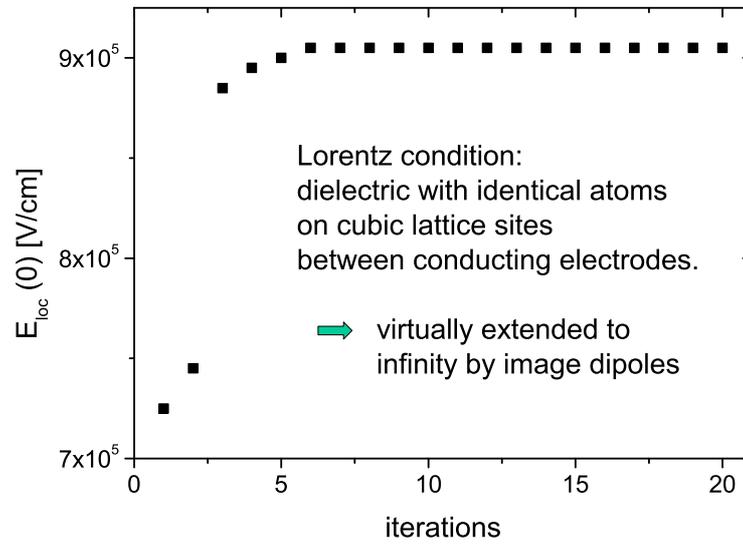
Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass gemäß den Gleichungen (6.1) bzw. (6.6) die lokalen Felder nach Lorentz lediglich an den Orten der Atome existieren.

Für homogene Nanodielektrika zwischen koplanaren leitenden Elektroden gemäß Abb. 6.2 kann die Lorentzformel (6.1) zur Berechnung des uniformen lokalen Feldes an den Orten der Atome herangezogen werden.



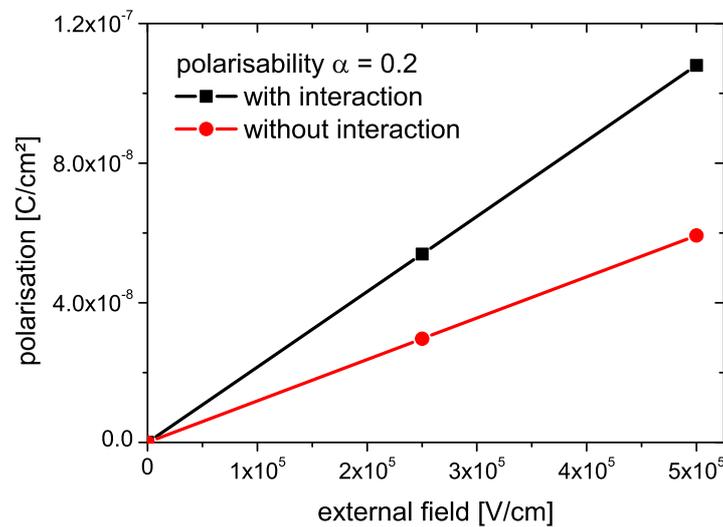
**Abb. 6.2:** Homogenes Nanodielektrikum zwischen leitenden Elektroden. Das kubische Gitter ist gemäß der Lorentzbedingung virtuell ins Unendliche fortgesetzt. Die Atome weisen die uniforme Polarisierbarkeit  $\alpha$  auf.

Abb. 6.3 zeigt für den Fall nach Abb. 6.2 die Berechnung mit der Methode der lokalen Felder nach Kapitel 3. Die Polarisierbarkeit beträgt  $\alpha = 0.2$ . Die iterativ berechneten Felder konvergieren gegen den theoretischen Lorentzwert gemäß Gl. (6.6) und weisen lediglich  $z$ -Komponenten auf [7, 11]. Bereits nach 6 Iterationen wurde hier der stationäre Wert des lokalen Feldes am Ort eines Atoms erreicht.



**Abb. 6.3:** Iterative Berechnung der stationären lokalen Felder nach Abschnitt 3.2. Dargestellt ist hier exemplarisch das lokale Feld in der Mitte des Dielektrikums.

Die lokalen Felder bzw. die sich einstellenden induzierten Dipolmomente verursachen eine elektrische Polarisation, die mit dem nach Gl. (6.2) berechneten Wert übereinstimmt.



**Abb. 6.4:** Lokale Feldsimulationen mit und ohne Dipol-Dipol Wechselwirkung für das System nach Abb. 6.2. Die Wechselwirkung liefert die theoretischen Lorentzwerte.

Abb. 6.4 zeigt für unterschiedliche Werte des angelegten Feldes die Werte der Polarisation, die man mit der Methode der lokalen Felder erhält. Zum Vergleich sind zusätzlich die Werte für den wechselwirkungsfreien Fall dargestellt. Man erkennt, dass man unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol Wechselwirkung größere Werte für die Polarisation erhält.

Die Berechnung der elektrischen Suszeptibilität nach Gl. (6.4) liefert einen Wert  $\chi = 2.4$ , den man auch für den Lorentzfall direkt aus der Clausius-Mossotti-Gleichung (6.5) erhält.

Die im Lorentzfall (bzw. für Bulk) zu den jeweiligen elektronischen Polarisierbarkeiten  $\alpha$  gehörenden Suszeptibilitäten  $\chi$  gemäß Gl. (6.5) sind in der folgenden Tabelle 6.1 aufgelistet:

$\alpha$	$\frac{e\dot{A}^2}{V}$	$\chi$	$\epsilon$
0.0		0	1
0.1		0.86544	1.86544
0.2		2.44279	3.44279
0.3		6.23029	7.23029

**Tabelle 6.1:** Korrespondenzen für die Polarisierbarkeiten  $\alpha$  im Lorentzfall (bzw. für Bulk). Die Dipoldichte beträgt  $n = 3.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

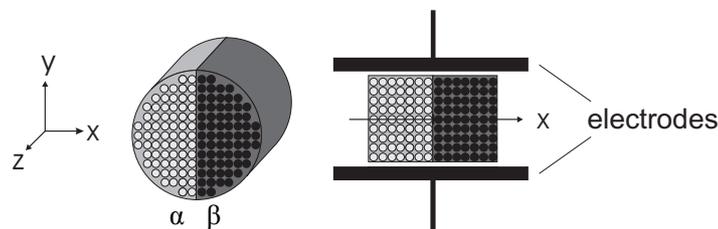
## 6.2 Heterogene Nanodielektrika

Die Lorentzformel wurde für homogene Materialien hergeleitet und ist somit für heterogene Nanodielektrika nicht anwendbar. Weitab von Diskontinuitäten bzw. Interfaces können jedoch die Ergebnisse des mikroskopischen Ansatzes mit der Lorentzrechnung verglichen werden.

Die Berechnung der elektrischen Suszeptibilität ist für heterogene Dielektrika bzw. mehrphasige Systeme nicht über die Clausius-Mossotti-Gleichung (6.5) möglich. Für den allgemeinen Fall einer effektiven Suszeptibilität  $\chi_{eff}$  muss die Berechnung daher über die Steigung des  $P(E_a)$ -Zusammenhanges an der Stelle  $E_a = 0$  erfolgen:

$$\chi_{eff} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{dE_a} \langle P(E_a) \rangle \Big|_{E_a=0} \quad (6.7)$$

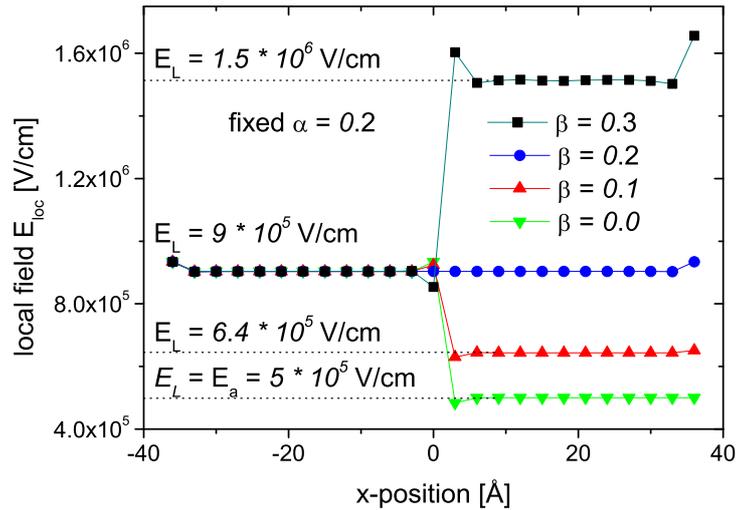
Betrachten wir zuerst ein Nanodielektrikum nach Abb. 6.5, das aus zwei parallel zueinander liegenden Bereichen mit einheitlicher Gitterkonstante und unterschiedlichen Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  besteht. Das Gitter wird durch die Elektroden virtuell ins Unendliche fortgesetzt.



**Abb. 6.5:** Nanodielektrikum mit zwei parallelen Phasen gleicher Gitterkonstanten aber unterschiedlicher Polarisierbarkeiten.

Solche abrupten Änderungen der Polarisierbarkeiten an Grenzflächen nach Abb. 6.5 bzw. Abb. 6.7 stellen eine sehr starke Vereinfachung der dort herrschenden Verhältnisse dar und treten in dieser Form lediglich sehr selten auf, z. B. bei Heterostrukturen oder bei periodischer Fortsetzung der Heterostrukturen in Form der Übergitter (quantum wells).

Die stationären lokalen Felder entlang der x-Achse sind in Abb. 6.6 dargestellt. Die Dipolmomente weisen ausschließlich Komponenten in z-Richtung auf.



**Abb. 6.6:** Zwei parallele Phasen unterschiedlicher Polarisierbarkeiten. Lokale Felder entlang der x-Achse bei Variation von  $\beta$ .

Nach [59] erstreckt sich das Interface über den Bereich, der von den Bulk-Werten abweichende lokale Felder aufweist. Man erkennt, dass sich die Auswirkungen des Interface lediglich über etwa 2-3 Gitterkonstanten bemerkbar machen. Die Brandung des Dielektrikums wirkt sich ebenso lediglich auf die äußeren Punktdipole aus.

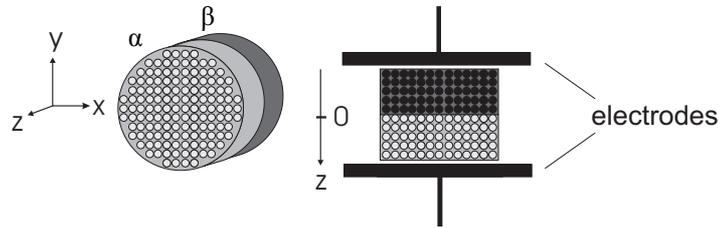
Zwischen Brandung und Interface stellen sich im Dielektrikum die den Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  entsprechenden Lorentz-Werte des lokalen Feldes ein, welche für die jeweiligen Phasen charakteristisch sind [59]. Die lokalen Felder nach Lorentz existieren nur an den Orten der Atome. Ferner ist der Einfluss durch benachbarte Dipole innerhalb der Kette größer als durch benachbarte Dipole, die zu angrenzenden Ketten gehören. Aufgrund dieser beiden Tatsachen lassen sich sowohl die auf einen schmalen Bereich beschränkten Auswirkungen des Interface als auch der geringe Einfluss der Brandung auf die äußeren Dipole erklären.

Nach Gl. (2.3) und Abb. 6.6 ergibt sich für die  $\alpha$ -Phase das Dipolmoment  $p_\alpha = \alpha \cdot E_{loc,\alpha} = 0.0018 e\text{\AA}$ . Für die  $\beta$ -Phase gilt  $p_\beta = \beta \cdot E_{loc,\beta} = 0.00064 e\text{\AA}$ . Für  $\alpha = 0.2$  und  $\beta = 0.1$  findet man  $p_\alpha = 2.8125 \cdot p_\beta$ . Wie zu erwarten stimmt das Verhältnis der einzelnen Dipolmomente nicht mit dem Verhältnis der einzelnen Polarisierbarkeiten überein.

Ein Nanodielektrikum nach Abb. 6.7 bestehe nun aus zwei in Reihe zueinander liegenden Bereichen mit gleichen Gitterkonstanten und unterschiedlichen Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und  $\beta$ .

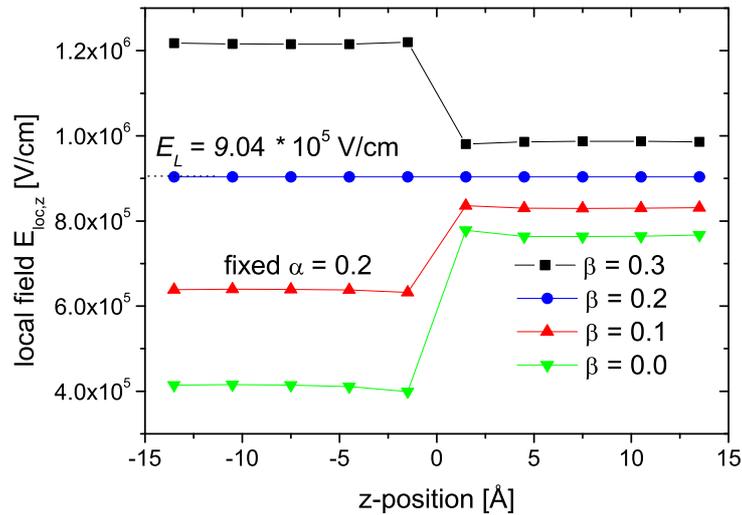
Abrupte Änderungen der Polarisierbarkeiten an Grenzflächen wie in Abb. 6.7 treten bei Heterostrukturen bzw. Übergittern auf, sie sind jedoch i. A. eine starke Vereinfachung der

realen Verhältnisse.



**Abb. 6.7:** Nanodielektrikum mit zwei in Reihe liegenden Phasen gleicher Gitterkonstanten aber unterschiedlicher Polarisierbarkeiten.

Abb. 6.8 zeigt die stationären lokalen Felder für unterschiedliche Werte von  $\beta$ . Die Auswirkungen des Interface erstrecken sich wieder über lediglich zwei bis drei Gitterkonstanten.



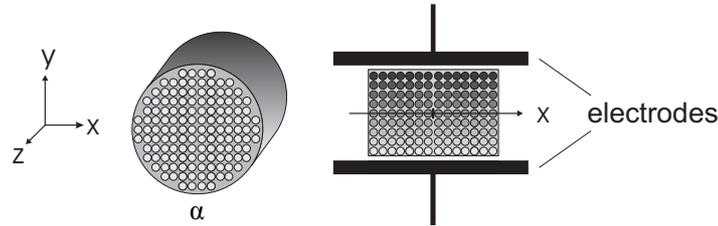
**Abb. 6.8:** Zwei in Reihe liegende Phasen gleicher Gitterkonstanten aber unterschiedlicher Polarisierbarkeiten. Lokale Felder entlang der z-Achse bei Variation von  $\beta$ .

Die lokalen Felder sind im Bereich mit kleinerer Polarisierbarkeit am größten. Bei gleichen Werten von  $\alpha$  und  $\beta$  stellt sich erwartungsgemäß der Lorentzwert im Dielektrikum ein.

Mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung (6.5) können nun die zu den Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  zugehörigen makroskopischen Suszeptibilitäten  $\chi_\alpha$  und  $\chi_\beta$  berechnet werden. Die zugehörigen makroskopischen Felder liefern die theoretischen lokalen Felder gemäß Gl. (6.6).

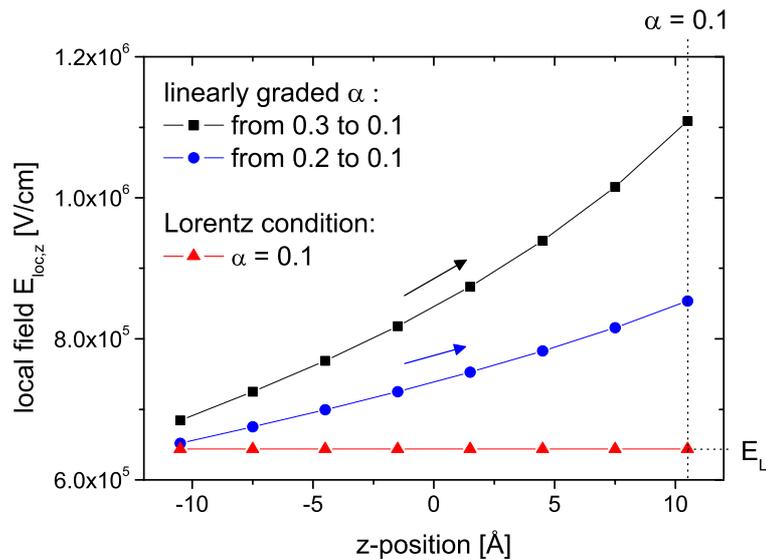
Simulationen für ein 30 Å dickes System mit Durchmesser  $\varnothing = 76$  Å weisen abseits vom Interface eine relative Abweichung der lokalen Felder von den theoretischen Werten kleiner als 1 % auf, was ferner die Korrektheit der numerischen Berechnung belegt.

Nach Abb. 6.9 wird u. a. im Hinblick auf den Verlauf der Polarisierbarkeiten an Interfaces bzw. unter dem Gesichtspunkt der sog. *functionally graded materials* ein linearer Verlauf der Polarisierbarkeiten angenommen. Im Allgemeinen ist jede beliebige Verteilung der Polarisierbarkeiten möglich, z. B. auch eine statistische Anordnung wie später in Abb. 6.12.



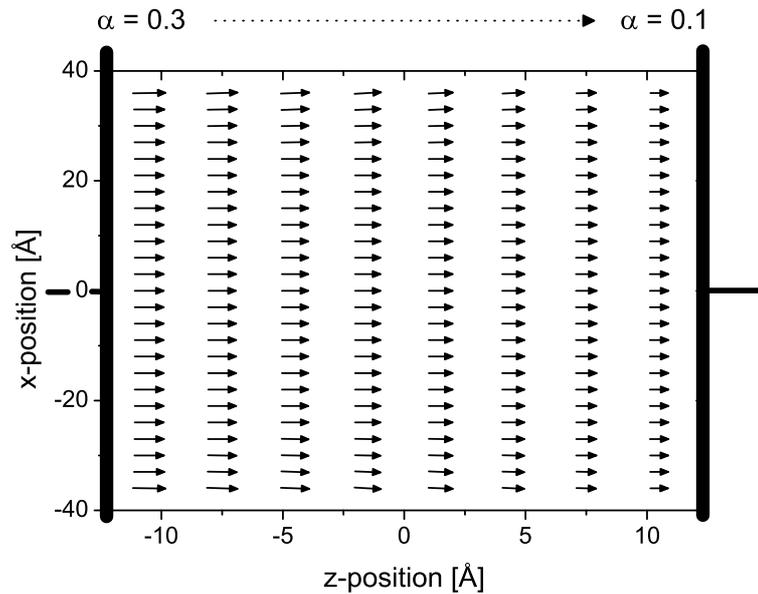
**Abb. 6.9:** Nanodielektrikum mit uniformer Gitterkonstante aber linearer Änderung der Polarisierbarkeiten.

Analog zu den Simulationen nach Abb. 6.7 sind die lokalen Felder nach Abb. 6.10 dort am größten, wo die Polarisierbarkeiten am kleinsten sind (siehe auch Abb. 6.8). Der lineare Verlauf der Polarisierbarkeit  $\alpha$  resultiert in einem nichtlinearen Verlauf der lokalen Felder.



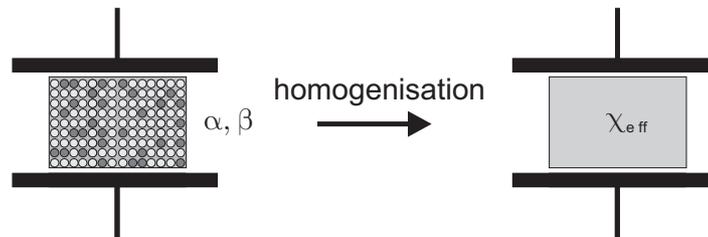
**Abb. 6.10:** Anordnung mit uniformer Gitterkonstante aber linearer Änderung der Polarisierbarkeiten. Lokale Felder entlang der z-Achse.

Abb. 6.11 zeigt gemäß Abb. 6.9 für die lineare Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha = 0.3 \rightarrow \alpha = 0.1$  die Dipolmomente in der Ebene  $y = 0$ . Die Dipolmomente weisen merklich nur z-Komponenten auf, wobei an der Berandung sehr schwache x-Komponenten auftreten. Für die kleinsten Werte der Polarisierbarkeiten erhält man die kleinsten Dipolmomente, jedoch nach Abb. 6.10 die größten lokalen Felder.



**Abb. 6.11:** Anordnung mit uniformer Gitterkonstante aber linearer Änderung der Polarisierbarkeiten. Dipolmomente für  $\alpha = 0.3 \rightarrow \alpha = 0.1$  in der Ebene  $y = 0$ .

Betrachten wir nun ein zweiphasiges System gemäß Abb. 6.12, bei dem die beiden Phasen mit den Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  statistisch auf kubischen Gitterplätzen verteilt sind. Ein solches System wird auch als *binary mixture* bezeichnet.

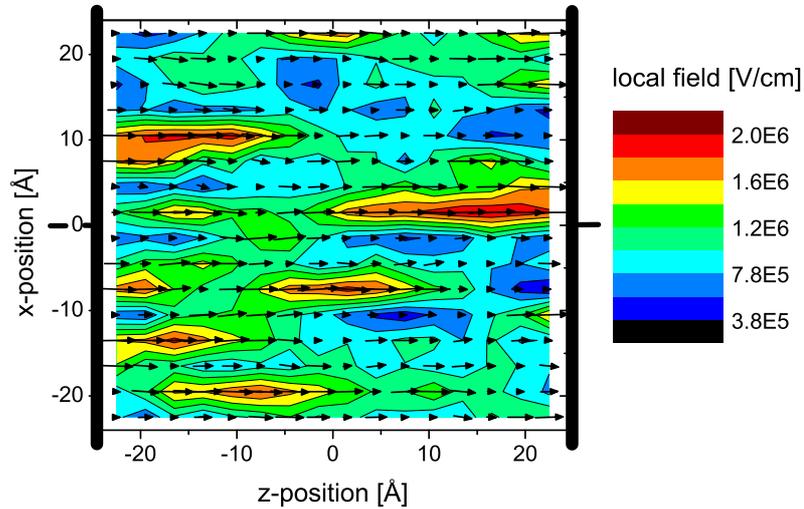


**Abb. 6.12:** *Binary mixture*: Statistische Verteilung der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  auf kubischen Gitterplätzen. Für makroskopische Betrachtungen erfolgt eine Homogenisierung, d. h. die Mikrostruktur wird auf eine effektive Suszeptibilität  $\chi_{eff}$  reduziert [65].

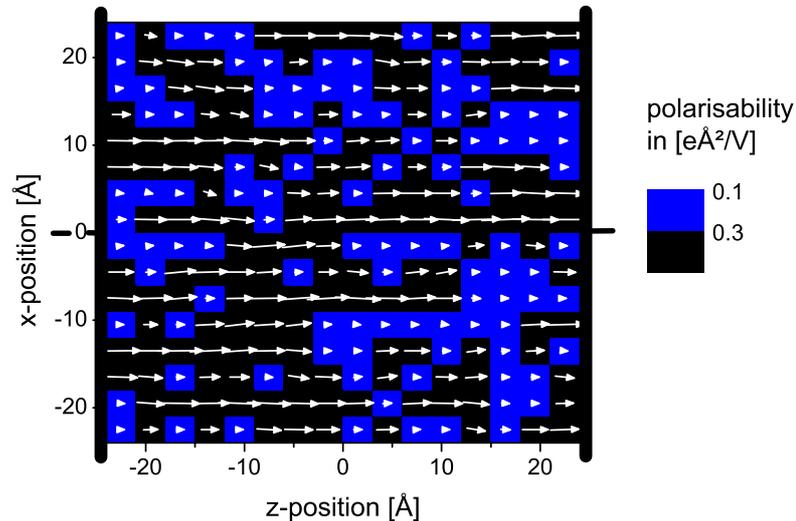
In Abb. 6.13 sind für die statistisch verteilten Phasen nach Abb. 6.12 die Dipolmomente und lokalen Felder für 40 %  $\alpha = 0.1$  und 60 %  $\beta = 0.3$  in der Ebene  $y = 1.5 \text{ \AA}$  dargestellt. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Dipolmomente zu den einzelnen Polarisierbarkeiten ist hier erst anhand Abb. 6.14 möglich.

Wie man aus den Abbildungen 6.13 und 6.14 erkennen kann, treten die größten lokalen Felder dort auf, wo Dipole mit der größeren Polarisierbarkeit lange Ketten bilden. Die auf-

tretenden Dipolmomente bestehen hauptsächlich aus ihren z-Komponenten, die x- bzw. y-Komponenten sind im Verhältnis dazu sehr klein (siehe auch [34]).



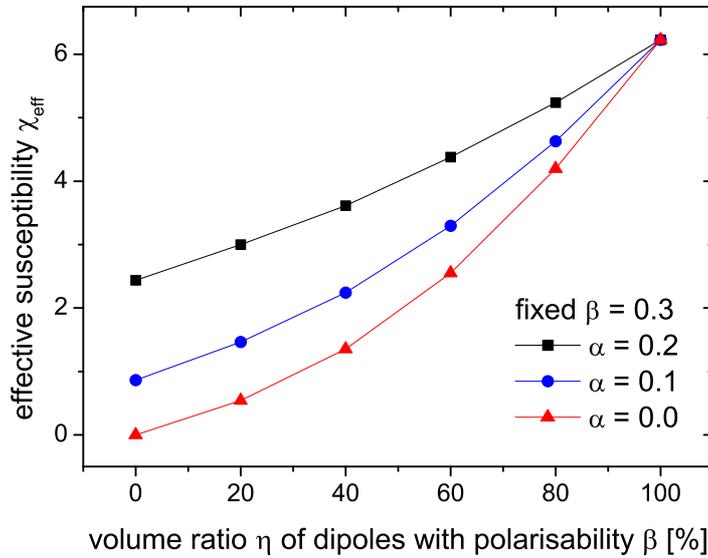
**Abb. 6.13:** Statistisch verteilte Phasen unterschiedlicher Polarisierbarkeiten auf kubischen Gitterplätzen. Dipolmomente und lokale Felder für 40 %  $\alpha = 0.1$  und 60 %  $\beta = 0.3$  in der Ebene  $y = 1.5 \text{ \AA}$ . Die Felder wurden lediglich an den Orten der Atome berechnet, dazwischen sind die Werte interpoliert.



**Abb. 6.14:** Statistisch verteilte Phasen unterschiedlicher Polarisierbarkeiten auf kubischen Gitterplätzen. Verteilung der Polarisierbarkeiten  $\alpha = 0.1$  und  $\beta = 0.3$  in der Ebene  $y = 1.5 \text{ \AA}$ .

Bei Variation des Volumenanteil  $\eta = V_\beta/V_{ges} = N_\beta/N_{ges}$  wird für verschiedene Werte des dielektrischen Kontrasts  $\epsilon_\beta/\epsilon_\alpha$  die jeweilige Suszeptibilität  $\chi_{eff}$  gemäß (6.7) berechnet.

Mit größer werdendem dielektrischen Kontrast ergibt sich nach Abb. 6.15 ein zunehmend nichtlinearer Zusammenhang  $\chi_{eff}(\eta)$ . Für verschwindende  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Phase stellen sich die zu erwartenden Lorentz-Werte  $\chi_\alpha$  bzw.  $\chi_\beta$  gemäß Gl. (6.5) ein.



**Abb. 6.15:** Effektive Suszeptibilität  $\chi_{eff}(\eta)$  nach Abb. 6.12 für unterschiedlichen dielektrischen Kontrast  $\epsilon_\beta/\epsilon_\alpha$ .

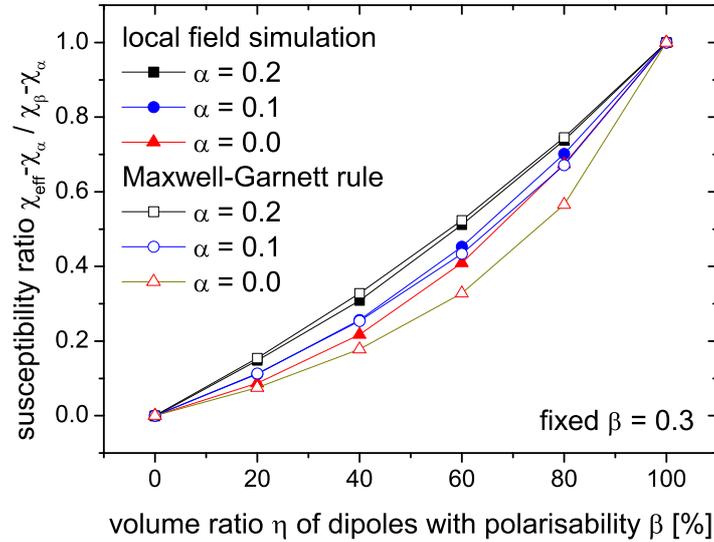
Makroskopische Mischungsgesetze beruhen nach Abb. 6.12 auf einer Homogenisierung heterogener Systeme, welche schließlich lediglich über ihre effektive Suszeptibilität  $\chi_{eff}$  beschrieben werden. Diese makroskopische Betrachtung stellt eine sehr vereinfachte Beschreibung des Dielektrikums dar, wobei die tatsächliche Mikrostruktur und die ortsabhängigen lokalen Felder vernachlässigt werden. Etwaige lokale Feldstärkeerhöhungen an Diskontinuitäten, z. B. Korn- bzw. Phasengrenzen, die zum elektrischen Durchschlag führen können, werden in diesen Modellen nicht berücksichtigt. Das weit verbreitete Maxwell-Garnett Mischungsgesetz zur Berechnung der effektiven Permittivität lautet

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_\alpha + 3\eta\epsilon_\alpha \cdot \frac{\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha}{\epsilon_\beta + 2\epsilon_\alpha - \eta(\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha)} \quad (6.8)$$

Hierbei beschreibt  $\epsilon_\alpha$  die isotrope dielektrische Matrix (host), in welche isotrope kugelförmige dielektrische Einschlüsse (guest) mit  $\epsilon_\beta$  in zufälliger Anordnung eingebettet sind.

Wie in [65] gezeigt, ist für (6.8) die effektive Permittivität bezogen auf  $\epsilon_\alpha$  lediglich vom dielektrischen Kontrast  $\epsilon_\beta/\epsilon_\alpha$  der beiden Phasen und dem Volumenanteil der Einschlüsse  $\eta$  abhängig. Sowohl Gleichung (6.8) als auch die lokalen Feldsimulationen genügen den Grenzwertbedingungen  $\lim_{\eta \rightarrow 0} \epsilon_{eff}(\eta) = \epsilon_\alpha$  bzw.  $\lim_{\eta \rightarrow 1} \epsilon_{eff}(\eta) = \epsilon_\beta$ .

Zum besseren Vergleich mit einem makroskopischen Mischungsgesetz zeigt Abb. 6.16 das Verhältnis  $(\chi_{eff} - \chi_\alpha) / (\chi_\beta - \chi_\alpha)$  als Funktion des Volumenanteils  $\eta$  der  $\beta$ -Phase.



**Abb. 6.16:** Normierte Darstellung der Suszeptibilität und Vergleich mit dem makroskopischen Mischungsgesetz nach Maxwell-Garnett.

Für einen kleinen dielektrischen Kontrast bzw. für geringe Volumenanteile der Einschlüsse  $\eta \leq 20\%$  findet man gemäß Abb. 6.16 eine gute Übereinstimmung zwischen lokaler Feldsimulation und der Maxwell-Garnett Formel (siehe auch [34]). Eine deutliche Abweichung tritt jedoch für einen großen dielektrischen Kontrast auf. Hierfür gibt es drei wesentliche Gründe [65]: Bei zunehmendem dielektrischen Kontrast steigt die Krümmung von  $\epsilon_{eff}(\eta)$  stark an. Im Vergleich zu anderen Mischungsgesetzen (z. B. Bruggeman, Coherent Potential) liegt die effektive Permittivität nach Maxwell-Garnett für  $\eta \geq 10\%$  und starkem dielektrischen Kontrast (teilweise weit) unterhalb diesen Werten. Letztendlich muss betont werden, dass das Maxwell-Garnett Modell nicht symmetrisch ist, d. h. Gl. (6.8) liefert z. B. für  $\eta \approx 50\%$  bei Vertauschung der Werte von  $\epsilon_\alpha$  und  $\epsilon_\beta$  unterschiedliche effektive Permittivitäten. Bei den lokalen Feldsimulationen gibt es jedoch keine Unterscheidung zwischen host und guest, sondern beide Phasen sind gleichwertig. Somit sind auch stärkere Diskrepanzen zwischen den Simulationen und Gl. (6.8) für größere Werte des dielektrischen Kontrasts zu erwarten.

Für das Nanodielektrikum nach Abb. 6.17 wurde der Einfluss eines Luftspaltes der Breite  $6 \text{ \AA}$  betrachtet. Die gesamte Probendicke variiert zwischen  $18 \text{ \AA}$  und  $90 \text{ \AA}$ .

Die effektive Suszeptibilität  $\chi_{eff}$  der Anordnung ist nach Abb. 6.18 abhängig von der Lage des Luftspaltes. Befindet sich der Luftspalt in der Mitte der Anordnung, so ist  $\chi_{eff}$  am kleinsten. Für eine Anordnung des Luftspaltes nahe den Elektroden ermittelt man die größten Suszeptibilitäten. Die Begründung für dieses Phänomen liegt in den Spiegeldipolreihen, die in Abb. 6.17 für die beiden unterschiedlichen Konfigurationen dargestellt sind. Da die Periodizität der beiden Reihen voneinander abweicht, können wir je nach Lage des Luftspaltes unterschiedliche Simulationsergebnisse erwarten. Die makroskopisch berechneten Suszeptibilitäten sind unabhängig von der Lage des Luftspaltes und zum Vergleich dargestellt.

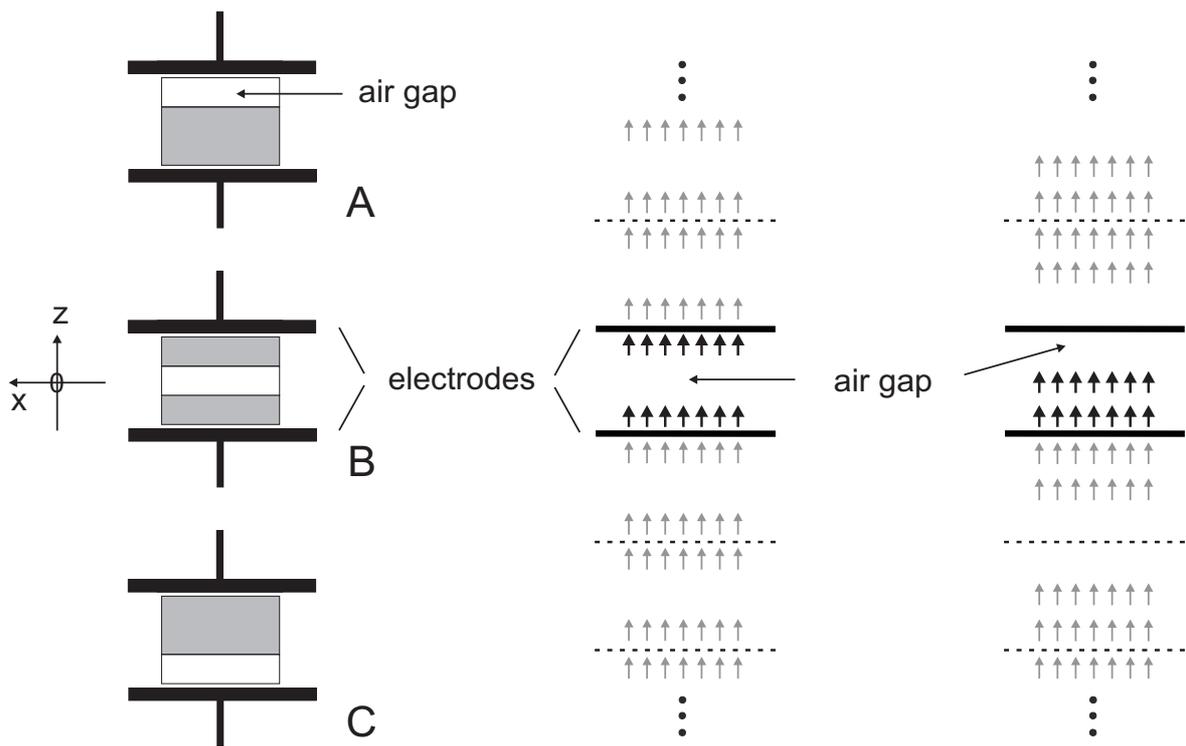


Abb. 6.17: Nanodielektrikum mit Luftspalt. Je nach Lage des Luftspaltes variiert die Konfiguration der Spiegeldipolreihe.

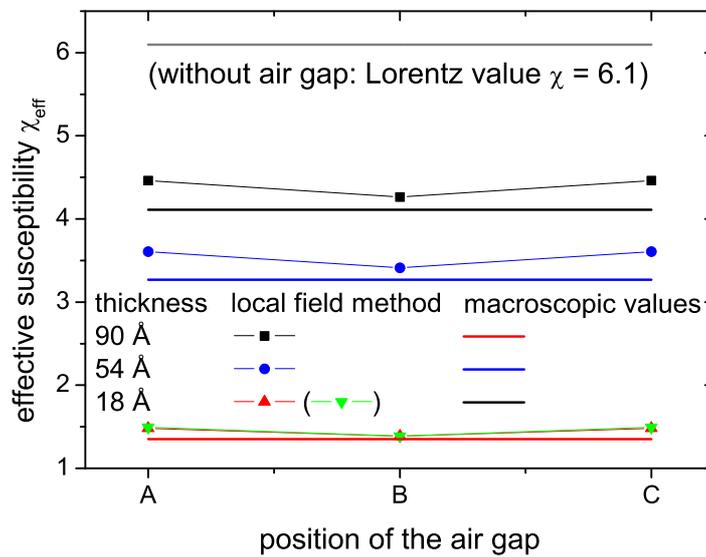
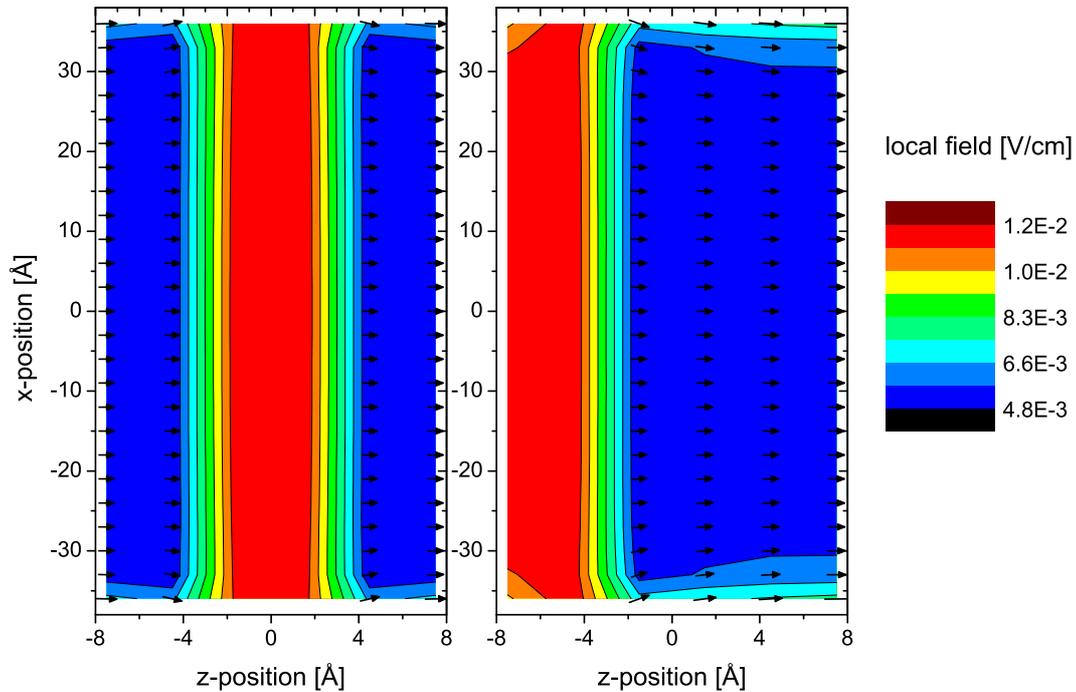


Abb. 6.18: Effektive Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Lage des Luftspaltes der Breite 6 Å. Die Polarisierbarkeit beträgt  $\alpha = 0.3$ .

Bei gleicher Luftspaltbreite aber größeren Probendicken erhält man auch größere Werte für die Suszeptibilität, wobei die relativen Abweichungen der Werte für unterschiedliche Lagen des Luftspaltes kleiner werden. In Abb. 6.18 ist zusätzlich der dickenunabhängige Lorentzwert  $\chi = 6.1$  für den Fall ohne Luftspalt zum Vergleich dargestellt.



**Abb. 6.19:** Dipolmomente und lokale Felder in der Ebene  $y = 0$  bei Variation der Lage des Luftspaltes der Breite  $6 \text{ \AA}$  für  $\alpha = 0.3$ . Die Felder wurden lediglich an den Gitterplätzen berechnet, dazwischen sind die Werte interpoliert.

Bei der Probendicke von  $18 \text{ \AA}$  betrug die Dipolzahl  $N \approx 2000$  Dipole. Für diesen Fall wurden sowohl Simulationen mit Dipolen, die nur Dipolmomente in z-Richtung aufweisen, als auch Simulationen mit Dipolen, die Dipolmomente in alle drei Raumrichtungen aufweisen, durchgeführt. Wie in Abb. 6.18 zu erkennen, sind die Ergebnisse für die Suszeptibilitäten praktisch identisch. Bei Probendicken von  $54 \text{ \AA}$  bzw.  $90 \text{ \AA}$  betragen die Dipolzahlen  $N \approx 8000$  bzw.  $N \approx 14000$ . Für diese Dipolzahlen sind Berechnungen mit Dipolen, die Dipolmomente in allen drei Raumrichtungen aufweisen, aus Speicher- und Rechenzeitgründen nicht möglich. Aus denselben Gründen bleibt daher noch zu klären, ob für in x-Richtung größere Systeme die mikroskopische Betrachtung in die makroskopische Betrachtung übergeht.

In Abb. 6.19 sind für die Simulationen mit Dipolen, die Dipolmomente in allen drei Raumrichtungen aufweisen, die Dipolmomente und lokalen Felder in der Ebene  $y = 0$  bei Variation der Lage des Luftspaltes dargestellt. Unmittelbar an den Elektroden haben alle Dipolmomente wie zu erwarten lediglich z-Komponenten, wohingegen die äußeren Dipole am Luftspalt deut-

lich x-Komponenten aufweisen. Aus Symmetriegründen verschwinden die y-Komponenten des Dipolmomentes in der Ebene  $y = 0$ .

Im asymmetrischen Fall sind die x-Komponenten des Dipolmomentes der äußeren Dipole am Luftspalt größer als im symmetrischen Fall. Die Summe der Dipolmomente in z-Richtung ist ebenfalls im asymmetrischen Fall etwas größer als im symmetrischen Fall, was sich in einer größeren effektiven Suszeptibilität gemäß Abb. 6.18 widerspiegelt.

### 6.3 Nanoskalige dielektrische Kugel

In den letzten 10 Jahren wurden zahlreiche Experimente an nanoskaligen Dielektrika durchgeführt. Zum Beispiel können Nanopartikel gezielt in eine Matrix eingebettet werden und somit zu anderen bzw. neuartigen dielektrischen Eigenschaften führen. Hier stellt sich nun ferner die Frage, ob die elektrische Suszeptibilität  $\chi$  eines Bulk-Materials auch für den Fall nanoskaliger Abmessungen erhalten bleibt. Die Gitterstruktur darf sich in diesem Kontext selbstverständlich nicht ändern. Da die dielektrischen Eigenschaften wesentlich durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung beeinflusst werden, muss ausdrücklich betont werden, dass sich die Größe dieser Wechselwirkungen im Falle eines begrenzten nanoskaligen Partikels von denen innerhalb eines ausgedehnten Festkörpers unterscheidet. Im Folgenden werden nun die wesentlichen Effekte anhand nanodielektrischer Kugeln untersucht [53].

Vom Standpunkt einer makroskopischen Theorie weist eine dielektrische Kugel eine homogene Suszeptibilität  $\chi$  auf. Bringt man nun die Kugel in ein homogenes externes Feld  $E_a$ , so erhält man im Inneren des Dielektrikums ebenfalls ein homogenes makroskopisches Feld, allerdings vermindert um den Beitrag des Depolarisationsfeldes gemäß Abb. 2.9. Das Depolarisationsfeld einer dielektrischen Kugel beträgt nach [37]

$$\vec{E}_{depol} = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (6.9)$$

womit sich für das uniforme makroskopische elektrische Feld im Kugellinneren ergibt

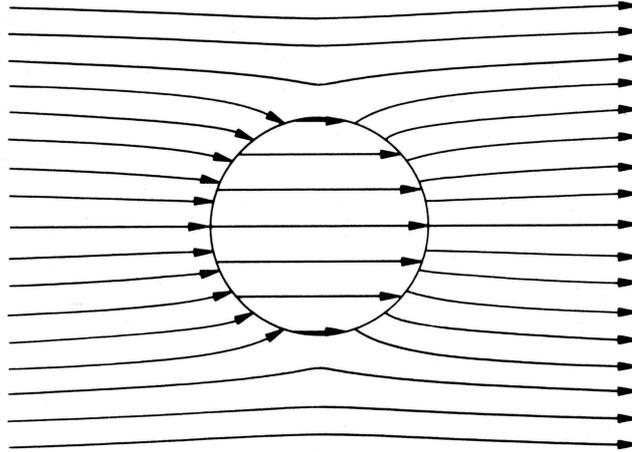
$$\vec{E} = \vec{E}_a - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (6.10)$$

In Abb. 6.20 ist der Verlauf des makroskopischen elektrischen Feldes für eine dielektrische Kugel mit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_i = 3 \cdot \epsilon_a$  dargestellt. Für die makroskopischen Felder innerhalb und außerhalb der Kugel gilt der folgende Zusammenhang [65]:

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon_a}{\epsilon_i + 2\epsilon_a} \cdot \vec{E}_a \quad (6.11)$$

Das Feld im Kugellinneren ist homogen und entsprechend der Feldliniendichte bzw. Gl. (6.11) um den Faktor  $3/5$  kleiner als im Außenraum. Man erkennt, dass am Interface Kugel - Luft ein Grenzflächeneffekt auftritt, wobei die Feldlinien im Außenraum zur Kugeloberfläche hin abknicken. Mit Gl. (6.5) erhält man schließlich die Formel zur makroskopischen Berechnung der homogenen Polarisation einer dielektrischen Kugel:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_0 \vec{E}_a}{1/\chi + 1/3} = n\alpha \vec{E}_a \quad (6.12)$$



**Abb. 6.20:** Makroskopische Betrachtungen für eine homogene dielektrische Kugel mit  $\epsilon_i = 3 \cdot \epsilon_a$  nach [58]

Vom Standpunkt eines mikroskopischen Ansatzes besteht die dielektrische Kugel aus Atomen mit positivem Atomkern und negativer Elektronenhülle. Für den Fall, dass ein lokales Feld auf die Atome einwirkt, bilden diese Punktdipole. Das Dipolmoment stellt sich dabei proportional zu dem einwirkenden lokalen Feld ein. Das lokale Feld ergibt sich aus dem externen Feld  $E_a$  und der Summe der Dipolfelder aller übrigen Punktdipole. Im Mittelpunkt der Kugel liefern die Dipolfelder aller übrigen Punktdipole gemäß Gl. (2.4)

$$\vec{E}_{loc,centre}^{dipoles} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_i \left( \frac{3\vec{r}_i\vec{\mu}_i}{r_i^5} \cdot \vec{r}_i - \frac{r_i^2}{r_i^5} \cdot \vec{\mu}_i \right) \quad (6.13)$$

Unter der vereinfachenden Annahme eines uniformen Dipolmomentes  $p_z$  liefert Gl. (6.13)

$$\vec{E}_{loc,centre,z}^{dipoles} = \frac{p_z}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_i \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{r_i^5} \quad (6.14)$$

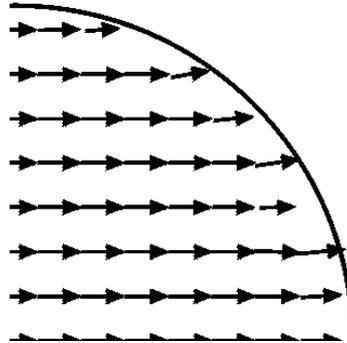
Diese Summe muss aufgrund der kubischen Symmetrie im Mittelpunkt verschwinden. Außerhalb des Mittelpunktes ist diese Symmetrie nicht vorhanden und die Dipolfelder können sich nicht mehr gegenseitig kompensieren. Somit muss das lokale Feld in der Kugelmitte von denen außerhalb abweichen. Die Annahme eines uniformen Dipolmomentes ist daher falsch, da das lokale Feld in der dielektrischen Kugel variiert.

In dem mikroskopischen Modell der diskreten Dipole werden die lokalen Felder an den Atomen iterativ berechnet, wobei sich die Polarisation der dielektrischen Kugel als inhomogen herausstellt und von der makroskopischen Theorie abweichende Randeffekte auftreten.

Die Polarisierbarkeit für die folgenden Simulationen beträgt  $\alpha = 0.2$ . Der Kugeldurchmesser  $\varnothing$  variiert zwischen  $27 \text{ \AA}$  und  $63 \text{ \AA}$ , was einer Dipolzahl zwischen etwa 400 und 5000 entspricht. Der Ursprung des kartesischen Koordinatensystems liegt in der Kugelmitte.

Abb. 6.21 zeigt die Dipolmomente in der Querschnittsebene  $y = 0$ . Wie in Abb. 6.20 tritt auch hier ein Grenzflächeneffekt am Interface Kugel - Luft auf. Der wesentliche Unterschied zur makroskopischen Theorie ist jedoch, dass dieser Effekt in die dielektrische Kugel hineingreift. Die Dipole der äußeren Kugelschale werden hierbei aus der z-Richtung abgelenkt und

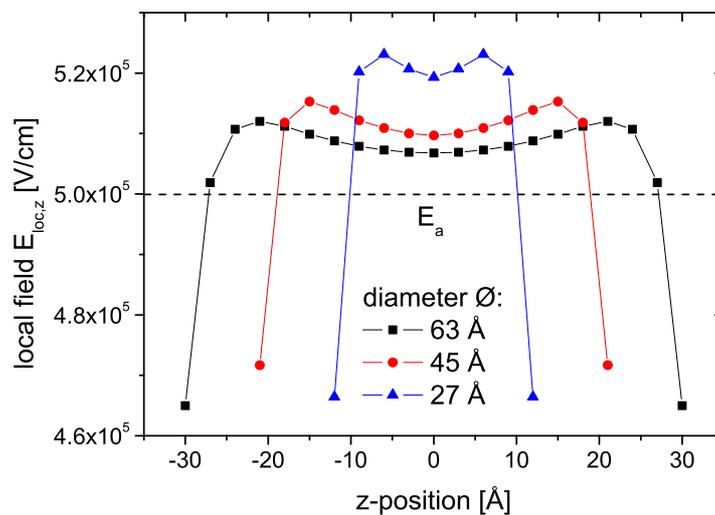
sind somit nicht mehr parallel zum externen Feld. Folglich sind die lokalen Felder und Dipolmomente nicht uniform, wobei Abweichungen von der makroskopischen Theorie vor allem in der Nähe der Kugeloberfläche auftreten.



**Abb. 6.21:** Nanodielektrische Kugel aus diskreten Punktdipolen für  $\varnothing = 45 \text{ \AA}$ . Dargestellt sind die Dipolmomente in der Ebene  $y = 0$  für den 1. Quadranten.

Abbildungen 6.22 und 6.23 zeigen bei Variation des Kugeldurchmessers den Verlauf des lokalen Feldes  $E_{loc,z}$  entlang den Symmetrieachsen in z- bzw. x-Richtung. Das lokale Feld in der Kugelmitte  $E_{loc,z}(0)$  verringert sich mit wachsendem Kugeldurchmesser.

Die Durchmesserabhängigkeit des lokalen Feldes im Kugelmittelpunkt ist in Abb. 6.24 dargestellt. Die Werte wurden mit einer abklingenden Exponentialfunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefittet. Das lokale Feld konvergiert mit wachsendem  $\varnothing$  gegen das gemäß den Gleichungen (6.6) und (6.11) makroskopisch zu erwartende Feld  $E_a$ .



**Abb. 6.22:** Lokales Feld  $E_{loc,z}$  entlang der z-Achse für Werte des Kugeldurchmessers  $\varnothing$  zwischen  $27 \text{ \AA}$  und  $63 \text{ \AA}$ .

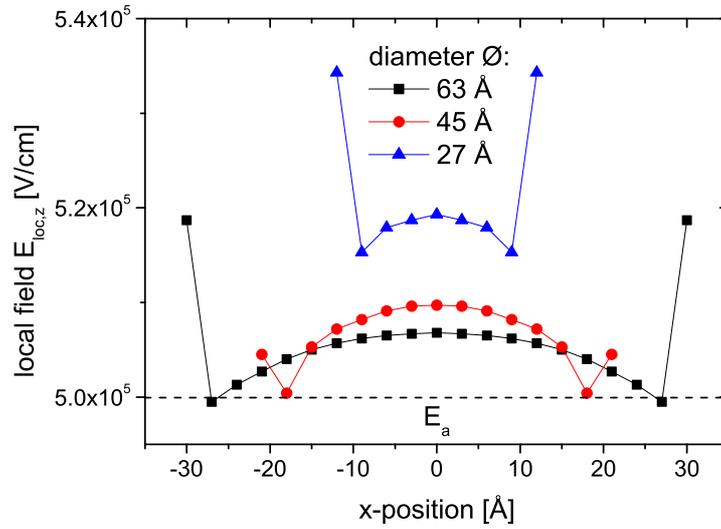


Abb. 6.23: Lokales Feld entlang der x-Achse für verschiedene Werte von  $\varnothing$ .

Nach Abb. 6.24 ergibt sich der folgende empirische Zusammenhang:

$$E_{loc,z}(0) \approx E_a + \Delta E_{loc,z} \cdot \exp\left(-\frac{\varnothing}{L}\right) \quad (6.15)$$

Die Extrapolation der Fitkurve liefert eine relative Abweichung von weniger als 1 % vom externen Feld für Kugeldurchmesser  $\varnothing > 75 \text{ \AA}$ .

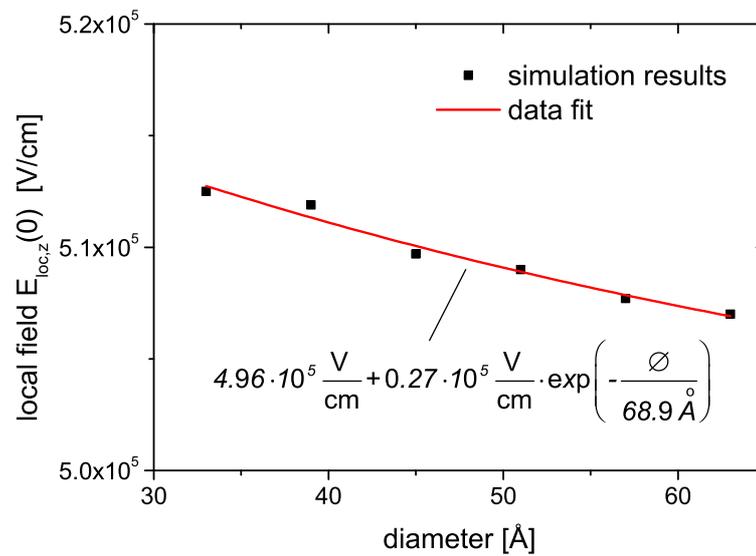
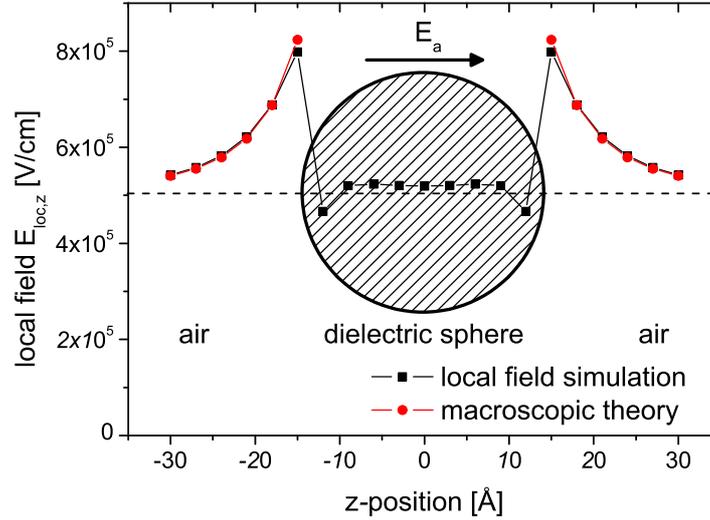


Abb. 6.24: Lokales Feld in der Kugelmitte für verschiedene Werte von  $\varnothing$ .

Den Verlauf des lokalen Feldes  $E_{loc,z}$  außerhalb der dielektrischen Kugel zeigen die Abbildungen 6.25 und 6.26. Entlang der Symmetrieachse in  $z$ -Richtung erhält man nach Abb. 6.25 eine starke Feldstärkerhöhung vor und hinter der Kugel im Gegensatz zu einer ausgeprägten Feldschwächung gemäß Abb. 6.26 seitlich entlang der  $x$ -Richtung.



**Abb. 6.25:** Lokales Feld  $E_{loc,z}$  entlang der  $z$ -Achse innerhalb und außerhalb der Kugel mit dem Durchmesser  $\varnothing = 27 \text{ \AA}$ .  $E_a$  liegt parallel zur Symmetrieachse in  $z$ -Richtung. Rote Kurve: Gl. (6.16).

Mit wachsendem Abstand von der Kugel konvergiert das lokale Feld gegen den Wert des externen Feldes. Die aus der makroskopischen Theorie resultierenden Feldverläufe sind ebenfalls in Abb. 6.25 und 6.26 dargestellt. Nach [58] lassen sich für eine dielektrische Kugel, die makroskopisch durch die homogene Suszeptibilität  $\chi$  beschrieben und von einem dielektrischen Außenraum mit  $\chi_a = 0$ , d. h. Luft, umgeben ist, die folgenden Gleichungen für das makroskopische Feld  $\vec{E}$  ableiten. Man beachte, dass gemäß Gl. (6.6) makroskopisches und lokales Feld außerhalb der Kugel für  $\chi_a = 0$  übereinstimmen, d. h.  $\vec{E} = \vec{E}_{loc}$ . Das elektrische Feld  $E_z$  entlang der  $z$ -Achse wird also nach [58] beschrieben durch

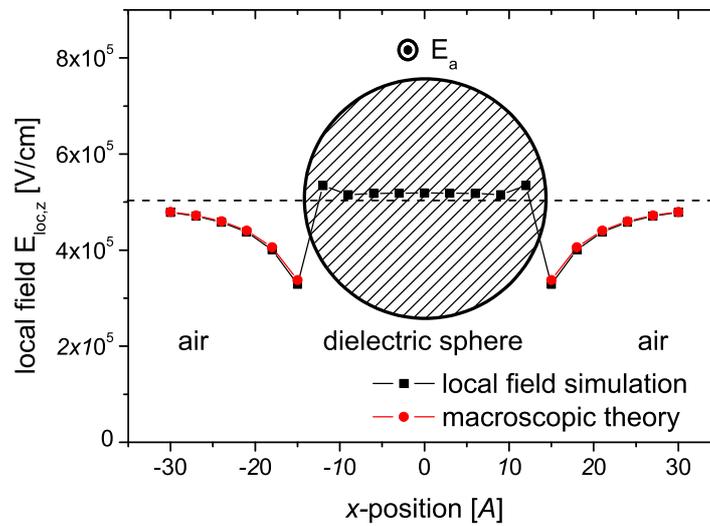
$$E_z = E_a \left( 1 + \frac{2\chi}{\chi + 3} \cdot \frac{\varnothing^3}{8z^3} \right) \quad (6.16)$$

Entlang der  $x$ -Achse verläuft  $E_z$  gemäß

$$E_z = E_a \left( 1 - \frac{\chi}{\chi + 3} \cdot \frac{\varnothing^3}{8z^3} \right) \quad (6.17)$$

Für beide Gleichungen ergibt sich der gleiche Grenzwert  $\lim_{z \rightarrow \infty} E_z = E_a$ .

Außerhalb der Kugel entsprechen also die Ergebnisse der mikroskopischen Rechnung denen der klassischen makroskopischen Theorie.



**Abb. 6.26:** Lokales Feld  $E_{loc,z}$  entlang der  $z$ -Achse innerhalb und außerhalb der Kugel mit dem Durchmesser  $\varnothing = 27 \text{ \AA}$ .  $E_a$  liegt senkrecht zur Symmetrieachse in  $z$ -Richtung. Rote Kurve: Gl. (6.17).

Die Berechnung der Polarisation einer dielektrischen Kugel, wie in Tabelle 6.2 gezeigt, ist im mikroskopischen Modell abhängig vom Durchmesser  $\varnothing$ , wohingegen die makroskopische Theorie gemäß Gl. (6.12) einen davon unabhängigen Wert liefert.

$\varnothing$ [Å]	$P_{micro}$ [C/cm <sup>2</sup> ]	$P_{macro}$ [C/cm <sup>2</sup> ]
33	$5.987e - 8$	
45	$5.982e - 8$	$5.934e - 8$
63	$5.969e - 8$	

**Tabelle 6.2:** Mikroskopische und makroskopische Berechnung der Polarisation

Mit wachsendem Kugeldurchmesser  $\varnothing$  verringert sich der mikroskopisch berechnete Wert  $P_{micro}$  und nähert sich dem theoretischen makroskopischen Wert  $P_{macro}$  an. Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten lokalen Feldern sind die Unterschiede in der Polarisation als integraler Größe zwischen mikroskopischer und makroskopischer Betrachtung gering.

Die lokalen Felder in der Nähe der Kugeloberfläche werden wesentlich von der Mikrostruktur am Kugelrand beeinflusst. In Abb. 6.27 sind verschiedene Realisierungen der Mikrostruktur dargestellt. Hierbei wurde ausgehend von der Kugelrelation

$$x^2 + y^2 + z^2 < \frac{\varnothing^2}{4} \quad (6.18)$$

der Durchmesser  $\varnothing$  sukzessiv verringert. Dies hat zur Folge, dass sich die Mittelpunkte einzelner vorheriger Randdipole nun außerhalb des Kugelgebietes befinden und diese Dipole somit

nicht mehr generiert werden. Für alle 3 Realisierungen der diskreten Kugel liegt die gleiche Dipolzahl auf der Symmetrieachse in z-Richtung vor, wohingegen sich am Kugelrand der Symmetrieachsen in x- und y-Richtung die Zahl der Randdipole sukzessiv verringert.

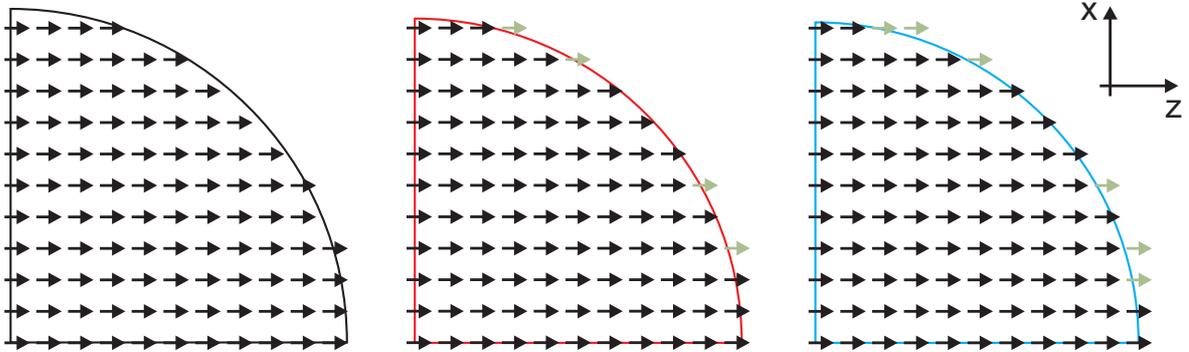


Abb. 6.27: Variation der Mikrostruktur am Kugelrand.

Aus den Abbildungen 6.28 und 6.29 erkennt man, dass sich die lokalen Felder an der Kugeloberfläche bei unterschiedlicher Mikrostruktur erheblich unterscheiden. Im Gegensatz dazu bleiben die lokalen Felder nahe der Kugelmittle von der Mikrostruktur am Kugelrand relativ unbeeinflusst, sie hängen allerdings wie zuvor gezeigt vom Kugeldurchmesser  $\varnothing$  ab.

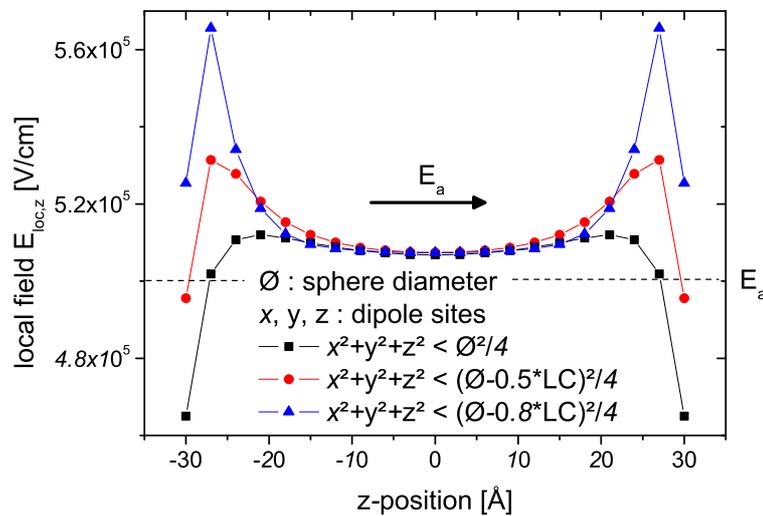
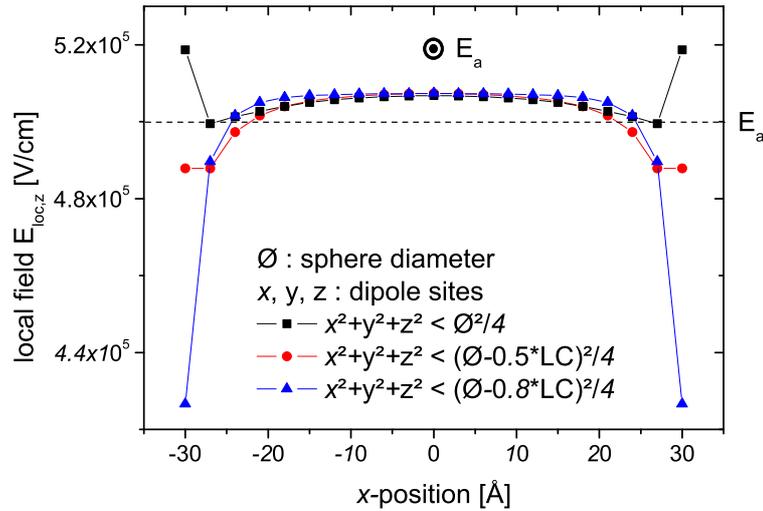


Abb. 6.28: Lokales Feld  $E_{loc,z}$  entlang der z-Achse innerhalb der Kugel mit dem Durchmesser  $\varnothing = 63 \text{ \AA}$ . Die Mikrostruktur variiert gemäß Abb. 6.27.

Der Einfluss der Mikrostruktur am Kugelrand kann anschaulich mit den einzelnen Dipolfeldern erklärt werden. Dipole einer betrachteten Dipolkette verstärken das lokale Feld innerhalb dieser Kette, wohingegen Dipole benachbarter Ketten hier eine Feldschwächung

bewirken. Nach Abb. 6.28 sind die lokalen Felder für die Randdipole bei  $z = \pm 30 \text{ \AA}$  stark geschwächt, da sich bei  $z > 30 \text{ \AA}$  bzw.  $z < -30 \text{ \AA}$  keine weiteren Dipole der betrachteten Kette mehr befinden, die das lokale Feld bei  $z = \pm 30 \text{ \AA}$  vergrößern würden. Auf der Symmetrieachse in  $z$ -Richtung wird bei Verringerung von  $\varnothing$  das lokale Feld  $E_{loc,z}$  am Ort der äußeren Dipole vergrößert, da durch die geänderte Mikrostruktur die feldschwächende Wirkung zuvor vorhandener Seitenkettendipole nicht mehr gegeben ist. Im Gegensatz dazu verkleinert sich das lokale Feld  $E_{loc,z}$  am Ort des äußeren Dipols der Symmetrieachsen in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung bei Verringerung von  $\varnothing$ , da durch die geänderte Mikrostruktur hier die verstärkende Wirkung zuvor vorhandener Dipole innerhalb der betrachteten Kette verlorengegangen ist.



**Abb. 6.29:** Lokales Feld  $E_{loc,z}$  entlang der  $x$ -Achse innerhalb der Kugel mit dem Durchmesser  $\varnothing = 63 \text{ \AA}$ . Die Mikrostruktur der Kugeloberfläche variiert gemäß Abb. 6.27.

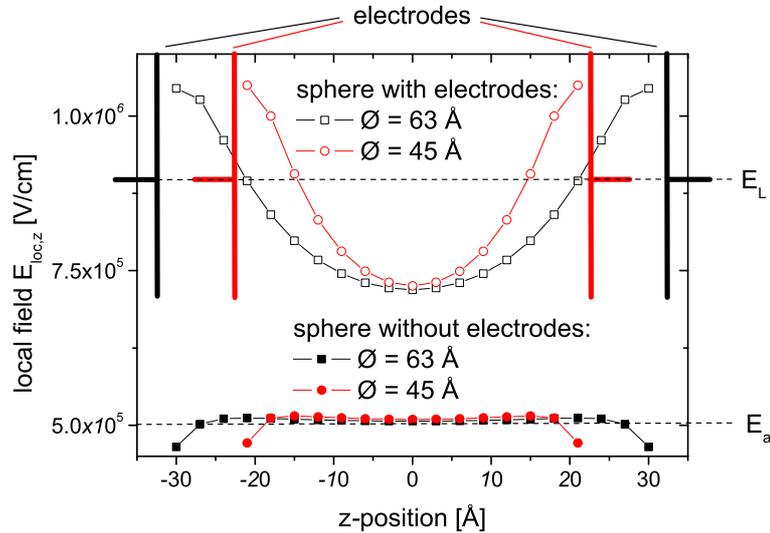
Abb. 6.30 zeigt Simulationen für die Kugeln mit  $\varnothing = 45 \text{ \AA}$  bzw.  $\varnothing = 63 \text{ \AA}$  im freien Raum nach Abb. 6.22 und für den Fall, dass kontaktierende Elektroden im Abstand  $LC_z/2$  zu den elektrodennächsten Dipolen vorhanden sind. Zusätzlich abgebildet sind der Wert des externen Feldes  $E_a$  und der Lorentzwert  $E_L$  nach Gl. (6.6) für das entsprechende homogene Nanodielektrikum mit virtuell ins Unendliche fortgesetztem Gitter.

Im Falle leitender Elektroden werden die lokalen Felder in der Kugel erheblich vergrößert und weisen unmittelbar vor den Elektroden Maximalwerte auf. Dieser Effekt resultiert wie in Abschnitt 3 erläutert aus den attraktiven Kräften u. a. der eigenen Spiegeldipole.

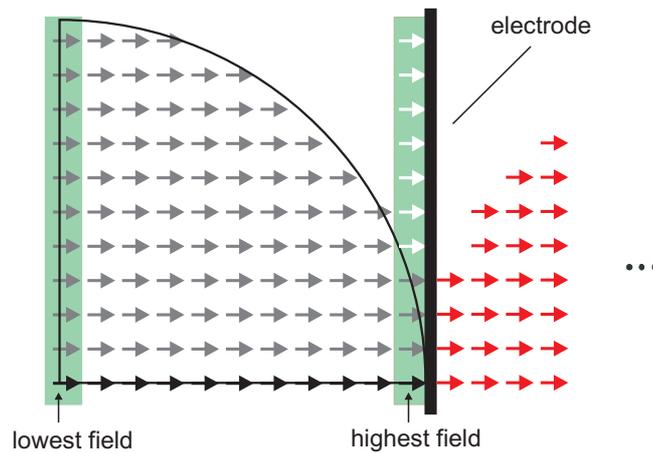
Im freien Raum sind die lokalen Felder der Randdipole bei  $z = \pm 30 \text{ \AA}$  für  $\varnothing = 63 \text{ \AA}$  bzw. bei  $z = \pm 21 \text{ \AA}$  für  $\varnothing = 45 \text{ \AA}$  stark geschwächt, wie oben erläutert.

Durch die Elektroden wird die in Abb. 6.30 gezeigte Dipolkette entlang der  $z$ -Achse virtuell ins Unendliche fortgesetzt. Die Dipole, die hier zuvor aufgrund der begrenzten Kettenlänge gefehlt haben und zur Feldschwächung an den Randdipolen geführt haben, sind nun in Gestalt von Spiegeldipolen vorhanden und heben das lokale Feld an den Randdipolen an. Im Vergleich zum Lorentzfeld für das homogene Nanodielektrikum nach Abschnitt 6.1 können

die lokalen Felder in der Nähe der Elektroden Werte größer als  $E_L$  annehmen. Die Erklärung für diese Felderhöhung liegt in den fehlenden Dipolen benachbarter Ketten unmittelbar vor den Elektroden, die bei Vorhandensein in einer Feldschwächung resultieren würden. In der Kugelmittle ist das lokale Feld  $E_{loc,z}$  minimal, da hier die maximale Zahl von Seitenkettendipolen vorhanden ist, welche die Feldschwächung verursachen.



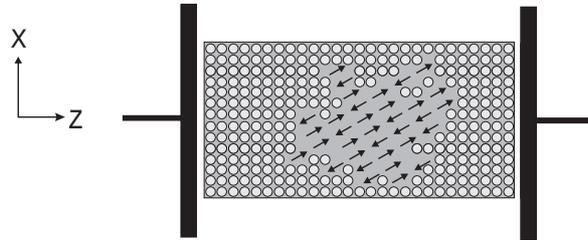
**Abb. 6.30:** Lokales Feld  $E_{loc,z}$  entlang der z-Achse innerhalb der Kugel mit dem Durchmesser  $\varnothing = 45 \text{ \AA}$ . bzw.  $\varnothing = 63 \text{ \AA}$ . Die Kugel befindet sich im freien Raum bzw. zwischen koplanaren, leitenden Elektroden. Der Lorentzwert beträgt nach Abb. 6.6  $E_L = 9 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ .



**Abb. 6.31:** Erklärung des Elektrodeneffektes. Dargestellt ist der 1. Quadrant der Ebene  $y = 0$  und die ersten Spiegeldipole. Das lokale Feld ist für den markierten Dipol unmittelbar vor der Elektrode maximal und für den gekennzeichneten Dipol in der Kugelmittle minimal.

## 6.4 Nanodielektrika mit dipolaren Einschlüssen

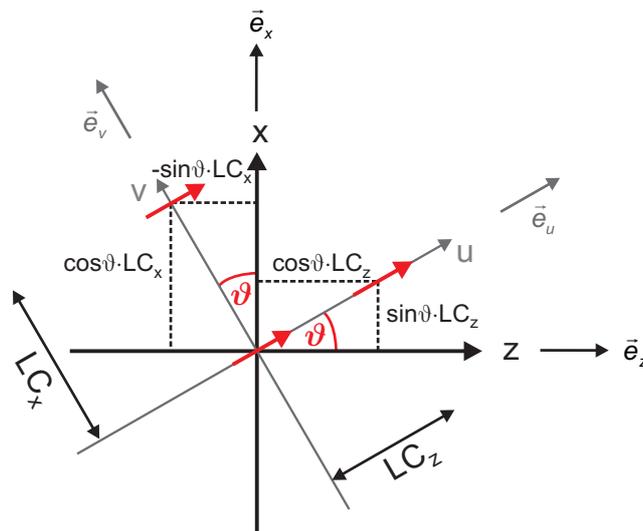
Im Folgenden werden zur Illustration der lokalen Felder zweidimensionale Dipolssysteme betrachtet, bei denen in einer Matrix aus induzierten Dipolen Einschlüsse bestehend aus permanenten Dipole gemäß Abb. 6.32 vorhanden sind.



**Abb. 6.32:** Ebene Anordnung eines Einschlusses aus permanenten Dipolen in einer Matrix aus induzierten Dipolen zwischen leitenden Elektroden.

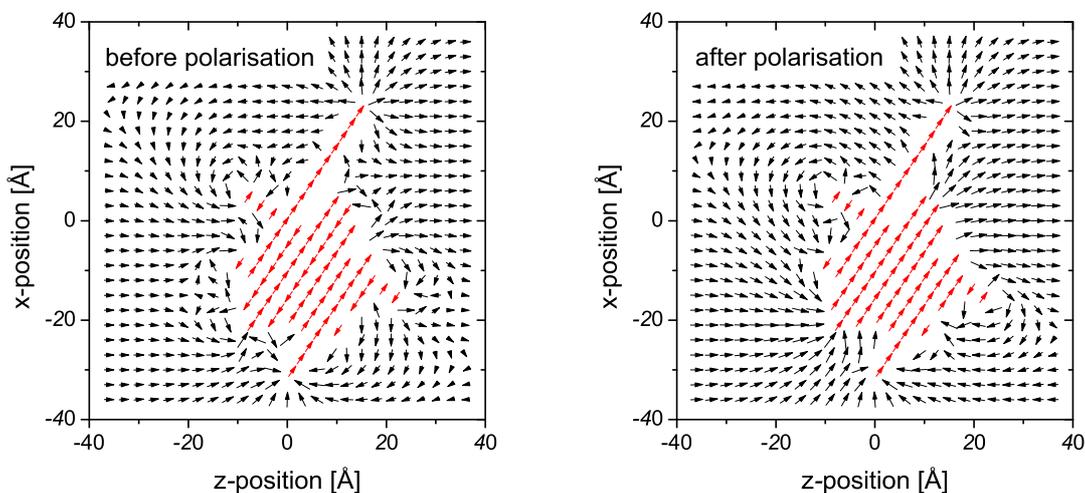
Die permanenten Dipole sind auf kubischen Gitterplätzen in der Ebene angeordnet, wobei das Gitter um den Winkel  $\vartheta$  gegen die  $z$ -Achse gedreht ist. Da die Orte der Dipole im einheitlichen  $(z, x)$ -Koordinatensystem gespeichert werden, erhalten wir die Koordinaten des um den Winkel  $\vartheta$  gedrehten Gitters nach Abb. 6.33 über eine Koordinatentransformation  $(u, v) \rightarrow (z, x)$  mit der folgenden Drehmatrix:

$$\begin{pmatrix} z \\ x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta & -\sin\vartheta \\ \sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (6.19)$$



**Abb. 6.33:** Koordinatentransformationen nach Gl. (6.19) für ein um den Winkel  $\vartheta$  gegen die  $z$ -Achse gedrehtes, kubisches Gitter.

Die zufällige Berandung der Einschlüsse aus permanenten Dipolen wird über einen Zufallsalgorithmus berechnet. Die induzierten Punktdipole befinden sich um die Einschlüsse herum auf kubischen Gitterplätzen in der Ebene. Dieses Gitter ist parallel zur  $z$ -Richtung gerichtet.



**Abb. 6.34:** Permanente und induzierte Dipolmomente für  $E_a = 0$  bei  $T = 200\text{ K}$ . Die induzierten Dipolmomente sind logarithmisch skaliert.

Abb. 6.34 zeigt die Dipolmomente nach dem Ausrelaxieren des Systems für  $E_a = 0$ , wobei die Vektoren der induzierten Dipolmomente logarithmisch skaliert dargestellt sind. In diesem Zustand haben sich in dem Einschluss Dipolketten ausgebildet, wobei benachbarte Dipolketten teilweise antiparallel zueinander orientiert sind. Liegen lediglich einzelne Dipole parallel, so weisen diese immer eine zueinander antiparallele Orientierung auf. Da kein externes Feld anliegt, beobachtet man ein tiefes Eingreifen der Felder der permanenten Dipole in die sie umgebende Matrix aus induzierten Dipolen. An nadelförmigen Spitzen von langen Dipolketten beobachtet man wie zu erwarten radial verlaufende lokale Felder an den Orten der induzierten Punktdipole. Auch von den Elektroden werden die induzierten Dipole beeinflusst, da die Felder unmittelbar auf den Elektroden senkrecht stehen.

Wird ein äußeres Feld  $E_a = 1.25\text{ V/Å}$  angelegt, so wird die gesamte Anordnung in  $z$ -Richtung polarisiert. Alle permanenten Dipolmomente weisen nun eine einheitliche Orientierung auf. Der Einfluss des Einschlusses ist fast nicht mehr erkennbar. Dies gilt sogar für die nadelförmigen Enden langer Dipolketten. Lediglich die induzierten Dipole, die sich unmittelbar am Einschluss befinden, weisen erkennbar sehr schwache  $x$ -Komponenten auf.

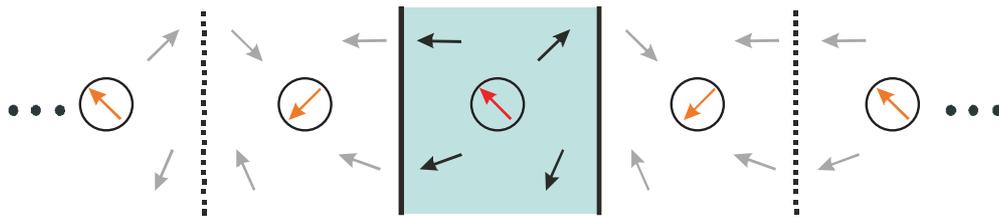
Nach Abschalten des externen Feldes aus dem polarisierten Zustand tritt ein tiefes Eingreifen der Felder der permanenten Dipole wieder in den Vordergrund. Die Dipolketten verbleiben nun jedoch ausgerichtet. Lediglich die einzelnen, parallel zueinander liegenden Dipole nehmen wieder direkt antiparallele Orientierungen an. Die Spitzeneffekte an den Enden langer Dipolketten sind wieder deutlich zu erkennen.

Bei der Anordnung nach Abb. 6.32 treten also sowohl induzierte Dipolmomente mit ausgeprägten  $z$ -Komponenten, als auch Dipole mit ausgeprägten  $x$ -Komponenten auf. Für solche Systeme ist eine Modellierung mit induzierten Dipolen, die lediglich Momente in  $z$ -Richtung annehmen können, nicht möglich.

# Kapitel 7

## Polare amorphe Dielektrika

Wir betrachten eine Anordnung aus bidirektionalen, permanenten Dipolen, die in einem zylinderförmigen Volumen hinsichtlich ihrer Mittelpunktskoordinaten und räumlichen Orientierung statistisch verteilt sind (Abb. 7.1). Die Dipole fluktuieren thermisch aktiviert in Doppelmuldenpotenzialen, wie in Abschnitt 4.1.3 erläutert. Dieses ungeordnete Dipolsystem wird im Folgenden als Modell zur Beschreibung der Relaxationseigenschaften amorpher Materialien herangezogen.



**Abb. 7.1:** Die Spiegelungsmethode: Für das System statistisch verteilter permanenter Dipole wird der Einfluss leitender Elektroden nach Abschnitt 3.1 durch Spiegeldipole beschrieben.

Die typischen Parameter für die folgenden Simulationen sind Dipoldichte  $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , Dipolladung  $\pm q = 1e$  und Dipollänge  $1 \text{ \AA}$ . Das Dipolmoment  $p$  beträgt also  $1e\text{\AA}$ . Die uniforme intrinsische Aktivierungsenergie für den Umklappvorgang eines Dipols beträgt  $W_A = 0.2 \text{ eV}$ . Die Simulationen werden zwischen  $T = 85 \text{ K}$  und  $T = 300 \text{ K}$  durchgeführt. Der Elektrodenabstand variiert zwischen  $30 \text{ \AA}$  und  $100 \text{ \AA}$ , was einer Dipolzahl zwischen 600 und 2000 entspricht. Der typische Systemdurchmesser beträgt  $\varnothing = 170 \text{ \AA}$ .

### 7.1 Relaxationsverhalten nach Kohlrausch

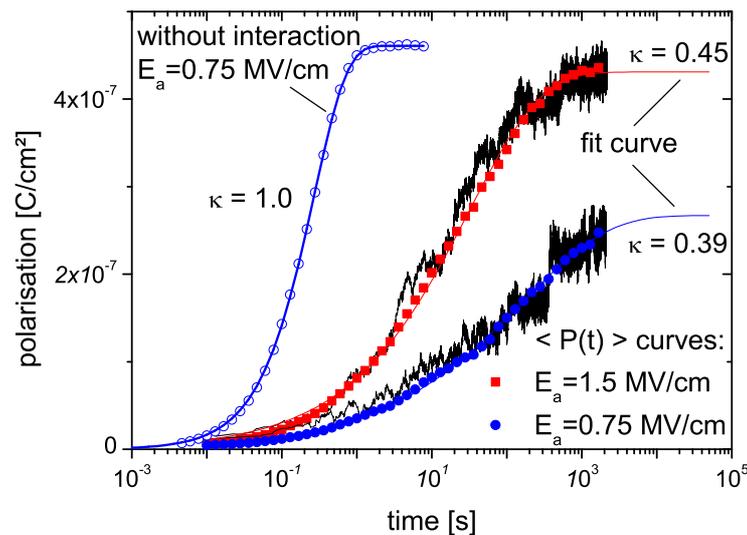
Die Zeitabhängigkeit der Relaxationspolarisation in Dielektrika weist sehr häufig ein nicht-exponentielles Verhalten auf. Seit 1854 ist dieses weit verbreitete Phänomen der sich über mehrere Zeitdekaden erstreckenden dielektrischen Relaxationen als das Kohlrauschverhalten bekannt [43] und wurde in zahlreichen unterschiedlichen Materialien beobachtet [32, 40].

Es existieren mehrere Theorien, die dieses Verhalten zu erklären versuchen und kontrovers

diskutiert werden. Das Modell der statischen Relaxationszeitverteilung setzt ein zeitinvariantes Systemverhalten voraus und wird in Abschnitt 7.4 kurz vorgestellt (siehe auch [18, 32]). Auf der Grundlage zahlreicher Messungen wurde von A. K. Jonscher sogar postuliert, dass es für das Kohlrauschverhalten ein allgemeingültiges Relaxationsgesetz (*universal relaxation law*) gibt [33]. Weitere Ansätze basieren auf Differenzialgleichungen für die Polarisation mit zeitabhängigen Koeffizienten, wobei diese Ansätze als nicht geeignet angesehen werden [42]. In [48, 60] findet Martin das Kohlrauschverhalten für Systeme aus wechselwirkenden Ionen zwischen leitenden Elektroden.

Im Folgenden wird die Dipol-Dipol Wechselwirkung als neuer Erklärungsansatz für die Ursache des Kohlrauschverhaltens vorgestellt. Es wird gezeigt, dass die elektrostatische Dipol-Dipol Wechselwirkung maßgeblich zu diesem Phänomen beitragen kann [40, 47, 48, 49, 51, 52, 54]. Daher werden nun ungeordnete wechselwirkende Dipolsysteme auf diese Zeitabhängigkeit hin untersucht.

Abb. 7.2 zeigt zwei einzelne  $P(t)$ -Kurven für verschiedene Werte von  $E_a$ . Die für logarithmisch äquidistante Zeitpunkte aus jeweils 20 einzelnen  $P(t)$ -Kurven gemittelten Daten  $\langle P(t) \rangle$  sind zusammen mit ihren Fitkurven farbig dargestellt. Zum Vergleich ist eine  $\langle P(t) \rangle$ -Simulation ohne Wechselwirkung und die zugehörige Fitkurve hinzugefügt. Der Polarisationsvorgang nach Anlegen eines äußeren Feldes erfolgt jeweils aus dem ausrelaxierten (equilibrierten) Zustand.



**Abb. 7.2:** Polarisation nach Anschalten eines äußeren Feldes unterschiedlicher Stärke. Die Temperatur beträgt  $85 \text{ K}$ . Die Dipolzahl ist  $N \approx 1200$  und der Elektrodenabstand beträgt  $d = 60 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 20 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

Dynamische Simulationen ungeordneter Dipolsysteme zeigen also unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol Wechselwirkung eine zeitliche Dehnung und Retardierung der  $P(t)$ -Kurven gegenüber den wechselwirkungsfreien Kurven. Die Transienten sind keine Exponentialkurven mehr, sondern es handelt sich um „gedehnte“ Exponentialkurven, die durch folgende Gleichung

beschrieben werden:

$$P(t) = P_0 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{sys}} \right)^\kappa \right] \right\} \quad (7.1)$$

Die durch Gleichung (7.1) beschriebenen, zeitlich gedehnten Polarisationstransienten bzw. die zugehörigen lang anhaltenden Polarisationsströme treten in vielen Dielektrika auf.  $P_0$  ist die statische Polarisation,  $\tau_{sys}$  stellt die Relaxationszeitkonstante des Dipolsystems dar und der Exponent  $\kappa$  wird als Kohlrauschparameter bezeichnet mit  $0 < \kappa \leq 1$ . Dieser Parameter beschreibt den Grad der zeitlichen Dehnung der Transienten im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Fall. Gleichung (7.1) ist eine sehr gebräuchliche Fitfunktion im Zeitbereich [33] und wurde erstmals von R. Kohlrausch benutzt, um den elektrischen Rückstand in der Leidener Flasche zu beschreiben [43].

Für  $E_a = 1.5 \text{ MV/cm}$  erstreckt sich die Transiente über etwa 5.5 Zeitdekaden, bei halber Feldstärke kommt eine weitere Dekade hinzu. Der Rechenzeitaufwand vergrößert sich für kleinere Felder einerseits dadurch, andererseits durch die Notwendigkeit höherer Mittelung aufgrund des relativ größeren statistischen Rauschens in den Simulationsdaten. Für größere Felder nehmen die  $\kappa$ -Werte zu und die Systemrelaxationszeiten  $\tau_{sys}$  ab.

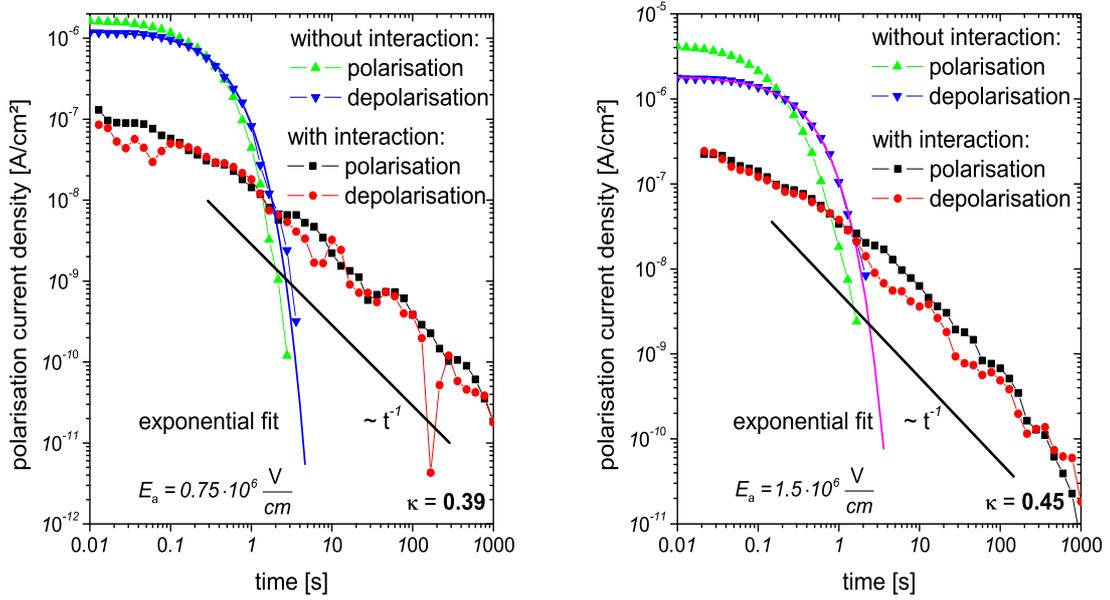
Die Zeitableitung von Gleichung (7.1) liefert die zugehörige makroskopische Stromdichte:

$$j(t) = \frac{d}{dt} P(t) = P_0 \cdot \kappa \frac{t^{\kappa-1}}{\tau_{sys}^\kappa} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{sys}} \right)^\kappa \right] \quad (7.2)$$

Die Zeitabhängigkeit des Polarisationsstromes wird also durch den gedehnten Exponentialterm aus Gl. (7.1) und einen zusätzlichen Potenzterm beschrieben. Im Gegensatz zu einem reinen Potenzgesetz wird durch den gedehnten Exponentialterm gewährleistet, dass das Integral der Stromdichte und somit die entsprechende Polarisation endlich bleibt ( $\kappa \leq 1$ ).

Die Gleichungen (7.1) und (7.2) zur Beschreibung des Kohlrauschverhaltens sind keine deduktiven physikalischen Formeln, sondern stellen einen empirisch gefundenen Zusammenhang dar. Obwohl das Kohlrauschverhalten schon seit langer Zeit bekannt ist, konnte die Frage nach der Ursache für dieses Phänomen noch nicht endgültig geklärt werden. In Abschnitt 7.4 wird auf diese Fragestellung näher eingegangen.

In Abb. 7.3 sind die zu Abb. 7.2 zugehörigen Polarisationsstromdichten dargestellt. Zusätzlich sind der Depolarisationsvorgang und die wechselwirkungsfreien Stromdichten abgebildet. Lediglich zum Vergleich ist die hyperbolische Zeitabhängigkeit  $t^{-1}$  hinzugefügt. Nach dem Ausrelaxieren des Systems und Anlegen eines Feldes  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  setzt ein Polarisationsstrom gemäß Gleichung (7.2) ein, was somit einem Potenzgesetz  $t^{-\alpha}$  sehr ähnlich ist, wobei im wechselwirkungsfreien Fall für kleine angelegte Felder  $j(t) \propto \exp \left( - \frac{t}{\tau_{sys}} \right)$  gilt. Nach Abschalten des Feldes setzt ein Depolarisationsstrom mit ähnlichem Zeitverhalten ein. Das angelegte Feld wurde klein gewählt, so dass es noch in den linearen Teil der  $P(E_a)$ -Kennlinie fällt. Für kleine externe Felder zeigen Polarisations- und Depolarisationsstrom im wechselwirkungsfreien Fall ein exponentielles Verhalten. Der Depolarisationsstrom gehorcht auch für große angelegte Felder exakt einer Exponentialfunktion, da hier nach dem Abschalten des Feldes symmetrische Doppelmulden vorliegen. Im Gegensatz dazu muss die Polarisationskurve bei großen externen Feldern von einer exakten Exponentialfunktion abweichen, da für den wechselwirkungsfreien Fall der Polarisation die Doppelmulden durch das elektrische Feld nicht mehr symmetrisch sind. Die Simulation mit der doppelten Feldstärke  $E_a = 1.5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  zeigt dieses Verhalten sehr deutlich.



**Abb. 7.3:** Polarisationsstromdichten für unterschiedliche externe Feldstärke. Die Temperatur beträgt 85 K. Die Dipolzahl ist  $N \approx 1200$  und der Elektrodenabstand beträgt  $d = 60 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 20 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

## 7.2 Arrheniusgesetz der Relaxationszeiten

Aus Abb. 7.2 erkennt man, dass die Transienten im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Fall zeitverzögert ablaufen. Simulationen zur Temperaturabhängigkeit der Systemrelaxationszeit  $\tau_{sys}$  sind in Abb. 7.4 dargestellt.

Wie zu erwarten wird der Ablauf der Polarisation mit steigender Temperatur  $T$  oder geringerer Aktivierungsenergie  $W_A$  beschleunigt. Die Simulationen mit und ohne Wechselwirkung weichen mit fallender Temperatur immer mehr voneinander ab. Als Konsequenz dieser Differenz ist es daher auch nicht möglich, die Aktivierungsenergie  $W_A$  eines einzelnen Umklappvorganges direkt aus dem Experiment zu bestimmen. Die simulierten Systemrelaxationszeiten liegen in der Arrheniusdarstellung von Abb. 7.4 entlang einer Geraden, d. h. es existiert ein Arrheniusgesetz der Systemrelaxationszeiten:

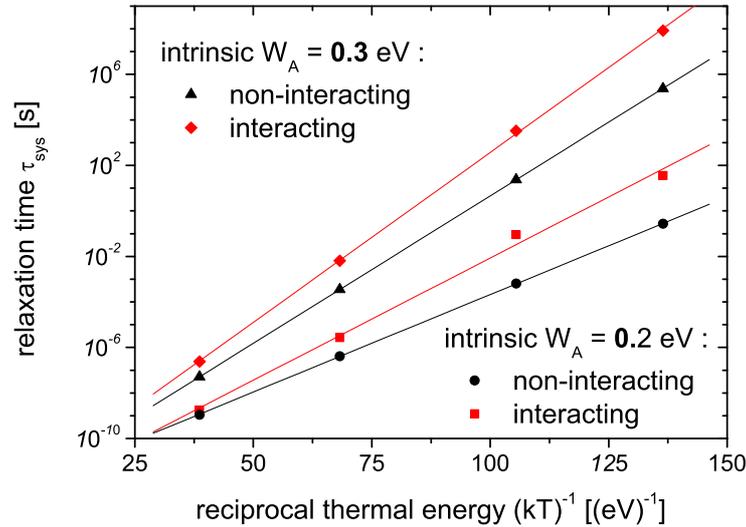
$$\tau_{sys} \propto \exp\left(\frac{W_{sys}}{kT}\right) \quad (7.3)$$

Abb. 7.4 zeigt, dass die Steigung der Arrheniusgeraden mit steigender Aktivierungsenergie  $W_A$  zunimmt.

Die Berechnung der Systemaktivierungsenergie  $W_{sys}$  aus Abb. 7.4 erfolgt gemäß der nachfolgenden Gleichung:

$$W_{sys} = \frac{\ln[\tau_{sys}(T_2)] - \ln[\tau_{sys}(T_1)]}{(kT_2)^{-1} - (kT_1)^{-1}} \quad (7.4)$$

Die Simulationen für  $W_A = 0.2 \text{ eV}$  liefern nach Gl. (7.4) mit Wechselwirkung  $W_{sys} = 0.25 \text{ eV}$  und  $W_{sys} = 0.20 \text{ eV}$  im wechselwirkungsfreien Fall. Für  $W_A = 0.3 \text{ eV}$  erhält man mit Wechselwirkung  $W_{sys} = 0.34 \text{ eV}$  und  $W_{sys} = 0.30 \text{ eV}$  im wechselwirkungsfreien Fall. Im wechselwirkungsfreien Fall stimmt die Systemaktivierungsenergie  $W_{sys}$  mit der Aktivierungsenergie  $W_A$  des einzelnen Umklappvorganges überein (siehe Gl.(5.16)).



**Abb. 7.4:** Arrheniusplot der Systemrelaxationszeiten bei  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  für unterschiedliche Aktivierungsenergien  $W_A$ . Der Elektrodenabstand ist  $30 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 25 einzelne Schaltkurven gemittelt.

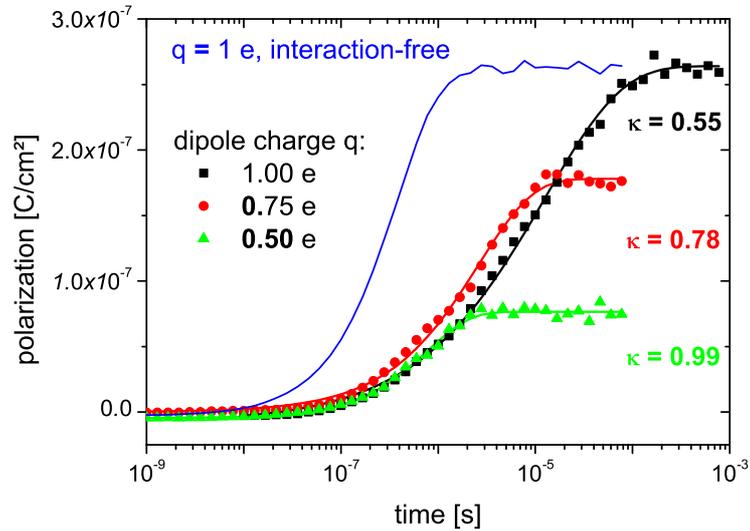
### 7.3 Parametervariationen zum Kohlrauschverhalten

Das Relaxationsverhalten ungeordneter Dipolssysteme wird nun in Abhängigkeit von Dipolmoment, d. h. Dipolladung  $q$  und Dipollänge  $\ell$ , und Dipoldichte untersucht. Abschließend wird noch auf die Dickenabhängigkeit des Polarisationsvorganges eingegangen. In den folgenden Abbildungen sind die Simulationen als Datenpunkte und die zugehörigen Fitkurven gemäß Gl. (7.1) dargestellt. Der Kohlrauschparameter  $\kappa$  ist jeweils angegeben, um den Grad der Wechselwirkung zu beschreiben. Die Simulationen erfolgen für  $T = 170 \text{ K}$ .

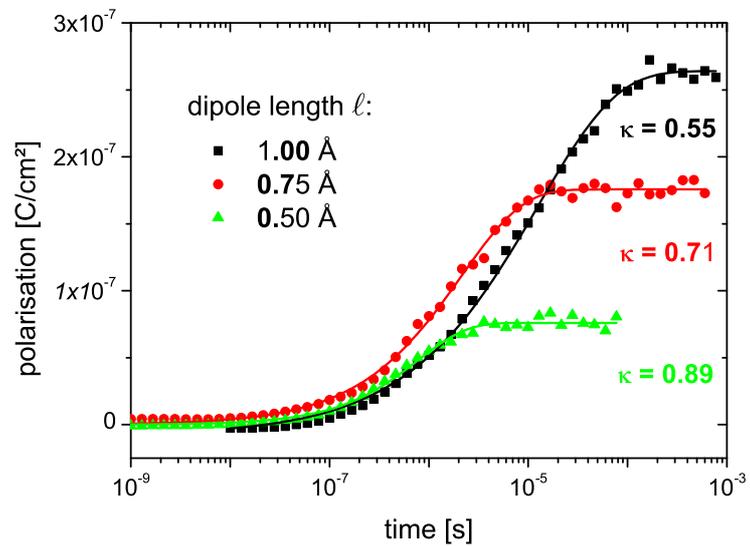
Abb. 7.5 zeigt das Relaxationsverhalten bei Variation der Dipolladung  $q$ . Man erkennt, dass die statische Polarisation  $P_0$  überproportional stark mit der Ladung zunimmt. Der Kohlrauschparameter steigt mit abnehmender Ladung aufgrund der schwächeren Dipol-Dipol Wechselwirkung an und konvergiert im Grenzfall gegen  $\kappa = 1$ .

Ähnliche Ergebnisse sind bei Variation der Dipollänge  $\ell$  in Abb. 7.6 zu erkennen. Im Vergleich zu Abb. 7.6 führt eine Halbierung der Dipollänge aber zu einem geringeren Anstieg von  $\kappa$  als eine Halbierung der Dipolladung. In beiden Fällen erstrecken sich die Transienten bei stärkerem Dipolmoment über mehr Zeitdekaden. So erhalten wir laut Abb. 7.5 und Abb. 7.6 mit einem Dipolmoment  $p = 1 \text{ e\AA}$  gedehnte Polarisationsrelaxationen über ungefähr 4 Zeitdekaden wohingegen die Transienten mit halbem Dipolmoment  $p = 0.5 \text{ e\AA}$  schneller und über

lediglich etwa 2 Zeitdekaden ablaufen. Die in Abb. 7.5 zusätzlich gezeigte wechselwirkungsfreie Kurve verdeutlicht nochmals den retardierenden Effekt der Dipol-Dipol Wechselwirkung.

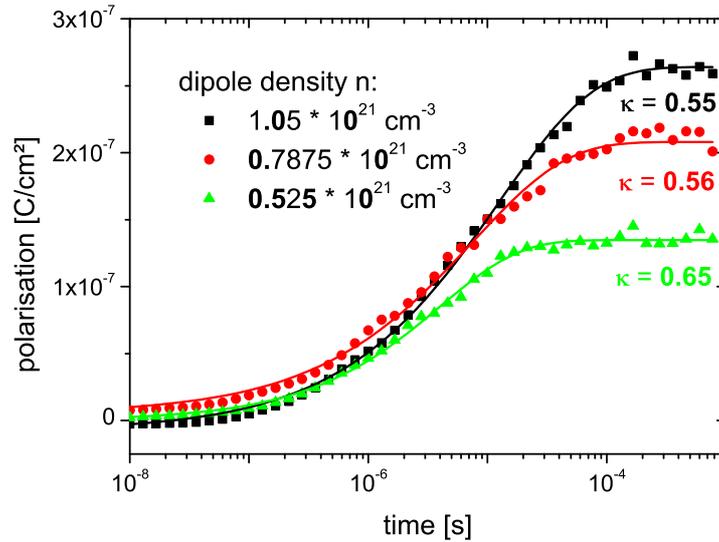


**Abb. 7.5:** Polarisation nach Anschalten eines äußeren Feldes  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  bei Variation der Dipolladung  $q$ . Die Temperatur beträgt  $170 \text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 28.5 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 25 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.



**Abb. 7.6:** Polarisation nach Anschalten eines äußeren Feldes  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  bei Variation der Dipollänge  $\ell$ . Die Temperatur beträgt  $170 \text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 28.5 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 25 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

Simulationen für variierende Dipoldichten sind in Abb. 7.7 dargestellt. Die statische Polarisation  $P_0$  nimmt hier proportional zur Dipoldichte zu, wobei sich dieser Zusammenhang auch für die wechselwirkungsfreie statische Polarisation gemäß Gl. (5.11) ergibt. Im Hinblick auf die Dynamik beobachtet man schnellere Relaxationen für verdünnte Systeme. Bei kleinsten Dipoldichten benötigt die Transiente hier etwa 1 Zeitdekade weniger als beim dichtesten System.

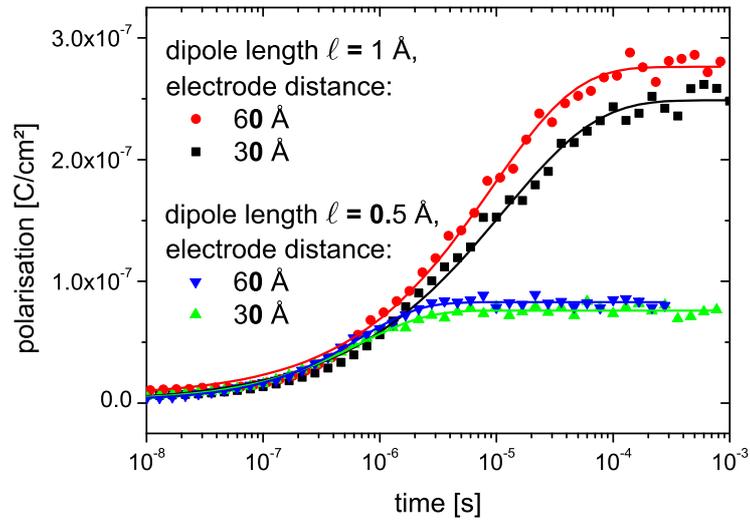


**Abb. 7.7:** Polarisation nach Anschalten eines äußeren Feldes  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  bei Variation der Dipoldichte  $n$ . Die Temperatur beträgt  $170 \text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 28.5 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 25 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

Untersuchungen zur Dickenabhängigkeit der Polarisationstransienten sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die Dipollänge ist  $\ell = 1 \text{ \AA}$  bzw.  $\ell = 0.5 \text{ \AA}$  und die Probendicke beträgt  $d = 60 \text{ \AA}$  bzw.  $d = 30 \text{ \AA}$ . Die Fitkurven nach Gl. (7.1) liefern bei gleicher Dipollänge und unterschiedlicher Probendicke fast identische Werte für  $\tau$ . Im Falle  $\ell = 0.5 \text{ \AA}$  erhält man  $\tau(30 \text{ \AA}) = \tau(60 \text{ \AA}) = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ , wohingegen man größere Relaxationszeiten  $\tau(30 \text{ \AA}) = 10^{-5} \text{ s} \approx \tau(60 \text{ \AA}) = 9.1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  für  $\ell = 1 \text{ \AA}$  erhält.

Die Werte der statischen Polarisation  $P_0$  hängen von der Probendicke bzw. vom Elektrodenabstand ab. Für die größere Dipollänge  $\ell = 1 \text{ \AA}$  ist diese Dickenabhängigkeit etwas ausgeprägter. Für größere Probendicken erhält man größere Werte der statischen Polarisation  $P_0$  und größere Werte des Kohlrauschparameters  $\kappa$ .

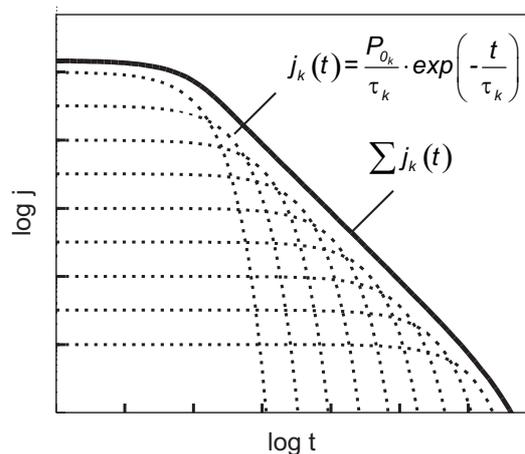
Offensichtlich üben die Spiegeldipole über ihre elektrischen Felder einen *Pinning-Effekt* aus, der für größere Dipollängen  $\ell$  stärker ausgeprägt ist. Mit größer werdender Dipollänge können die Ladungen eines Dipols näher an die Ladungen anderer Dipole heranrücken und die Dipolfelder werden mit steigendem Dipolmoment größer. In [51] wurde ferner gezeigt, dass für Probendicken  $d > 60 \text{ \AA}$  die Bulk-Werte der statischen Polarisation  $P_0$  erreicht sind und keine weitere Dickenabhängigkeit mehr auftritt.



**Abb. 7.8:** Polarisation nach Anschalten eines äußeren Feldes der Stärke  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ . Die Temperatur beträgt  $170 \text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 30 \text{ \AA}$  bzw.  $d = 60 \text{ \AA}$  bei einer Dipollänge  $\ell = 1 \text{ \AA}$  bzw.  $\ell = 0.5 \text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 25 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

## 7.4 Interpretation des Kohlrauschverhaltens

Die klassische Interpretation des Kohlrauschverhaltens basiert auf einer statischen Verteilung von Relaxationszeiten.



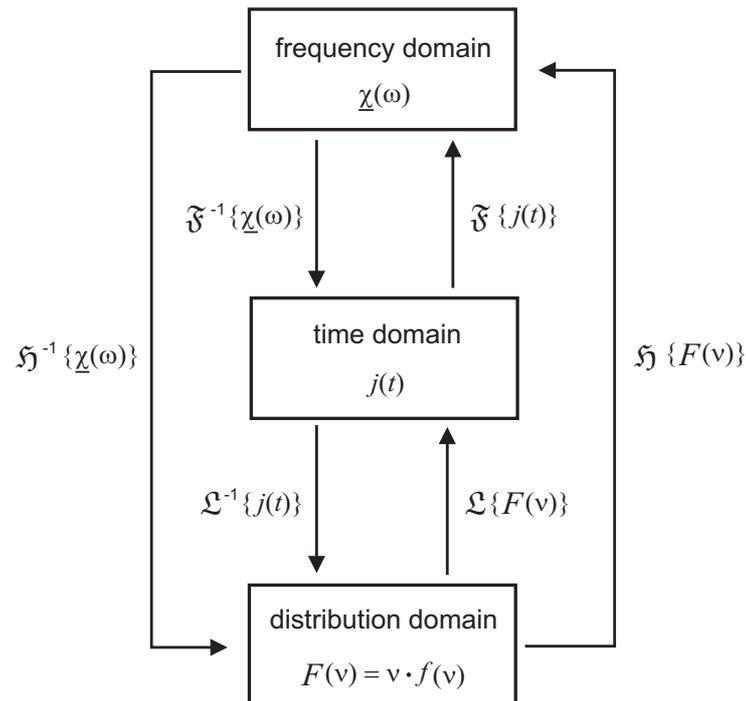
**Abb. 7.9:** Klassische Interpretation: Statische Relaxationszeitverteilung aufgrund der Unordnung im Material. Die einzelnen Relaxoren stellen unabhängige Debye-Prozesse dar. Die lineare Superposition paralleler und unabhängiger Debye-Prozesse verursacht das Kohlrauschverhalten.

Aus der strukturellen Unordnung in amorphen Dielektrika resultiert inhärent eine Verteilung von Relaxationszeiten, d. h. die verschiedenen Relaxoren (Dipole) weisen unterschiedliche Relaxationsfrequenzen  $\nu$  auf. Unter der Annahme, dass die einzelnen Relaxationsprozesse in disjunkten Frequenzintervallen  $d\nu$  voneinander unabhängige und parallel ablaufende Debye-Relaxationen darstellen, liefert die lineare Superposition dieser einzelnen Exponentialfunktionen nach Abb. 7.9 das Kohlrauschverhalten.

Im Folgenden wird mit Hilfe der Integraltransformationen des Dielektrischen Zirkels bzw. mit Hilfe des Feldumkehrexperimentes untersucht, ob sich wechselwirkende Systeme statistisch verteilter, permanenter Dipole zeitvariant oder zeitinvariant verhalten bzw. ob eine statische oder dynamische Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt.

### 7.4.1 Dielektrischer Zirkel

Ohne äußeres Feld weist ein wechselwirkendes System statistisch verteilter, permanenter Dipole inhärent eine Verteilung von Relaxationszeiten  $\tau$  auf. Diese resultiert aus den im Allgemeinen unterschiedlich asymmetrischen Doppelmulden. Die verschiedenen Relaxoren (Dipole) haben also unterschiedliche Relaxationsfrequenzen  $\nu$ . Unter der Annahme, dass die Relaxationsprozesse in disjunkten Frequenzintervallen  $d\nu$  unabhängige und parallel ablaufende Relaxationen sind, können wir ein Schema von Integraltransformationen [14, 20] heranziehen, um die entsprechenden System- bzw. Materialeigenschaften im Zeit-, Frequenz- und Verteilungsbereich zu berechnen.

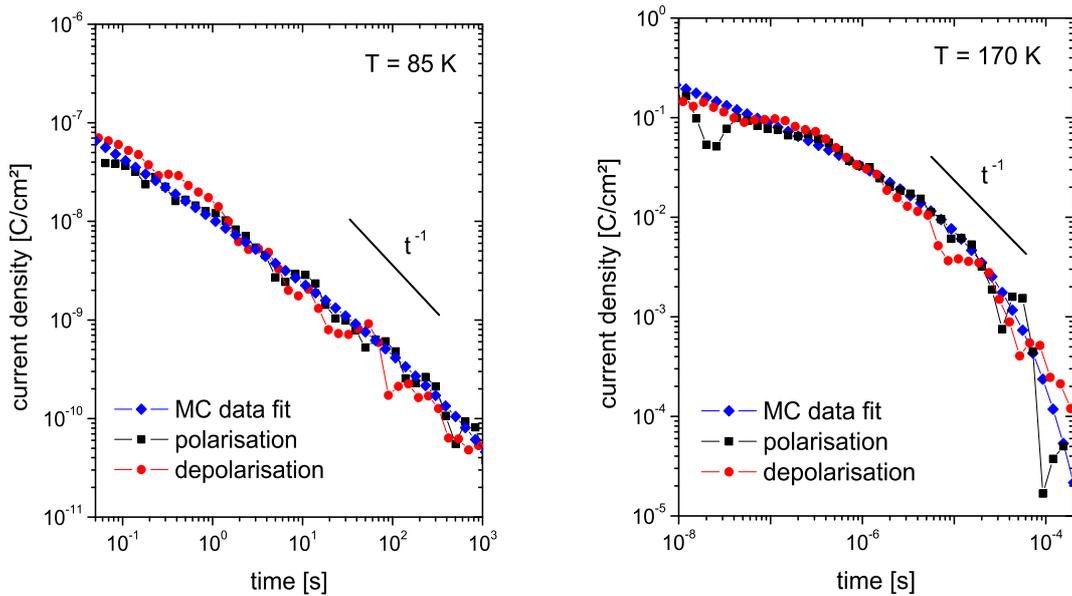


**Abb. 7.10:** Der Dielektrische Zirkel nach [14]. Zeit-, Frequenz- und Verteilungsbereich stehen bei LTI-Systemen über Integraltransformationen gegenseitig in Beziehung.

Abb. 7.10 zeigt, dass für LTI-Systeme die Darstellungen im Zeit-, Frequenz- und Verteilungsbereich gleichwertige Beschreibungen sind und über grundlegende Integraltransformationen gegenseitig in Beziehung stehen [14]. Wir bezeichnen die zyklische Struktur in Abb. 7.10, die die einzelnen Bereiche untereinander verbindet, als Dielektrischen Zirkel. Eine detaillierte Beschreibung aller Integraltransformationen des Dielektrischen Zirkels einschließlich näherer Einzelheiten zur numerischen Implementierung findet man in [14]. Alle Transformationen sind für eine diskrete Darstellung implementiert und werden auf diskrete Daten angewendet. Aus den diskreten Daten  $(\nu_k, F_k)$  einer Verteilungsdichtefunktion  $F(\nu)$  können so z. B. die diskreten Werte  $(t_i, j_i)$  der entsprechenden Stromdichte  $j(t)$  berechnet werden.

Durch Anwendung der Hilbert-Transformation auf die normalisierte Verteilungsdichte  $f(\nu)$  erhält man die frequenzabhängige Suszeptibilität  $\underline{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)$ . Eine nachfolgende inverse Fourier-Transformation liefert die Relaxationsstromdichte  $j(t)$ . Somit ist die Kenntnis von  $f(\nu)$ ,  $\chi'(\omega)$ ,  $\chi''(\omega)$  oder  $j(t)$  ausreichend, um alle Relaxationsprozesse zu beschreiben [14].

Monte Carlo Simulationen für die Polarisations- bzw. Depolarisationsstromdichte nach An- bzw. Abschalten eines externen Feldes der Größe  $E_a = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  sind in Abb. 7.11 für die beiden Temperaturen  $T = 85 \text{ K}$  und  $T = 170 \text{ K}$  dargestellt. Die Dipolzahl beträgt  $N = 800$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 40 \text{ \AA}$ .



**Abb. 7.11:** Doppellogarithmische Darstellung der Stromdichten für  $T = 85 \text{ K}$  und  $T = 170 \text{ K}$  mit den jeweiligen Fitkurven nach Gl. (7.2).

Wie in Abschnitt 7.1 ausführlich untersucht, findet man ein ausgeprägtes Kohlrauschverhalten. Polarisations- und Depolarisationsstromdichte weisen bei unterschiedlichem Vorzeichen eine ähnliche Zeitabhängigkeit auf. Abbildung 7.11 zeigt die gemittelten Stromdichten  $\langle j(t) \rangle$  zu logarithmisch äquidistanten Zeiten. Die  $\langle j(t) \rangle$ -Werte erhält man aus der Zeitableitung der hier aus 25 Einzelsimulationen gemittelten Polarisations- und Depolarisationstransi-

enten (Abb. 7.11, Quadrate und Kreise), die durch eine glatte Funktion nach Gl. (7.2) gefittet werden können. Man erkennt, dass der Kurvenfit (Abb. 7.11, Rauten) nach Gl. (7.2) das System sehr gut beschreibt.

Die Parameter der Fitkurven sind für  $T = 85 \text{ K}$  nach Abb. 7.11  $P_0 = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ ,  $\tau_{sys} = 180 \text{ s}$  und  $\kappa = 0.4$ , wohingegen sich für  $T = 170 \text{ K}$  die Werte  $P_0 = 2.9 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ ,  $\tau_{sys} = 10^{-5} \text{ s}$  und  $\kappa = 0.6$  ergeben [52].

Die Stromdichten nach Abb. 7.11 können sowohl von einem zeitvarianten, als auch von einem zeitinvarianten System resultieren. Im letzteren Fall liegt eine statische Verteilung von Relaxationszeiten vor, d. h. die Zahl der einzelnen Relaxationsprozesse pro Frequenzintervall ändert sich während des gesamten Vorganges nicht. LTI-Eigenschaften eines Systems können direkt durch Simulation von  $\underline{\chi}(\omega)$  überprüft werden. Für LTI-Systeme sind Realteil  $\chi'(\omega)$  und Imaginärteil  $\chi''(\omega)$  der komplexen Suszeptibilität  $\underline{\chi}(\omega)$  nicht unabhängig voneinander. Die Gleichungen, die Real- und Imaginärteil von  $\underline{\chi}(\omega)$  in Beziehung setzen, heißen Kramers-Kronig Relationen [5].

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi''(m) m}{m^2 - \omega^2} dm \quad (7.5)$$

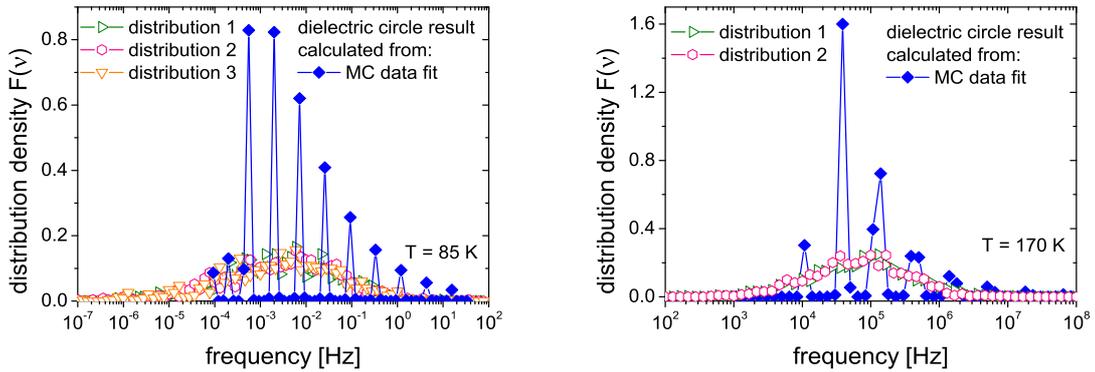
$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi'(m)}{m^2 - \omega^2} dm \quad (7.6)$$

Wenn wir nun  $\underline{\chi}(\omega)$  simulieren und die Kramers-Kronig Beziehung (7.6) auf  $\chi'(\omega)$  anwenden, können wir Folgendes feststellen: Weicht nach Anwendung der Kramers-Kronig Beziehung (7.6) auf  $\chi'(\omega)$  das Resultat vom simulierten Imaginärteil  $\chi''(\omega)$  ab, so kann es sich bei dem vorliegenden System nicht um ein LTI-System handeln.

Mit dem vorliegenden Monte Carlo Programm ist es allerdings nicht möglich, die Suszeptibilität  $\underline{\chi}(\omega)$  direkt zu berechnen. Auch ist es nicht möglich,  $\chi'(\omega)$  und  $\chi''(\omega)$  mit den Transformationen des Dielektrischen Zirkels nach Abb. 7.10 aus den in Abb. 7.11 dargestellten Stromdichten zu ermitteln und anschließend die Kramers-Kronig Relationen 7.5 bzw. 7.6 darauf anzuwenden. Das Ergebnis würde in diesem Fall immer Linearität und Zeitinvarianz suggerieren: Durch Anwendung der Fouriertransformation auf eine beliebige Stromdichte  $j_1(t)$  erhält man die komplexe Suszeptibilität  $\underline{\chi}_1(\omega)$  eines bestimmten LTI-Systems. Hierbei handelt es sich um das LTI-System, dessen Stromdichte identisch mit  $j_1(t)$  ist. Bei dieser Transformation wird nämlich das System bestimmt, dessen statische Relaxationszeitverteilung gemäß dem Dielektrischen Zirkel über Gl. (7.8) die Stromdichte  $j_1(t)$  hervorruft. Der einfache Ansatz über die Kramers-Kronig Relationen 7.5 bzw. 7.6 zur Überprüfung eines Systems auf LTI-Eigenschaften ist somit im vorliegenden Fall nicht anwendbar.

Der Aspekt der Zeitinvarianz muss in unserem Fall über den Vergleich der Relaxationszeitverteilung, die aus den Simulationen in Abb. 7.11 resultiert, mit der Verteilung, die nach Relaxation des entsprechenden Systems bei  $E_a = 0$  vorliegt, erfolgen.

In Abb. 7.12 sind die aus den Wechselwirkungen resultierenden Verteilungen des equilibrierten Systems bei  $E_a = 0$  („distribution1“, „distribution2“, „distribution3“) für die jeweilige Temperatur dargestellt. Es handelt sich dabei um verschiedene Einzelsimulationen. Diese Verteilungen des equilibrierten Systems sind hier jeweils lediglich zum Vergleich dargestellt und zeigen, dass sich das System abgesehen von thermischem Rauschen, im Gleichgewicht befindet. Die Verteilungen sind also stationär.



**Abb. 7.12:** Gewichtete Verteilungsdichten für  $T = 85\text{ K}$  und  $T = 170\text{ K}$ . Offene Symbole: relaxiertes System bei  $E_a = 0$ . Rauten: aus der bei  $E_a = 0.75 \cdot 10^6\text{ V/cm}$  simulierten Stromdichte  $j(t)$  berechnete Verteilungsfunktion nach Gl. (7.7)

Unter der Annahme, dass das Dipolsystem global zeitinvariant ist, können wir den Dielektrischen Zirkel nach Abb. 7.10 heranziehen, um die den simulierten Stromdichten in Abb. 7.11 entsprechenden mit der Frequenz  $\nu$  gewichteten Verteilungsdichtefunktionen  $F(\nu)$  zu berechnen.

Im Falle eines LTI-Systems kann  $F(\nu)$  aus der zugehörigen Stromdichte  $j(t)$  über die folgende inverse Laplace-Transformation berechnet werden:

$$F(\nu) = \nu \cdot f(\nu) = \frac{1}{P_0} \cdot \mathcal{L}^{-1}\{j(t)\} \quad (7.7)$$

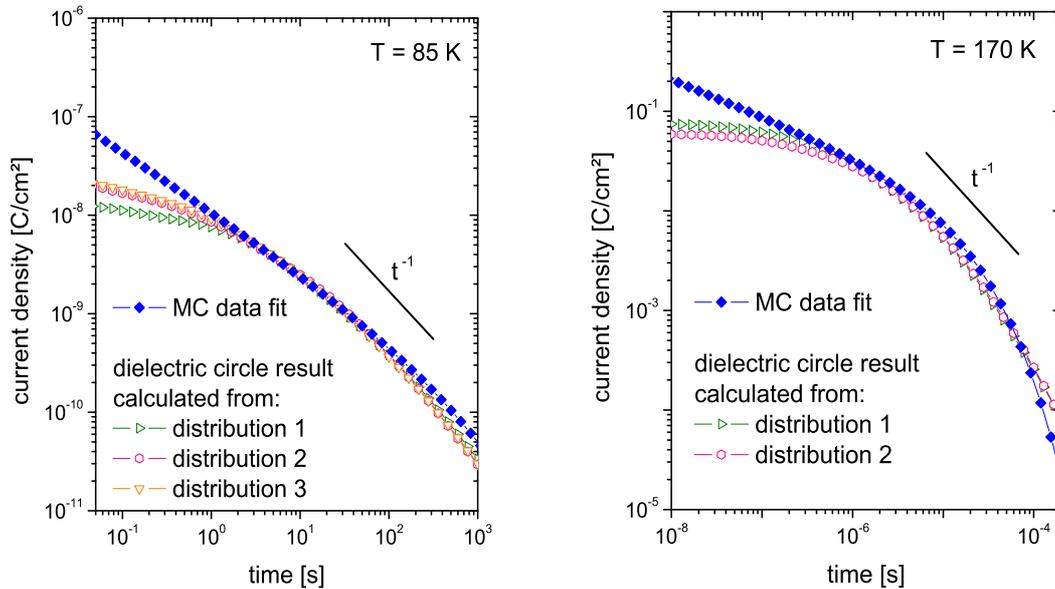
Hierbei ist  $P_0$  die statische Polarisierung, die sich nach einem Sprung der äußeren Feldstärke einstellt,  $\nu$  ist die Frequenz und  $f(\nu)$  ist die Verteilungsdichte.

In Abb. 7.12 sind ferner die Funktionen  $F(\nu)$  dargestellt, die nach Gl. (7.7) aus den in Abb. 7.11 gefitteten Stromdichten berechnet wurden. Bei  $T = 85\text{ K}$  liegen die Relaxationsfrequenzen im Intervall  $10^{-7}\text{ Hz} \leq \nu \leq 10^2\text{ Hz}$ , wohingegen bei höherer Temperatur  $T = 170\text{ K}$  die höheren Frequenzen  $10^2\text{ Hz} \leq \nu \leq 10^8\text{ Hz}$  auftreten.

Bei der Anwendung der Integraltransformationen des Dielektrischen Zirkels wurde angenommen, dass es sich bei dem vorliegenden System um ein LTI-System handelt. Der Wert des externen Feldes  $E_a = 0.75 \cdot 10^6\text{ V/cm}$  ist sehr klein und liegt im  $P(E_a)$ -Diagramm im Kleinsignalbereich, d. h. es gilt die lineare Kleinsignalnäherung [51]. Somit ist die Linearität des Systems gewährleistet und wir betrachten nun noch die Zeitinvarianz.

Nachdem das System für  $E_a = 0$  seinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, stellen sich nach Abb. 7.12 die charakteristischen Relaxationszeitverteilungen bzw. die charakteristischen gewichteten Verteilungsdichten der Relaxationsfrequenzen  $F(\nu)$  ein. Die zugehörige Polarisationsstromdichte  $j(t)$  kann über die folgende Laplacetransformation aus der jeweiligen Verteilung  $F(\nu)$  analog zu Gl. (7.7) berechnet werden.

$$j(t) = P_0 \cdot \mathcal{L}\{F(\nu)\} \quad (7.8)$$



**Abb. 7.13:** Stromdichte für  $T = 85 \text{ K}$  und  $T = 170 \text{ K}$  im doppellogarithmischen Maßstab. Vergleich zwischen der direkt simulierten Stromdichte (Rauten) und der über den Dielektrischen Zirkel berechneten Stromdichte.

In Abb. 7.13 sind die simulierte Stromdichte der Monte Carlo Berechnung (Abb. 7.13, Rauten) und die aus der gewichteten Verteilungsdichte  $F(\nu)$  des relaxierten Systems mit Gl. (7.8) über den Dielektrischen Zirkel berechnete Stromdichte (Abb. 7.13, offene Symbole) zusammen dargestellt.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Berechnungen weichen für beide Temperaturen voneinander ab. Aufgrund dieser Abweichung zwischen der Laplace-transformierten gewichteten Verteilungsdichte  $F(\nu)$  und der Monte Carlo Simulation von  $j(t)$  kann es sich bei dem vorliegenden System nicht um ein LTI-System handeln.

Das Ergebnis zeigt, dass die elektrostatische Dipol-Dipol Wechselwirkung maßgeblich für ein zeitvarianten Systemverhalten verantwortlich ist. Bei LTI-Systemen wäre die Laplace-transformierte Verteilungsdichte des relaxierten Systems (Abb. 7.13, offene Symbole) identisch mit der gefitteten Monte Carlo Simulation von  $j(t)$  (Abb. 7.13, Rauten). Der Grund für die Abweichungen in Abb. 7.13 ist die Dipol-Dipol Wechselwirkung. Für kurze Zeiten ergibt sich eine deutlich erkennbare Abweichung zwischen Monte Carlo Simulation und der Berechnung über den Dielektrischen Zirkel. Anscheinend hat die Dipol-Dipol Wechselwirkung gerade bei kurzen Zeiten einen erheblichen Einfluss.

#### 7.4.2 Feldumkehrexperiment

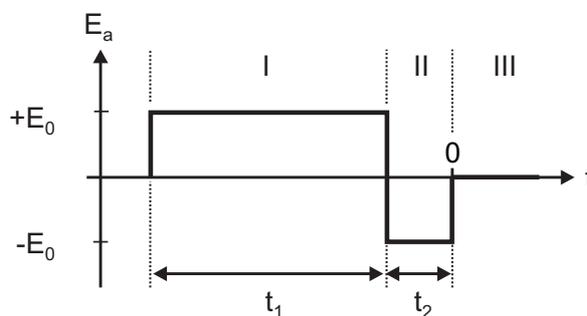
Mit dem Feldumkehrexperiment, das erstmals von Guo et al. [21] vorgestellt wurde, kann untersucht werden, ob eine statische Verteilung von unabhängigen Relaxationszeiten bei linearer Superposition das Kohlrauschverhalten hervorruft. Liegt eine statische Verteilung von unabhängigen Relaxationszeiten vor, so handelt es sich um ein lineares und zeitinvariantes

(linear and time-invariant, LTI) System.

Eine weitere Vorhersage hierbei war, dass aufgrund gegenläufiger Dipolrelaxationen unterschiedlicher Raten das Phänomen der Nachpolarisation (after-field polarisation) auftreten kann. In diesem Fall steigt die Polarisation ohne äußeres Feld bis auf ein lokales Maximum an und fällt anschließend auf den Wert Null ab. Der Polarisationsstrom ändert dementsprechend sein Vorzeichen.

Wird nun das Dipolsystem über eine statische Verteilung unabhängiger Relaxationszeiten beschrieben, so ist das Resultat des Feldumkehrexperimentes identisch mit der Überlagerung dreier entsprechend aufeinanderfolgender Sprungantworten. Andernfalls muss sich ein Unterschied zwischen diesen beiden Experimenten ergeben, wobei es sich in diesem Fall nicht mehr um ein LTI-System handelt.

Beim Feldumkehrexperiment wird die in Abb. 7.14 dargestellte elektrische Feldstärke an das Dipolsystem angelegt.

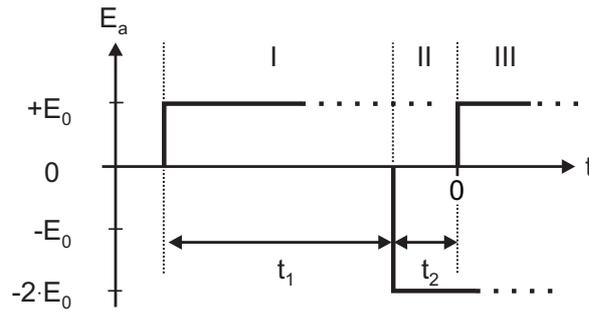


**Abb. 7.14:** Das Feldumkehrexperiment: Zeitlicher Verlauf der angelegten Feldstärke. Der Zeitnullpunkt ist der Beginn von Bereich III.

Zuerst liegt für eine lange Zeitspanne  $t_1$  das positive Feld  $+E_0$  an dem System an. Unter der Annahme einer Verteilung von Relaxationszeiten richten sich in diesem Bereich I sowohl Dipole mit kurzen als auch langen Relaxationszeiten in Feldrichtung aus. Anschließend wird das Feld nun für eine kurze Zeit  $t_2$  auf den negativen Wert  $-E_0$  sprunghaft umgekehrt. In diesem kurzen Zeitbereich II können sich lediglich die Dipole mit kurzen Relaxationszeiten in negative Feldrichtung umkehren. Der Zeitnullpunkt  $t = 0$  für die Nachpolarisation fällt mit dem Abschalten des äußeren Feldes zu Beginn des Bereiches III zusammen. Die zuvor in negative Feldrichtung orientierten Dipole mit kurzen Relaxationszeiten beginnen zuerst den Relaxationsvorgang hin zum Gleichgewichtszustand, wobei die zuvor in positive Feldrichtung orientierten Dipole mit langen Relaxationszeiten unmittelbar folgen. Im Bereich III führt nun die Superposition dieser beiden Prozesse aus schnellen und langsamen Dipolen zuerst zu einem Anstieg der Gesamtpolarisation  $P_{FRE}(t)$  des Systems, die anschließend auf den Wert Null abfällt.

Das Phänomen der Nachpolarisation wird in [21] lediglich in der Theorie beschrieben, praktische Belege hierfür durch Realexperimente findet man u. a. in [1, 41, 54].

Den Feldstärkeverlauf in 7.14 kann man nun aus der Überlagerung dreier entsprechend zeitverschobener Sprungfunktionen gemäß Abb. 7.15 konstruieren.



**Abb. 7.15:** Lineare Superposition dreier zeitverschobener Sprungfunktionen. Bei LTI-Systemen ist hier die Antwort des Systems identisch mit der Systemantwort beim Feldumkehrexperiment nach Abb. 7.14. Der Zeitnullpunkt ist der Beginn von Bereich III.

Den entsprechenden Verlauf der Polarisation  $P_{LS}(t)$  erhält man somit formal aus der Überlagerung der zu Abb. 7.15 zugehörigen Sprungantworten. Zuerst muss also für das Dipol-system die Sprungantwort  $P(t)$  nach Anlegen eines äußeren Feldes  $E_a = E_0$  bestimmt werden. Die gesamte Polarisation für das Experiment nach Abb. 7.15 ergibt sich anschließend zu

$$P_{LS}(t) = P(t + (t_1 + t_2)) - 2 \cdot P(t + t_1) + P(t) \quad (7.9)$$

Der Zeitnullpunkt  $t = 0$  ist hier wie in Abb. 7.15 dargestellt der Beginn von Bereich III.

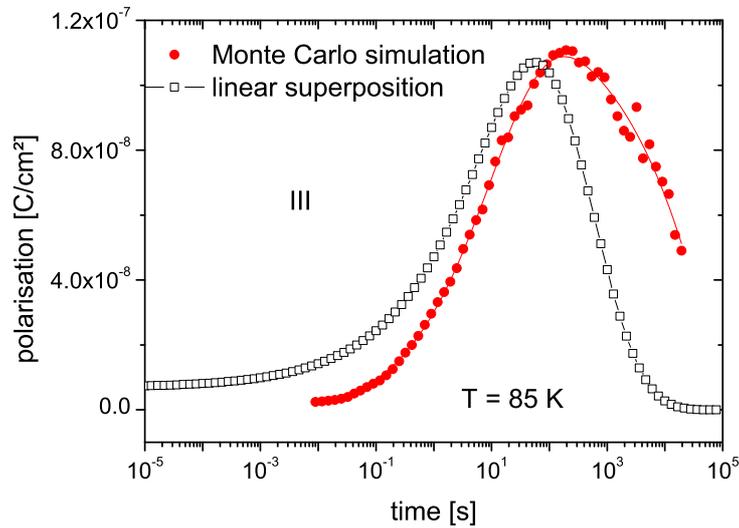
Im Folgenden werden nun die Ergebnisse beider Simulationen zusammengefasst und miteinander verglichen. Der Elektrodenabstand beträgt hierbei  $40 \text{ \AA}$ , was einer Dipolzahl  $N = 800$  entspricht. Das elektrische Feld ist  $E_0 = 0.75 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ . Abb. 7.16 zeigt die transiente Polarisation  $P_{FRE}(t)$  bzw.  $P_{LS}(t)$  im Bereich III bei  $T = 85 \text{ K}$ . Beide Polarisationskurven weisen das oben beschriebene charakteristische lokale Maximum auf.

Die ausgefüllten Kreise stellen das Ergebnis des Feldumkehrexperimentes nach Abb. 7.14 dar. Die entsprechende Kurve durch diese Punkte ist der auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierende Datenfit. Dieser wird letztendlich zur Berechnung der Stromdichte benötigt, die sich aus der Zeitableitung der Polarisation ergibt. Die offenen Quadrate kennzeichnen das Ergebnis der Überlagerung dreier zeitverschobener Sprungantworten gemäß Abb. 7.15. Die Sprungantwort der Polarisation wird hierbei durch eine gedehnte Exponentialfunktion gemäß Gl. (7.1) beschrieben mit  $P_0 = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ ,  $\tau_{sys} = 180 \text{ s}$  und  $\kappa = 0.4$  [52]. Man erkennt in Abb. 7.16, dass die Polarisation von ihrem Wert zu Beginn des Bereichs III bis zu einem ausgeprägten Maximalwert ansteigt und letztendlich auf den Gleichgewichtswert Null abfällt. Zum Polarisieren des Dielektrikums muss man die lange Zeit  $t_1 = 20.000 \text{ s}$  warten. Der schmale Bereich II dauert lediglich die kurze Zeitdauer  $t_2 = 65 \text{ s}$ . Zufälligerweise wurde die Zeit  $t_2$  hier gerade so gewählt, dass die Polarisation am Ende von Bereich III nahezu den Wert Null erreicht hat. Die wesentliche Schlussfolgerung aus Abb. 7.16 ist jedoch, dass die Experimente nach Abb. 7.14 und Abb. 7.15 unterschiedliche Resultate liefern.

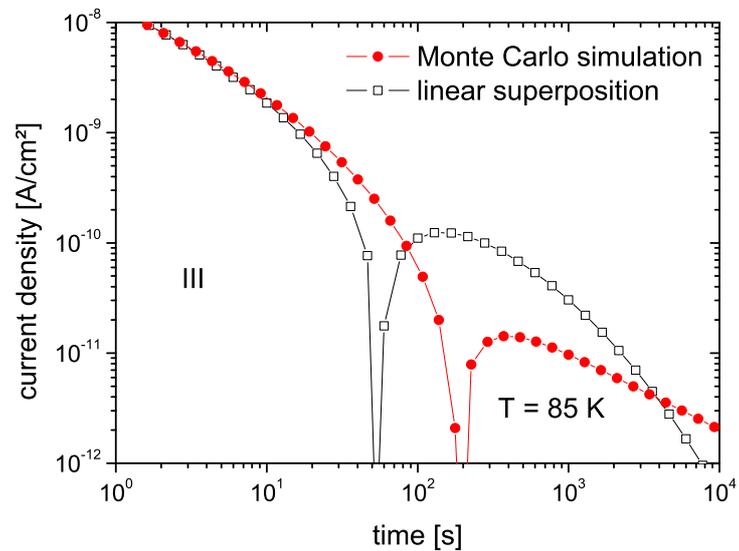
Da für die elektrische Charakterisierung des Dielektrikums in der Praxis eine Strommessung erfolgt, sind in Abb. 7.17 für den Bereich III die Ableitungen  $j_{FRE}(t)$  und  $j_{LS}(t)$  der entsprechenden Polarisationskurven  $P_{FRE}(t)$  und  $P_{LS}(t)$  aus Abb. 7.16 dargestellt.

Aufgrund der doppellogarithmischen Darstellung sind in Abb. 7.17 die Beträge der Stromdichten aufgetragen. Der Stromnulldurchgang entspricht hierbei dem lokalen Maximum der

Polarisation in Abb. 7.16 [1]. Analog dazu erfolgt der Stromnulldurchgang beim Feldumkehr-  
experiment im Vergleich zur Überlagerung der Sprungantworten zu einem späteren Zeitpunkt.

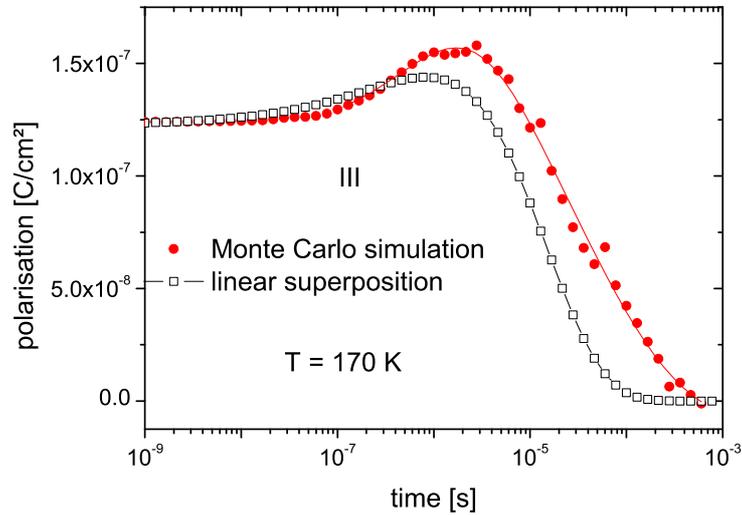


**Abb. 7.16:** Transiente Polarisation mit lokalem Maximum nach Abschalten des  
angelegten Feldes im Bereich III. Die Temperatur beträgt 85 K. Die  
gewählten Zeiten sind  $t_1 = 20.000\text{ s}$  und  $t_2 = 65\text{ s}$ . Es wurden jeweils  
20 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

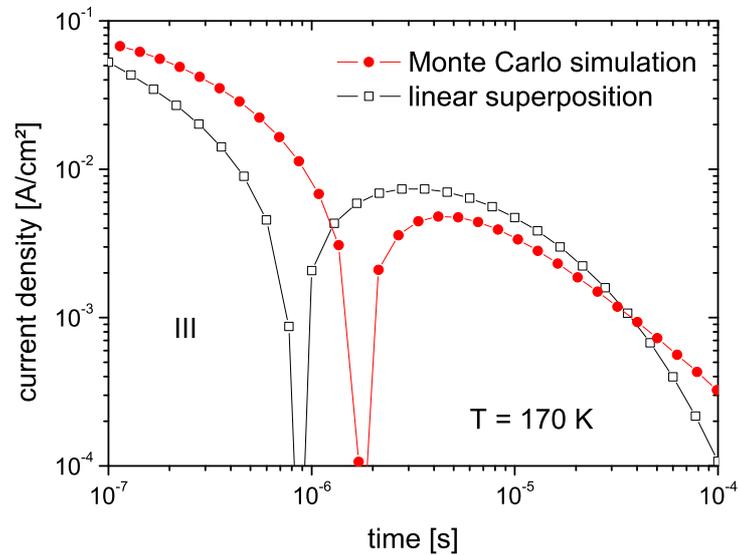


**Abb. 7.17:** Betrag der zu Abb. 7.16 zugehörigen transienten Stromdichten im  
Bereich III. Es tritt beim Strom ein Vorzeichenwechsel auf.

Die folgenden Abbildungen 7.18 und 7.19 zeigen die Ergebnisse der beiden Experimente bei der höheren Temperatur  $T = 170\text{ K}$ .



**Abb. 7.18:** Transiente Polarisation mit lokalem Maximum nach Abschalten des angelegten Feldes im Bereich III. Die Temperatur beträgt  $170\text{ K}$ . Die gewählten Zeiten sind  $t_1 = 0.001\text{ s}$  und  $t_2 = 0.000002\text{ s}$ . Es wurden jeweils 20 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.



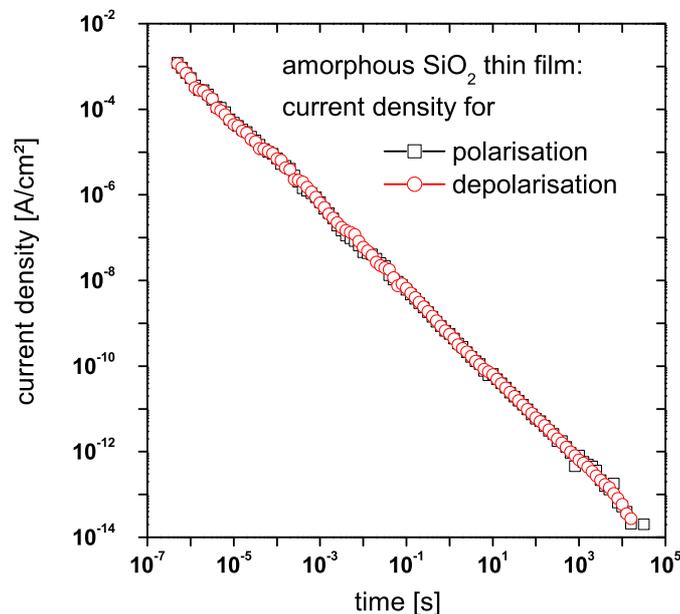
**Abb. 7.19:** Betrag der zu Abb. 7.18 zugehörigen transienten Stromdichten im Bereich III. Es tritt beim Strom ein Vorzeichenwechsel auf.

Bei höheren Temperaturen laufen die Relaxationsprozesse gemäß der Boltzmannstatistik sehr viel schneller ab. Somit müssen die Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  entsprechend kleiner gewählt werden. Zum Polarisieren des Dielektrikums wurde eine Zeitspanne  $t_1 = 0.001\text{ s}$  gewählt, wobei für den Bereich II die Zeit  $t_2 = 0.000002\text{ s}$  abgewartet wird. Im Gegensatz zu Abb. 7.16 ist hier der Wert der Polarisierung am Ende des Bereichs II vom Nulldurchgang noch sichtlich entfernt. Die entsprechenden Stromdichten für  $T = 170\text{ K}$  sind in Abb. 7.19 dargestellt.

Die Simulationen der Abbildungen 7.16-7.19 belegen das von Guo [21] vorausgesagte Phänomen der Nachpolarisation. Der Stromnulldurchgang beim Feldumkehrexperiment erfolgt immer zu späteren Zeiten. Die elektrostatische Wechselwirkung wirkt retardierend auf die transienten Relaxationsprozesse ein. Die Resultate der beiden Experimente nach Abb. 7.14 und Abb. 7.15 weichen also unabhängig von der Temperatur grundsätzlich voneinander ab. Die Annahme einer statischen Verteilung unabhängiger Relaxationszeiten ist hier somit nicht zutreffend. Die Systeme bestehend aus statistisch verteilten permanenten Dipolen sind aufgrund der Wechselwirkung untereinander global zeitvariant.

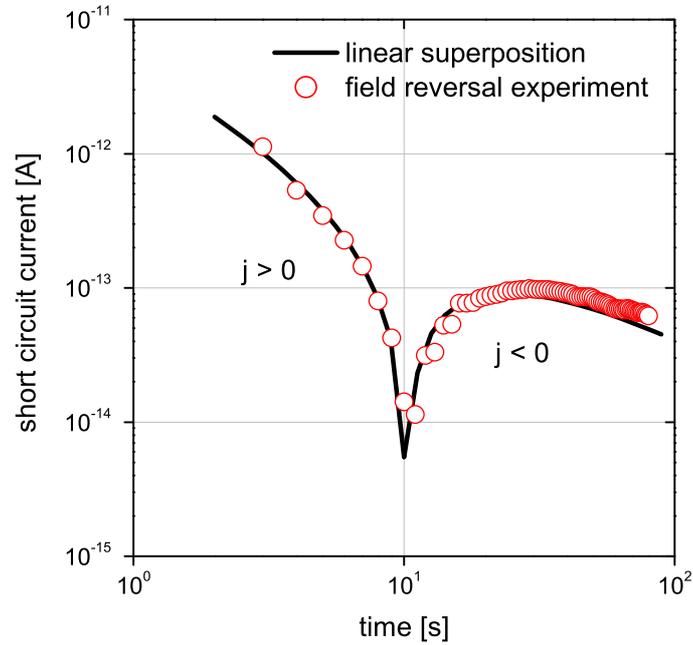
Mit dem Feldumkehrexperiment ist also eine experimentelle Unterscheidbarkeit zwischen statischen und dynamischen Relaxationszeitverteilungen möglich.

Abschließend wird das Feldumkehrexperiment noch durch Messungen an dünnen, amorphen  $\text{SiO}_2$ -Filmen [54] und Messungen an  $P(VDF/TrFE)$  belegt. Die dünnen  $\text{SiO}_2$ -Filme der Dicke  $1000\text{ \AA}$  wurden auf einem n-dotierten Siliziumsubstrat in einem trockenen Oxidationsprozess aufgewachsen und als *metal-oxide-semiconductor*-Struktur mit Pd-Elektroden präpariert [25]. Bei dem  $P(VDF/TrFE)$ -Copolymer handelt es sich um eine *metal-insulator-metal*-Struktur, wobei es sich bei dem Metall um Al-Elektroden handelt. Das Copolymer wurde nach der Langmuir-Blodgett-Technik mit einer Dicke von  $86\text{ nm}$  hergestellt [39].

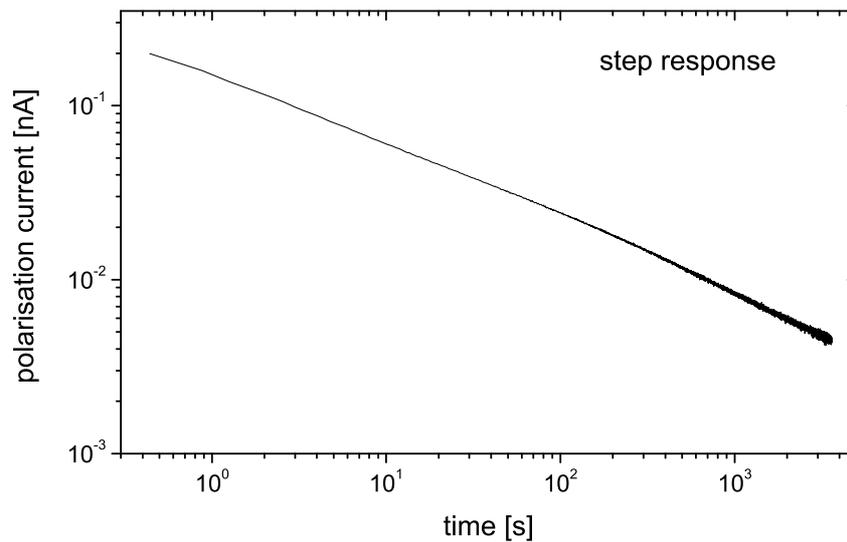


**Abb. 7.20:** Polarisations- und Depolarisationsstrom für amorphes  $\text{SiO}_2$  nach [25, 54]. Die Polarisation erfolgte bei  $E_a = 0.7 \cdot 10^6\text{ V/cm}$ .

Abb. 7.20 zeigt für dünne, amorphe  $SiO_2$ -Filme das Kohlrauschverhalten für Polarisations- und Depolarisationsstrom. Der Verlauf der Stromdichte im Bereich III ist in Abb. 7.21 wiedergegeben.

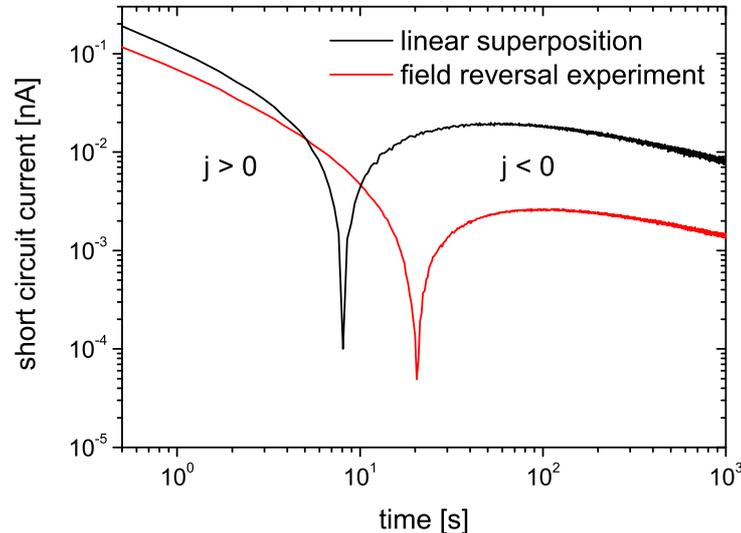


**Abb. 7.21:** Betrag des Stromes im Bereich III für amorphes  $SiO_2$  nach [25, 54]. Die Zeitintervalle sind  $t_1 = 1000\text{ s}$  und  $t_2 = 10\text{ s}$ .



**Abb. 7.22:** Polarisationsstrom für  $P(VDF/TrFE)$  bei der Spannung  $U = 5\text{ V}$ .

Abb. 7.22 zeigt die Polarisationstransiente für  $P(VDF/TrFE)$  bei einer angelegten Spannung von  $U = 5 V$ . Die Sättigungspolarisation würde hier bei etwa  $20 V$  auftreten. In Abb. 7.23 ist für den Bereich III der zeitlich retardierte Stromnulldurchgang deutlich zu erkennen.



**Abb. 7.23:** Betrag des Stromes im Bereich III für  $P(VDF/TrFE)$ . Die Zeitintervalle sind  $t_1 = 3600 s$  und  $t_2 = 36 s$ . Die angelegte Spannung betrug  $\pm 5 V$ .

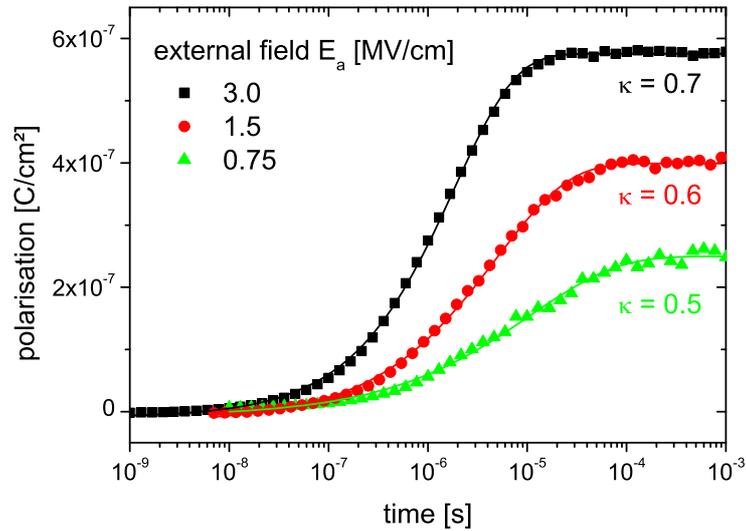
Beide Messungen zeigen, wie auch von den Simulationen vorhergesagt, das Phänomen der Nachpolarisation.

Im Gegensatz zu den Simulationen weisen die Messungen an den  $SiO_2$ -Filmen eine gute Übereinstimmung zwischen dem Feldumkehrexperiment nach Abb. 7.14 und der Überlagerung dreier zeitverschobener Sprungantworten nach Abb. 7.15 auf. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass hier die Wechselwirkung gering ist und eine Überlagerung unabhängiger Polarisationsprozesse vorliegt.

Die Messungen an  $P(VDF/TrFE)$  zeigen deutlich einen Unterschied zwischen Feldumkehrexperiment und der Überlagerung dreier zeitverschobener Sprungantworten. Der gemessene Strom weist einen Nulldurchgang bei größeren Zeiten auf und rührt somit nicht von einer statischen Relaxationszeitverteilung her. Es muss angenommen werden, dass die elektrostatische Wechselwirkung einen erheblichen Einfluss auf den Polarisationsvorgang hat und nach Abschnitt 7.1 zu dem retardierenden Effekt führt.

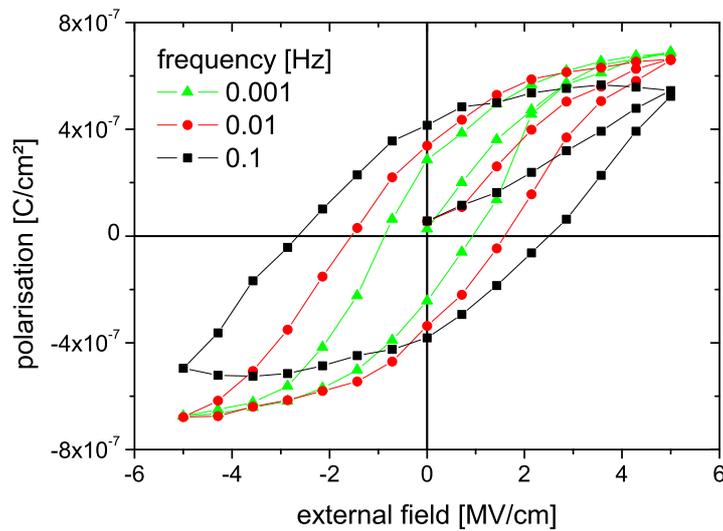
## 7.5 Hochfeld und Hysterese

In Abb. 7.24 sind Schaltkurven der Polarisation für verschiedene Werte des externen Feldes dargestellt. Die einzelnen Datenpunkte wurden aus 25 einzelnen Monte Carlo Simulationen gemittelt und anschließend mit einer gedehnten Exponentialfunktion nach Gl. (7.1) gefittet. Wie in Abschnitt 7.1 erwähnt findet man, dass die Schaltzeiten für größere  $E_a$ -Werte kleiner werden und die  $\kappa$ -Werte ansteigen.



**Abb. 7.24:** Polarisation nach Anschalten eines äußeren Feldes unterschiedlicher Stärke. Die Temperatur beträgt  $170\text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 30\text{ \AA}$ . Es wurden jeweils 25 einzelne  $P(t)$ -Simulationen gemittelt.

In Abb. 7.25 wurden zusätzlich für verschiedene Periodendauern bzw. Frequenzen Hystereseeffekte simuliert. Man erkennt jedoch direkt, dass die Hysteresen instabil sind und in sich zusammenfallen. Im folgenden Kapitel 8 wird nun näher auf ferroelektrische Materialeigenschaften eingegangen.



**Abb. 7.25:** Hysteresesimulationen bei Variation der Frequenz.

# Kapitel 8

## Ferroelektrika: *order-disorder type*

Je nach Parameterwahl können mit einem mikroskopischen Modell, das sowohl permanente als auch induzierte Dipole enthält, ferroelektrische oder paraelektrische Materialeigenschaften simuliert werden [15]. Da die Zeitkonstanten, wie in Kapitel 1 erwähnt, für induzierte Dipole um mindestens 4 Dekaden kleiner sind als für die permanenten Dipole (i. d. R. sogar wesentlich mehr als 4 Dekaden), wird für diese wie bei den rein induzierten Systemen in Kapitel 6 keine Zeitabhängigkeit betrachtet. Die Dipolmomente stellen sich somit bei den induzierten Dipolen instantan ein.

Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Arten von Ferroelektrika, die im Englischen mit *displacive type* bzw. *order-disorder type* bezeichnet werden. Bei Letzteren sind permanente Dipole vorhanden, welche sich durch elektrostatische Wechselwirkung und je nach Temperatur ordnen bzw. unordnen können. Solche Systeme werden auch als *orientational ferroelectrics* bezeichnet und im Folgenden näher untersucht. In den Kapiteln 9 und 10 wird anschließend auf die sog. *displacive type ferroelectrics* näher eingegangen.

### 8.1 Ferroelektrische Materialeigenschaften

Ferroelektrizität kann sowohl in organischen (z. B. *PVDF*) als auch anorganischen Materialien (z. B. *BaTiO<sub>3</sub>*) auftreten. Eine typische ferroelektrische Eigenschaft ist das Auftreten einer Polarisationshysterese mit Neukurve in einem externen elektrischen Feld  $\vec{E}_a$ .

Charakteristische Werte einer Hysterese sind die *Sättigungspolarisation*  $P_{sat}$ , die *remanente Polarisation*  $P_{rem}$  und die *Koerzitivfeldstärke*  $E_C$ .

Es ist auch möglich, dass sich ohne Anlegen eines äußeren Feldes durch Selbstorganisation bereits eine Polarisation ausbildet. In diesem Fall spricht man von der *spontanen Polarisation*  $P_s$ . Diese kann z. B. durch eine starke Dipol-Dipol Wechselwirkung entstehen.

Das Auftreten einer ferroelektrischen Hysterese beschreibt einen stark nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Polarisation im Material und dem externen Feld  $E_a$ . Durch das Auftreten einer remanenten Polarisation kann die Polarisation zwischen den beiden stabilen Zuständen  $\pm P_{rem}$  umgeschaltet werden. Somit eignen sich ferroelektrische Materialien als Speicherelemente, wobei  $+P_{rem}$  den logischen Wert 1 und  $-P_{rem}$  den logischen Wert 0 darstellt.

Bei einer für das jeweilige Material charakteristischen kritischen Temperatur  $T_C$ , dem sog. ferroelektrischen Curiepunkt, tritt ein ferroelektrisch-paraelektrisch Phasenübergang auf.

Unterhalb von  $T_C$  verhält sich das Material ferroelektrisch und die Suszeptibilität nimmt mit steigender Temperatur zu. In der Nähe des Phasenübergangs treten hier hohe Werte der Suszeptibilität auf. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  in der paraelektrischen Phase gehorcht typischerweise dem experimentell gefundenen Curie-Weiss Gesetz, d. h. mit steigender Temperatur nimmt die Suszeptibilität stark ab:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (8.1)$$

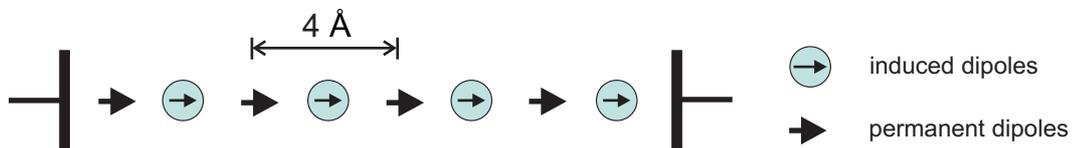
Die Variable  $C$  wird als paraelektrische Curie-Konstante bezeichnet und hat die Dimension einer Temperatur. Die Temperatur  $\Theta$  ist ein theoretischer Wert nahe am Curiepunkt  $T_C$ , weicht jedoch im Allgemeinen davon ab [62].

Weitere Eigenschaften, die allen Ferroelektrika gemein sind, stellen die Piezo- und Pyroelektrizität dar. Somit ergeben sich auch technische Anwendungen als piezoelektrische Transducer und Infrarotsensoren.

In Analogie zum Ferromagnetismus kommt es auch bei den Ferroelektrika aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zur Domänenbildung.

## 8.2 Permanente und induzierte Dipole in alternierender Anordnung

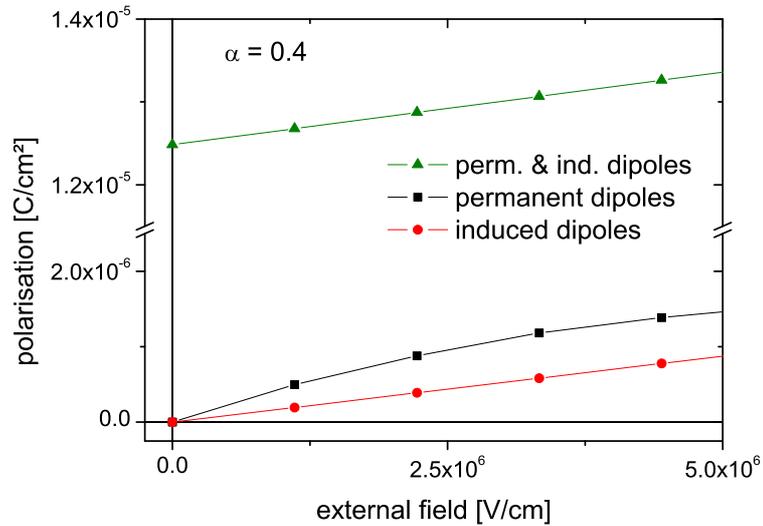
Es werden Dipolketten aus abwechselnd permanenten und induzierten Dipolen nach Abb. 8.1 simuliert. Die Ladung beträgt für die permanenten Dipole  $q = \pm 2e$  und die Dipollänge  $\ell$  ist  $0.04 \text{ \AA}$ . Die Polarisierbarkeit der induzierten Dipole beträgt  $\alpha = 0.4 e\text{\AA}^2/V$ . Die Ketten bestehen aus 100 permanenten und 100 induzierten Dipolen.



**Abb. 8.1:** Schematische Darstellung der Dipolkette zwischen leitenden Elektroden. Die Dipolzahlen sind  $N_{perm} = N_{ind} = 100$ .

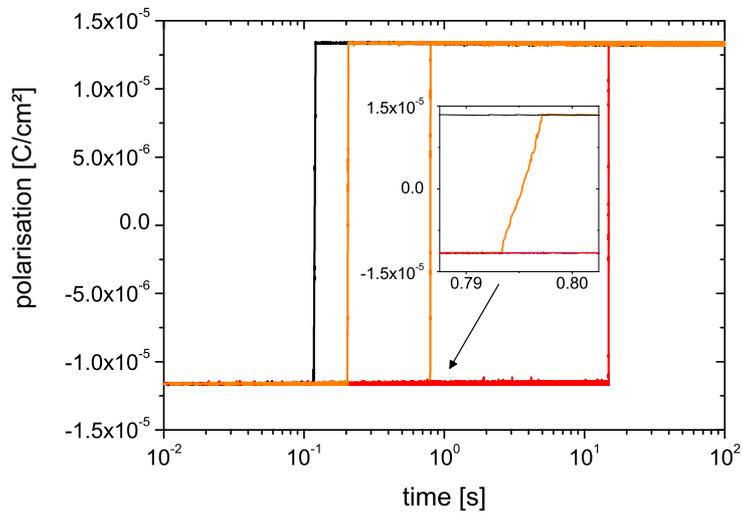
Basierend auf der elektrostatischen Wechselwirkung kann, wie in Abb. 8.2 dargestellt, durch das Zusammenwirken permanenter und induzierter Dipole eine spontane Polarisation auftreten [11].

Sind lediglich permanente Dipole vorhanden, d. h. eine Anordnung nach Abb. 8.1 mit  $\alpha = 0$ , so erhält man einen tanh-Verlauf. Werden die permanenten Dipolmomente zu Null gesetzt, d. h. es sind lediglich die induzierten Dipole vorhanden, so erhält man erwartungsgemäß eine lineare Feldstärkenabhängigkeit der Polarisation. Erst durch die Wechselwirkung beider Dipolsorten findet man eine Selbstorganisation bzw. -ausrichtung der Kette. Diese spontane Polarisation  $P_s$  weist Werte weit oberhalb der Kurven für jeweils eine Dipolsorte auf. Wie in [11] gezeigt, tritt die spontane Polarisation  $P_s$  bei niedrigen Temperaturen im ferroelektrischen Bereich auf und verschwindet bei hohen Temperaturen im paraelektrischen Bereich.



**Abb. 8.2:** Auftreten einer spontanen Polarisation für die Dipolkette nach Abb. 8.1. Die Temperatur beträgt 100 K.

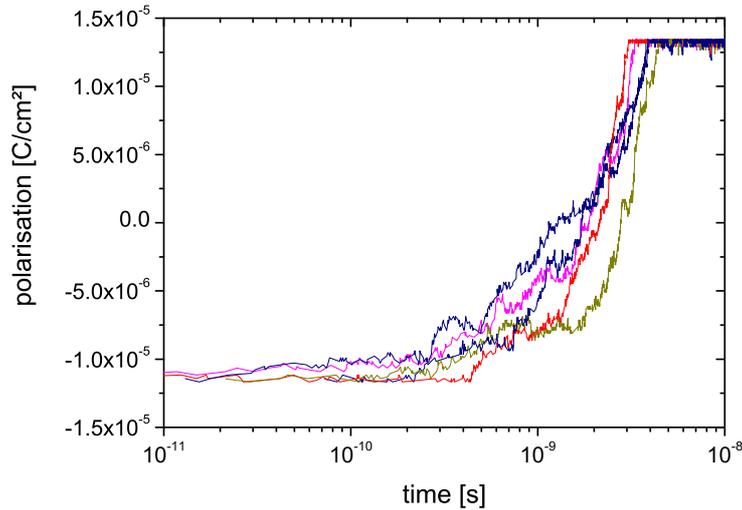
Abb. 8.3 zeigt Schaltkurven im ferroelektrischen Bereich für  $T = 175 \text{ K}$ . Es sind 4 einzelne  $P(t)$ -Simulationen dargestellt.



**Abb. 8.3:** Schaltvorgang für  $E_a = +5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  aus dem negativ orientierten Zustand für den ferroelektrischen Bereich bei  $T = 175 \text{ K}$ . Es sind 4 einzelne  $P(t)$ -Simulationen dargestellt.

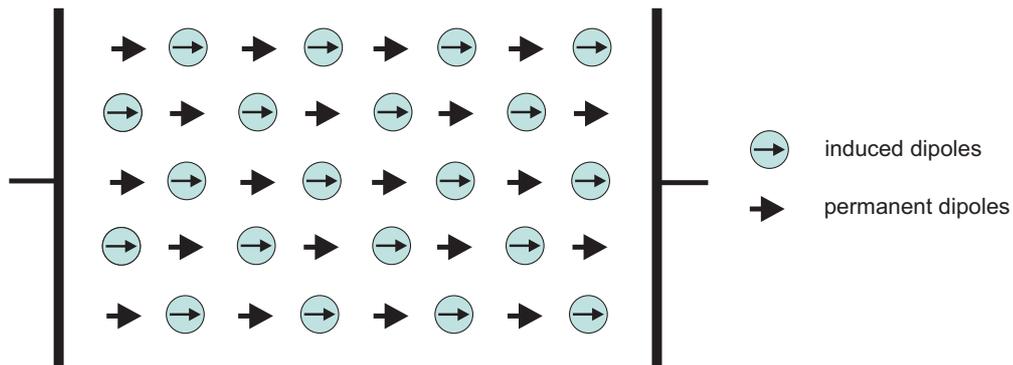
Man erkennt, dass aufgrund des stochastischen Charakters der Prozesse das Schalten für unterschiedliche Simulationen zu unterschiedlichen Zeiten erfolgt. Beim Schalten klappen alle

Dipole innerhalb kürzester Zeit in Feldrichtung. Der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 8.3 zeigt dies sehr deutlich. Schaltkurven für den paraelektrischen Bereich bei  $T = 700\text{ K}$  sind in Abb. 8.4 dargestellt. Die Kurven liegen nun relativ nahe beieinander. Aufgrund der hohen Temperatur laufen die Polarisationstransienten nun bei kleineren Zeiten ab, allerdings über mehrere Dekaden gestreckt.



**Abb. 8.4:** Schaltvorgang für  $E_a = +5 \cdot 10^6\text{ V/cm}$  aus dem negativ orientierten Zustand für den paraelektrischen Bereich bei  $T = 700\text{ K}$ . Es sind 4 einzelne  $P(t)$ -Simulationen dargestellt.

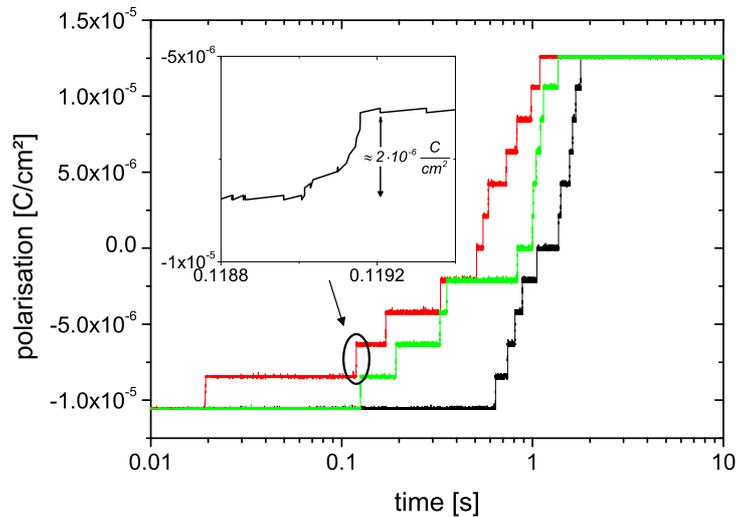
Im Folgenden betrachten wir nun die schachbrettartige Anordnung nach Abb. 8.5, die aus mehreren einzelnen Dipolketten besteht.



**Abb. 8.5:** Schematische Darstellung der Dipolebene mit schachbrettartiger Anordnung der beiden Dipolsorten. Die Dipolzahlen sind  $N_{perm} = N_{ind} = 121$ .

Die Schaltkurven sind in Abb. 8.6 dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 8.3 liegen die Schalt-

kurven nun wesentlich näher beieinander.



**Abb. 8.6:** Schaltvorgang für  $E_a = +5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  aus dem negativ orientierten Zustand für den ferroelektrischen Bereich bei  $T = 175 \text{ K}$ . Es sind 3 einzelne  $P(t)$ -Simulationen dargestellt.

Analog zu Abb. 8.3 erfolgt das Schalten durch den jeweiligen Umklappvorgang einer ganzen Dipolkette in Feldrichtung innerhalb kürzester Zeit. Der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 8.6 zeigt zusätzlich, dass sich durch das Umklappen einer Kette die Polarisation um  $\Delta P_{\text{Kette}}/11 \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$  ändert, da hier 11 Ketten nebeneinander liegen. Das sukzessive Umklappen der einzelnen Ketten ist im Verlauf der Polarisationstransienten deutlich zu erkennen. Die Dipol-Dipol Wechselwirkung innerhalb einer Kette ist hier offensichtlich sehr groß und somit dafür verantwortlich, dass immer ganze Ketten klappen.

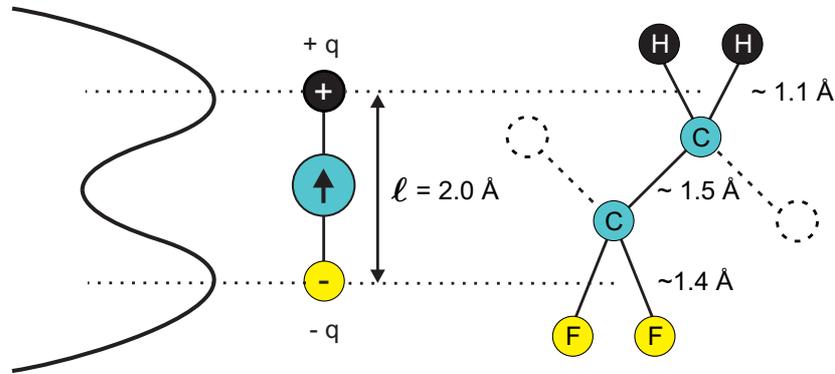
Es konnte ferner gezeigt werden [50], dass typische ferroelektrische Hysteresen auftreten, und dass es mit steigender Temperatur zu einem ferro-para Phasenübergang kommt, wobei für die elektrische Suszeptibilität  $\chi$  im paraelektrischen Bereich ein Curie-Weiss Verhalten nach Gl. (8.1) gefunden wird.

### 8.3 Struktur des VDF-Polymers

Bei dem ferroelektrischen Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) handelt es sich um die fluorierte, lineare Kohlenwasserstoffkette  $[CH_2 - CF_2]_n$ . PVDF weist als organisches Material kovalente Bindungen auf, wobei die  $H$ - bzw.  $F$ -Atome unterschiedliche Elektronenaffinitäten aufweisen und somit zu einem polaren Molekül führen.

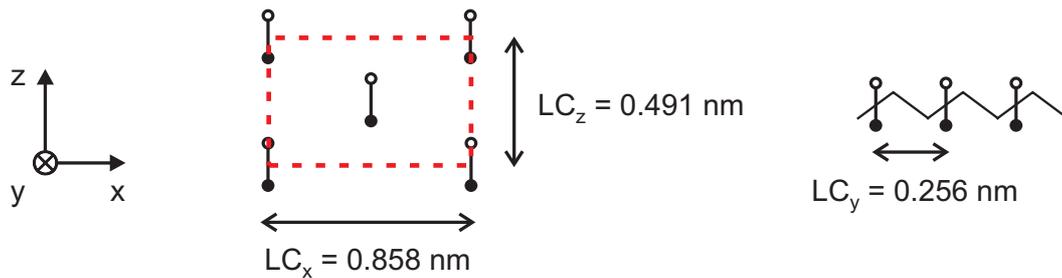
Die polare Einheit des PVDF bestehend aus zwei elektropositiven Wasserstoffatomen und zwei elektronegativen Fluoratomen wird gemäß Abb. 8.7 durch einen permanenten Dipol modelliert [6]. Das Monomer  $[CH_2 - CF_2]$  stellt einen fast senkrecht zur Polymerkette orientierten, permanenten Dipol dar, dessen permanentes Dipolmoment für die  $\beta$ -Phase in der Literatur mit Werten zwischen  $p = 4.7 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  [8] bzw.  $p = 7 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} \approx 0.44 \text{ eÅ}$  [9, 19]

angegeben wird. Das Dipolmoment ist von den beiden elektronegativen Fluoratomen zu den beiden elektropositiven Wasserstoffatomen gerichtet. Experimentell wurde ferner gezeigt [24], dass Schaltvorgänge in kristallinem PVDF mit Dipolreorientierung zusammenhängen.



**Abb. 8.7:** Modell des molekularen Dipols eines VDF-Monomers bestehend aus feldorientiertem permanentem Dipol und induziertem Punktdipol. Das Molekül befindet sich in einem Doppelmuldenpotenzial und kann wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben thermisch aktivierte Umklappvorgänge ausführen.

Die elektronische Polarisierung des Monomers nach Abb. 8.7 wird durch einen feldinduzierten Punktdipol im Zentrum des Monomers berücksichtigt. Die Polarisierbarkeit wird hierbei mit  $\alpha = 0.1 \text{ eÅ}^2/V$  angesetzt. Ein Relaxationszentrum besteht also aus einem permanenten und einem induzierten Dipol. In der ferroelektrischen  $\beta$ -Phase, bei der die sogenannte all-trans Konfiguration auftritt, weisen PVDF-Filme eine orthorhombische Struktur auf wie in Abb. 8.8 dargestellt [9, 19].

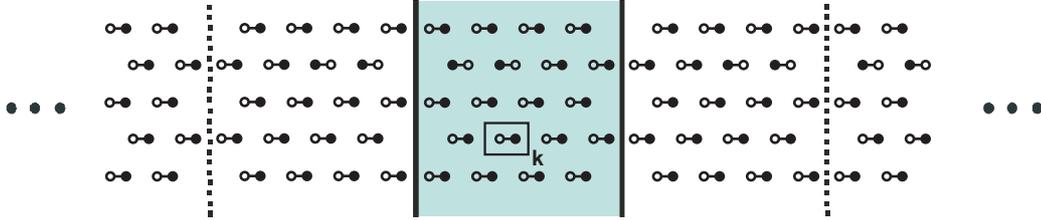


**Abb. 8.8:** PVDF-Polymerkette in y-Richtung und kristalline Struktur in der  $(x,z)$ -Ebene für die  $\beta$ -Phase.

Für die  $xz$ -Ebene ist die Grundfläche einer PVDF-Einheitszelle rot strichliert eingezeichnet. Die Gitterkonstanten der 3 Raumrichtungen weichen voneinander ab, d. h.  $LC_x \neq LC_y \neq LC_z$ , und stehen jeweils senkrecht zueinander. Da sich ein weiteres Monomer in der Mitte der Grundfläche der Einheitszelle befindet, bezeichnet man die Struktur als basiszentriert ortho-

rhombisch.

Das gesamte PVDF-System befindet sich gemäß Abb. 8.9 zwischen koplanaren, leitenden Elektroden. Der Elektrodeneinfluss wird nach Abschnitt 3.1 über die Spiegeldipolreihe modelliert.



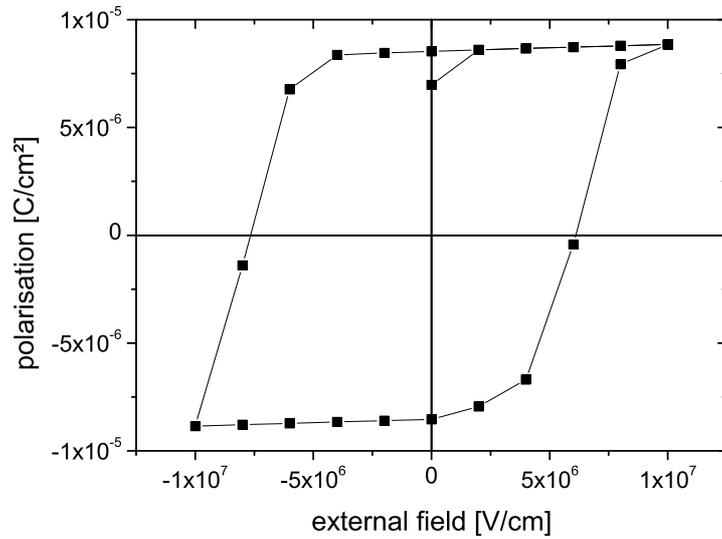
**Abb. 8.9:** PVDF-Film zwischen koplanaren leitenden Elektroden. Der Einfluss leitender Elektroden auf das orthorhombische PVDF-System wird nach Abschnitt 3.1 durch Spiegeldipole beschrieben. Dargestellt sind lediglich die permanenten Dipolmomente der Monomere nach Abb. 8.7.

Im Folgenden werden drei- bzw. zweidimensionale wechselwirkende PVDF-Systeme mit kontaktierenden Elektroden simuliert [55]. Diese Systeme bestehen aus permanenten, bidirektionalen Dipolen mit einheitlichem Moment  $p$  und induzierten Punktdipolen mit einheitlicher Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Die Orte und Achsen der permanenten Dipole sind fest, lediglich die Orientierung des Dipols kann sich ändern. Ebenso sind die induzierten Dipole ortsfest angeordnet, wobei deren Dipolmoment je nach lokalem Feld gemäß Gl. (2.3) jede Richtung annehmen kann.

Für die folgenden Simulationen wurde in Anlehnung an [8] ein permanentes Dipolmoment  $p = 4.5 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  gewählt. Die Polarisierbarkeit der induzierten Dipole beträgt wie oben erwähnt  $\alpha = 0.1 \text{ e\AA}^2/\text{V}$ . Weitere Simulationsparameter sind Dipolladung  $q = 0.14 \text{ e}$ , Dipollänge  $\ell = 2.0 \text{ \AA}$ , Aktivierungsenergie  $W_A = 0.5 \text{ eV}$  und nach Abb. 8.8 die Gitterkonstanten  $LC_z = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $LC_x = 0.858 \text{ \AA}$ ,  $LC_y = 0.256 \text{ \AA}$ . Die Dipoldichte ergibt sich mit diesen Gitterkonstanten zu  $n = 1.85 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Die Simulationen wurden für Temperaturen zwischen  $225 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$  durchgeführt. Zwischen den Elektroden und dem PVDF-Film befindet sich auf beiden Seiten ein Luftspalt der Größe  $0.25 \text{ \AA}$ . Alle folgenden Hysteresen wurden bei der Frequenz  $\nu = 0.01 \text{ Hz}$  simuliert.

Abb. 8.10 zeigt die Simulation einer dreidimensionalen PVDF-Probe bestehend aus 3 Monolagen (ML). Man erhält eine typische ferroelektrische Hysterese, die durch den Sättigungswert  $P_{sat}$ , die remanente Polarisation  $P_{rem}$  und die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  gekennzeichnet ist. Auch ergibt sich hier für  $E_a = 0$  aus dem unpolarisierten Zustand eine spontane Polarisation.

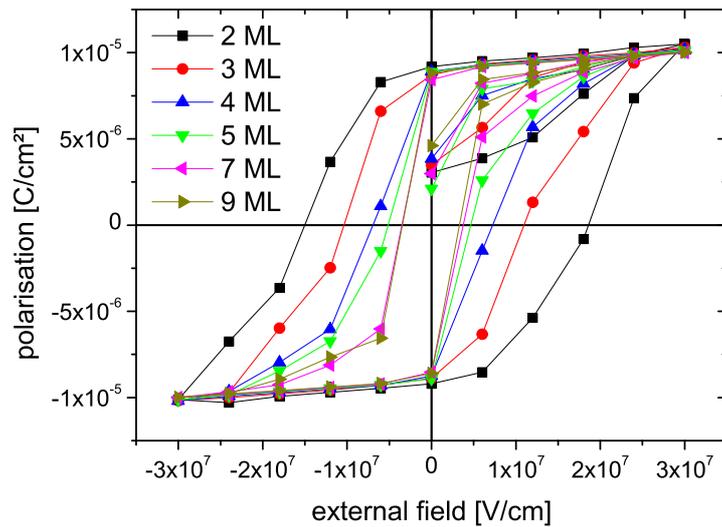
Der Wert der Sättigungspolarisation  $P_{sat}$  ist in der Größenordnung  $10^{-5} \text{ C/cm}^2$ , was man auch experimentell erwartet [39]. Im Allgemeinen hängt die Form der Hysterese von vielen Parametern ab, so z. B. von Temperatur und Probendicke. Im Folgenden werden Simulationen der zweidimensionalen  $xz$ -Ebene von PVDF betrachtet, da die Simulationen dreidimensionaler Systeme einen enormen Rechenzeitbedarf aufweisen. Wie zuvor erwähnt nehmen wir an, dass der einzelne Dipol nicht als einzelnes Molekül umklappen kann, sondern dass die Dipole innerhalb einer Polymerkette simultan bzw. kollektiv klappen. Somit existiert desweiteren eine Symmetrie in  $y$ -Richtung, d. h. alle Dipole einer Polymerkette haben gleiche Orientierung, was auch die Betrachtung von zweidimensionalen PVDF-Systemen rechtfertigt.



**Abb. 8.10:** Ferroelektrische Hysterese einer 3-dimensionalen PVDF-Probe aus 3 ML bei  $T = 225\text{ K}$ . Die Dipolzahlen sind  $N_{perm} = N_{ind} = 459$ .

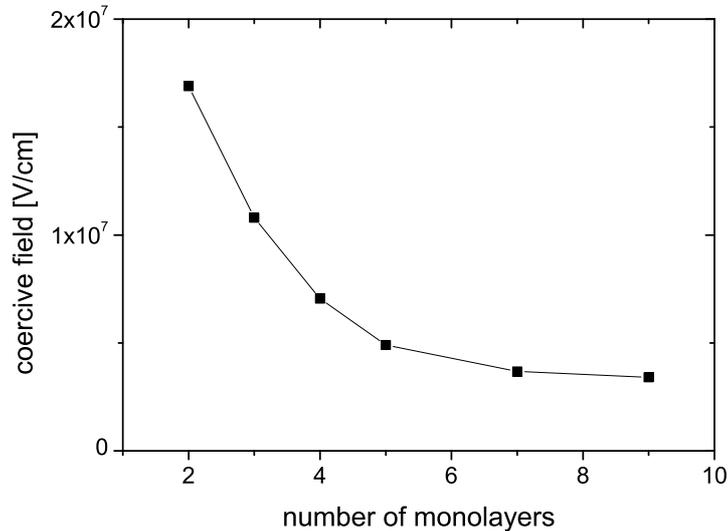
### 8.3.1 Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke

Abb. 8.11 zeigt, dass die typischen ferroelektrischen Hysteresen auch für die PVDF-Ebenen auftreten. Zusätzlich erkennt man in Abb. 8.11 eine ausgeprägte Dickenabhängigkeit, d. h. die Eigenschaften der Hysterese hängen von der Zahl der Monolagen ab.



**Abb. 8.11:** Ferroelektrische Hysterese einer 2-dimensionalen PVDF-Probe für unterschiedliche Probendicken bei  $T = 225\text{ K}$ .

Abb. 8.12 zeigt in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [67], dass die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  mit steigender Zahl von Monolagen abnimmt.



**Abb. 8.12:** Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Anzahl der Monolagen nach Abb. 8.11. Die Temperatur beträgt  $T = 225 \text{ K}$ .

Die Abnahme von  $E_c$  kann mit den Spiegelkräften aufgrund der leitenden Elektroden erklärt werden. Dieser Effekt ist für dünne Filme, d. h. wenige Monolagen, stärker ausgeprägt.

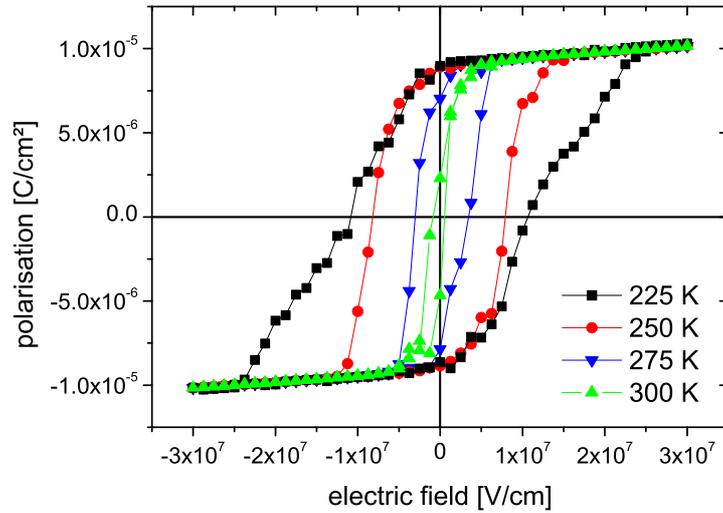
Eine ähnliche Dickenabhängigkeit wurde für Systeme bestehend aus permanenten Dipolen auf kubischen Gitterplätzen gefunden [12].

In [30] findet Janovec durch Stabilitätsbetrachtungen für das ferroelektrische  $BaTiO_3$  in relativ dicken Proben zwischen  $10^{-3} \text{ cm}$  und  $10^{-1} \text{ cm}$  eine hyperbolische Abnahme der Koerzitivfeldstärke über der Dicke. Experimente mit PVDF-Copolymeren [39] liefern ebenfalls eine solche Dickenabhängigkeit von  $E_c$ . Für dünne Filme kann man erwarten, dass ein Pinning über die Spiegeldipole maßgebend ist.

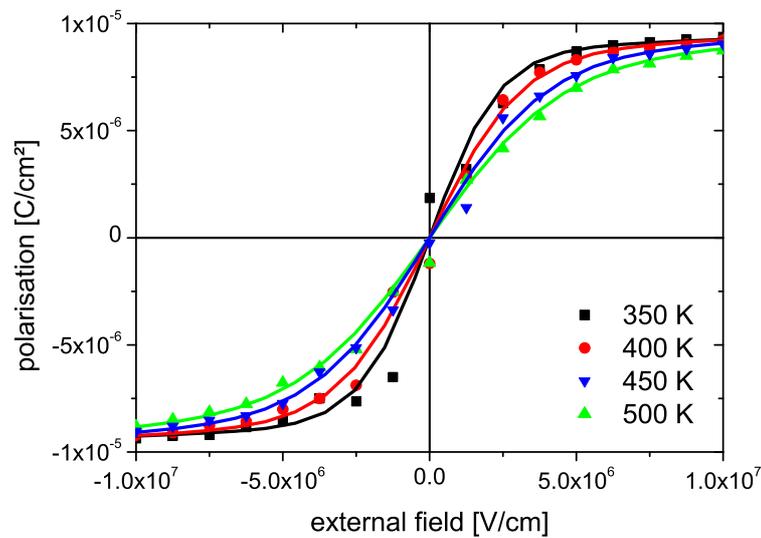
### 8.3.2 Temperaturabhängigkeit von $\chi$ und $P_{rem}$

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Verhaltens von PVDF ist in den Abbildungen 8.13 - 8.17 dargestellt. Die Dicke der Probe beträgt 3 ML.

Mit steigender Temperatur nimmt die Hystereseffläche gemäß Abb. 8.13 wie zu erwarten ab. Zusätzlich werden remanente Polarisation  $P_{rem}$  und Koerzitivfeldstärke  $E_c$  mit steigender Temperatur kleiner. Oberhalb einer kritischen Temperatur, der ferroelektrischen Curie-Temperatur  $T_C$ , verschwindet die Ferroelektrizität. Bei der Temperatur  $T_C \approx 300 \text{ K}$  erfolgt der Übergang von der ferroelektrischen zur paraelektrischen Phase. Abb. 8.14 zeigt  $P(E_a)$ -Kurven für hohe Temperaturen im paraelektrischen Bereich.



**Abb. 8.13:** Temperaturabhängigkeit der Hysteresen von PVDF im ferroelektrischen Bereich.



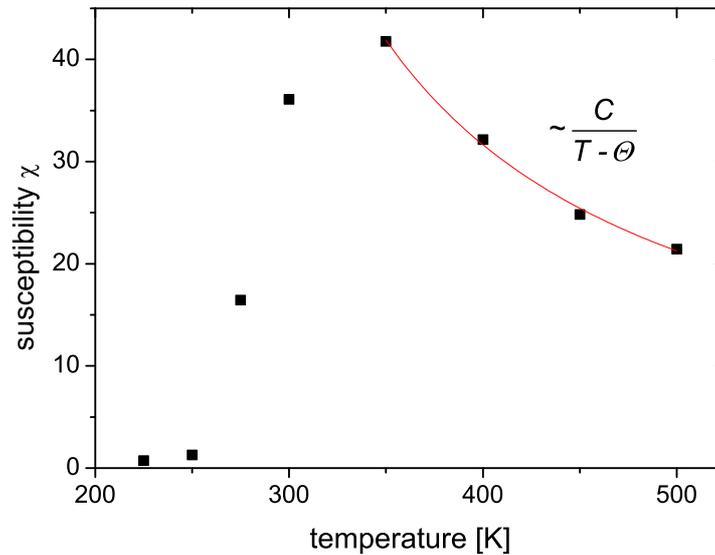
**Abb. 8.14:** Temperaturabhängigkeit von PVDF im paraelektrischen Bereich. Die  $P(E_a)$ -Kurven weisen einen  $\tanh$ -Verlauf nach Gl. (8.2) auf.

Die elektrische Suszeptibilität  $\chi$  kann nach Gl. (6.7) aus der Steigung der  $P(E_a)$ -Kurve bei  $E_a = 0$  berechnet werden. Die  $P(E_a)$ -Kurve muss ausreichend glatt sein, um die Ableitung der Polarisation nach Gl (6.7) zu berechnen. Hierfür können die simulierten Daten mit der folgenden  $\tanh$ -Funktion gefittet werden:

$$P(E_a) = c_1 \cdot \tanh(c_2 \cdot E_a + c_3) + c_4 \cdot E_a \quad (8.2)$$

Hierbei ist  $c_1$  die Sättigungspolarisation für den Fall, dass keine elektronische Polarisation betrachtet wird. Der Faktor  $c_2$  beschreibt den Anstieg und die Krümmung des tangens hyperbolicus. Die Verschiebung der Kurve aus dem Koordinatenursprung bei  $E_a = 0$  in Richtung der Abszisse wird mit der Variablen  $c_3$  beschrieben und ist im paraelektrischen Fall Null. Mit dem Proportionalitätsfaktor  $c_4$  wird die lineare Feldabhängigkeit des Beitrages der elektronischen Polarisation berücksichtigt.

Für den paraelektrischen Bereich sind in Abb. 8.14 die simulierten Daten durch Punktsymbole gekennzeichnet und zusammen mit den nach Gl. (8.2) über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefitteten *tanh*-Kurven dargestellt. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (6.7) und (8.2) erhält man die temperaturabhängige Suszeptibilität  $\chi(T)$ , die in Abb. 8.15 dargestellt ist.

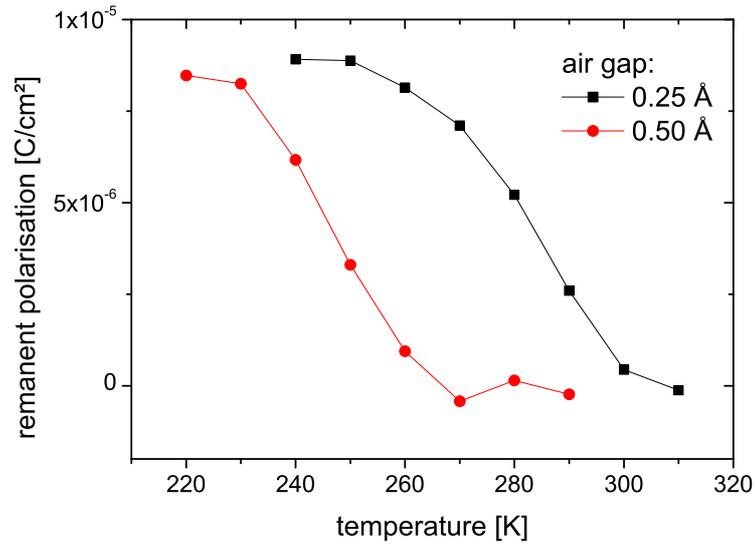


**Abb. 8.15:** Elektrische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Im paraelektrischen Bereich findet man ein Curie-Weiss Gesetz.

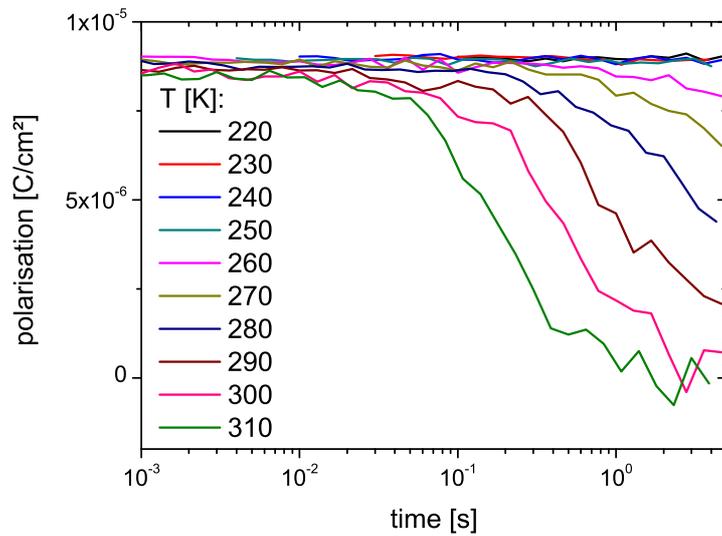
Wie in Abschnitt 8.1 näher erläutert findet man für  $T > T_C$ , d. h. im paraelektrischen Bereich, eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität gemäß dem Curie-Weiss Gesetz (8.1). Der Kurvenfit nach Gl. (8.1) liefert mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate einen Wert  $\Theta = 195 \text{ K}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der remanenten Polarisation  $P_{rem}(T)$  ist in Abb. 8.16 dargestellt.

Mit steigender Temperatur verschwindet allmählich die remanente Polarisation und die Ferroelektrizität geht verloren. Zusätzlich erkennt man, dass die remanente Polarisation  $P_{rem}$  und die Phasenübergangstemperatur  $T_C$  von einem zwischen Probe und Elektroden vorhandenen Luftspalt abhängen. Für einen größeren Wert des Luftspaltes erfolgt der ferro-para Phasenübergang bei niedrigeren Temperaturen. Abb. 8.17 zeigt die zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation bei verschiedenen Temperaturen. Die remanente Polarisation ist für niedrige Temperaturen äußerst stabil. Für hohe Temperaturen verschwindet  $P_{rem}$  umso schneller, je höher die Temperatur ist.



**Abb. 8.16:** Remanente Polarisation  $P_{rem}$  als Funktion der Temperatur. Die Simulationen erfolgten für zwei unterschiedliche Werte des Luftspaltes.

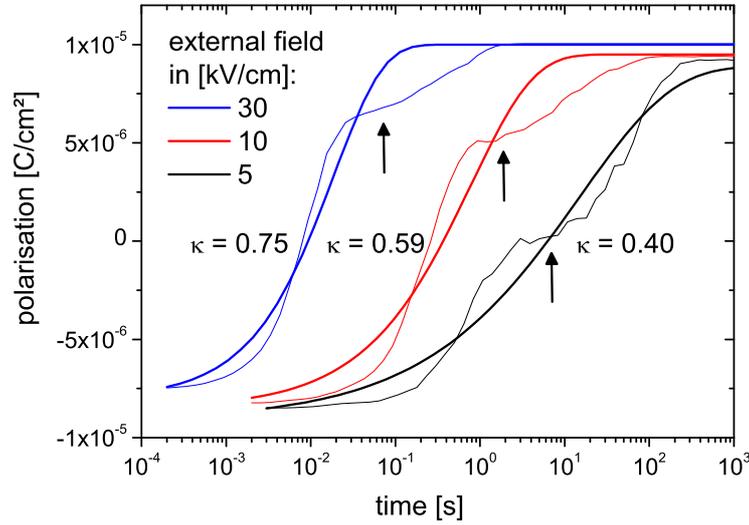


**Abb. 8.17:** Zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation  $P_{rem}$  für unterschiedliche Temperaturen.

### 8.3.3 Schaltverhalten

Das Schaltverhalten wird wie folgt untersucht. Zu Beginn der Simulation werden alle Dipole in die negative Orientierung ausgerichtet. Anschließend relaxiert das System für  $E_a = 0$  in seinen

Gleichgewichtswert  $-P_{rem}$ . Nachdem das System seinen Gleichgewichtswert  $-P_{rem}$  erreicht hat, wird ein externes Feld  $E_a > 0$  angelegt. Die Polarisationstransienten sind in Abb. 8.18 für unterschiedliche Werte des externen Feldes dargestellt.



**Abb. 8.18:** Schaltvorgang aus der negativen remanenten Polarisation  $-P_{rem}$ . Es wurden 10 einzelne  $P(t)$ -Kurven gemittelt. Gedehnte Exponentialfunktionen nach Gl. (8.3) sind zusätzlich eingezeichnet. Der Elektroden Einfluss zeigt sich anhand des Knickes in den Schaltkurven.

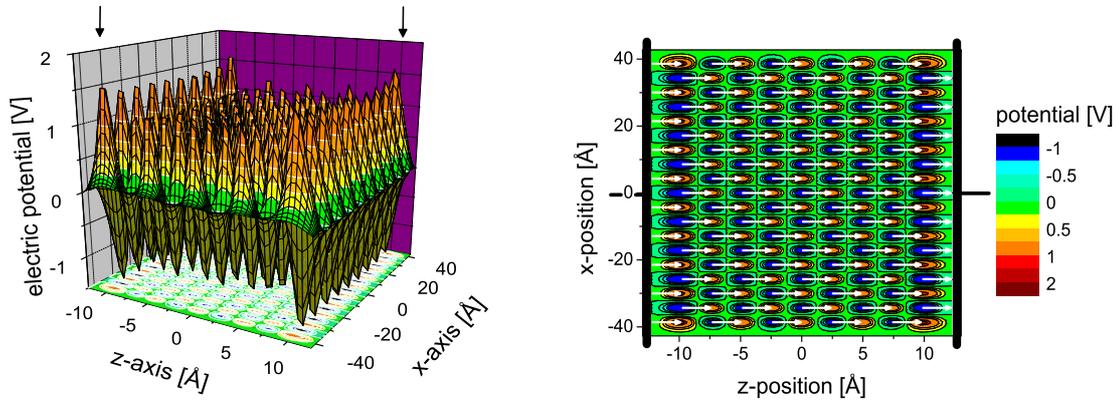
Die Transienten können durch die folgenden gedehnten Exponentialkurven angenähert werden:

$$P(t) = \Delta P \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{sys}}\right)^\kappa \right\} + P(0) \quad (8.3)$$

Hierbei stellt  $\Delta P$  die Relaxationsstufe des Polarisationsprozesses dar und  $P(0)$  ist der zu Beginn der Relaxation vorhandene Offset der Polarisation. Man erkennt, dass die Dekadenzahl vom angelegten Feld  $E_a$  abhängt. Allgemein gilt, dass das Schalten bei größeren Werten des externen Feldes schneller abläuft, d. h. die Transienten werden in diesem Fall zu kleineren Zeiten hin verschoben. Der Knick in den simulierten Transienten resultiert aus den kontaktierenden Elektroden bzw. den Spiegeldipolen. Über ihre Felder üben die Spiegeldipole große Kräfte auf die Dipole nahe der Elektrodenoberfläche aus. Die meisten elektrodennahen Dipole werden somit durch die eigenen Spiegeldipole festgehalten. In Abschnitt 8.4.2 wird anhand von Momentaufnahmen der Dipolmomente zu verschiedenen Zeiten eines Schaltvorganges näher auf diesen *Pinning*-Effekt eingegangen.

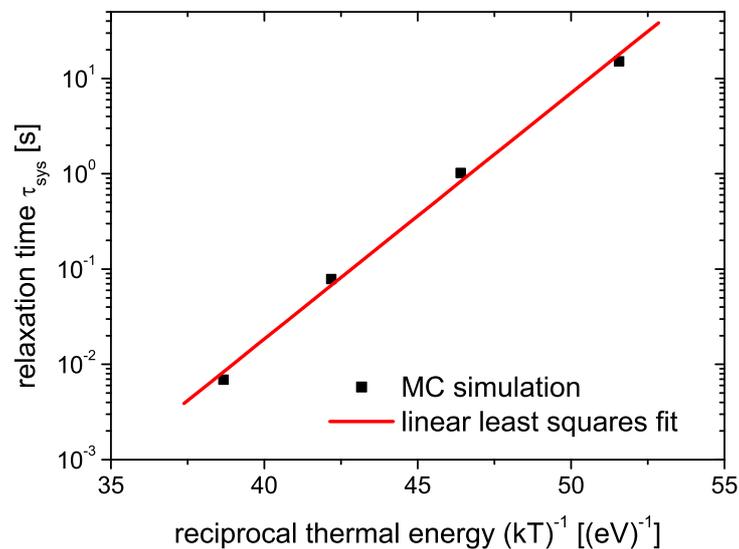
Es soll hier noch kurz mit Abb. 8.19 gezeigt werden, dass unmittelbar vor den Elektroden deutlich erkennbare Maxima des elektrischen Potenzials auftreten. Aus Rechenzeitgründen wurden lediglich die permanenten Dipole simuliert, welche in positive z-Richtung ausgerichtet wurden. Die einzelnen Polymerketten in y-Richtung bestehen aus 10 Monomeren, d. h. pro Polymerkette befinden sich jeweils 5 Monomere oberhalb und unterhalb der Ebene  $y = 0$ . Die

eingezeichneten permanenten Dipolmomente befinden sich z. B. eine halbe Gitterkonstante oberhalb bzw. unterhalb der berechneten Ebene  $y = 0$ .



**Abb. 8.19:** Elektrisches Potenzial in der Ebene  $y = 0$  für die PVDF-Struktur. Es liegt kein externes Feld an. Aus Rechenzeitgründen sind keine induzierten Dipole vorhanden. Der Elektroden Einfluss ist deutlich an den gekennzeichneten Potentialmaxima zu erkennen.

Abschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der Systemrelaxationszeit  $\tau_{sys}(T)$  aus Gl. (8.3) untersucht. Der Polarisationsprozess wird für höhere Temperaturen erwartungsgemäß schneller.



**Abb. 8.20:** Arrheniusplot der Systemrelaxationszeiten  $\tau_{sys}$  bei angelegtem Feld  $E_a = 5 \text{ MV/cm}$ . Es wurden hier jeweils 10 einzelne  $P(t)$ -Kurven gemittelt.

Die simulierten Werte  $\tau_{sys}(T)$  liefern nach Abb. 8.20 ein Arrheniusgesetz für die Systemrelaxationszeiten nach Gl. (7.3). Die optimale Gerade im Arrheniusplot nach Abb. 8.20 erhält man aus dem Kurvenfit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Aktivierungsenergie  $W_{sys}$  des wechselwirkenden PVDF-Systems erhält man nach Gl. (7.4) aus zwei Relaxationszeiten  $\tau_{sys}(T_1)$  und  $\tau_{sys}(T_2)$ . Die Systemaktivierungsenergie ergibt sich somit zu  $W_{sys} \approx 0.6 \text{ eV}$ . Aufgrund der Dipol-Dipol Wechselwirkung ist die Systemaktivierungsenergie  $W_{sys}$  größer als die Aktivierungsenergie  $W_A = 0.5 \text{ eV}$  eines individuellen Dipolumklappvorganges (siehe Abschnitt 7.2). Es muss in diesem Zusammenhang nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Aktivierungsenergie  $W_A$  des einzelnen Umklappvorganges aus dem Experiment nicht direkt berechnet werden kann.

## 8.4 Struktur des VDF/TrFE-Copolymers

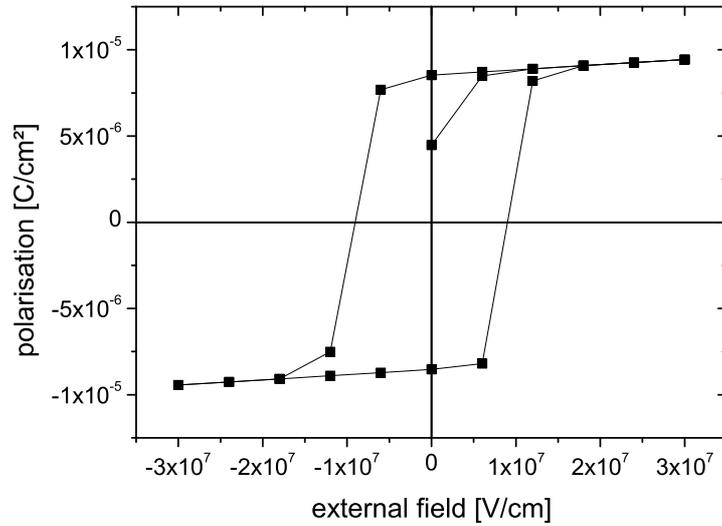
Neben dem in 8.3 beschriebenen Polymer Polyvinylidenfluorid *PVDF* gibt es noch die Copolymere des PVDF, wie z. B. das Polyvinylidentrifluorid *P(VDF/TrFE)*, das sich für einige technische Anwendungen besser eignet als das reine PVDF.

P(VDF/TrFE) kann unterschiedliche Anteile von VDF- bzw. TrFE-Monomeren enthalten. Im Folgenden wird ausschließlich das Copolymer P(VDF/TrFE) mit einem Anteil von 70 % VDF und 30% TrFE betrachtet [56], das auch bei Experimenten häufig zum Einsatz kommt [4, 39]. Da es sich dort bei dem P(VDF/TrFE)-Pulver nicht um eine einfache Mischung handelt, wird angenommen, dass jede einzelne Copolymerkette im Mittel aus 70 % VDF- und 30 % TrFE-Monomeren besteht.

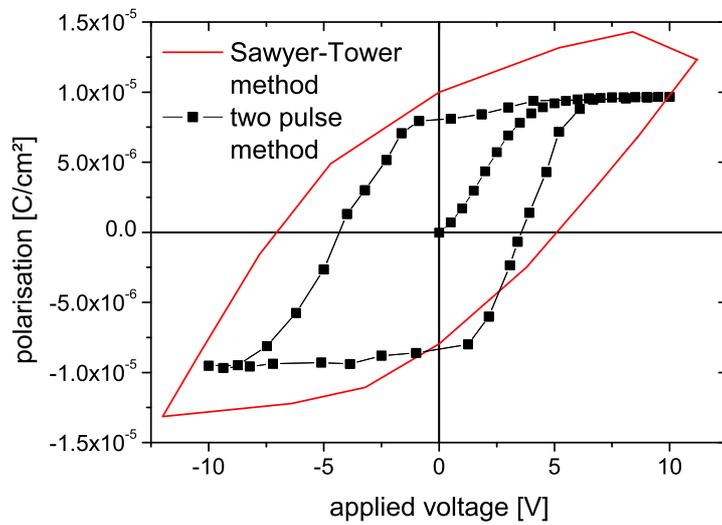
Ein PVDF-Monomer besteht nach Abschnitt 8.3 aus einem permanenten und induzierten Dipol. Das TrFE-Monomer wird vereinfachend lediglich als induzierter Dipol modelliert. Die Polarisierbarkeit der induzierten Dipole ist wie in Abschnitt 8.3 erwähnt  $\alpha = 0.1 \text{ eÅ}^2/V$ . Für die Simulationen von reinem PVDF wurde im Abschnitt 8.3 in Anlehnung an [8] ein permanentes Dipolmoment  $p = 4.5 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  gewählt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass in anderen Literaturangaben [19] häufig der größere Wert  $p = 7.0 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  angegeben wird. Die Dipolladung wurde daher auf  $0.2 e$  angehoben, so dass sich nun für  $\ell = 2.0 \text{ Å}$  ein größeres Dipolmoment  $p = 6.4 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  einstellt. Auch haben die Berechnungen der Systemaktivierungsenergie in Abschnitt 8.3.3 etwas zu kleine Werte  $W_{sys} \approx 0.6 \text{ eV}$  ergeben. Daher wurde auch eine größere Aktivierungsenergie  $W_A = 0.6 \text{ eV}$  gewählt.

Alle Simulationen wurden bei der Temperatur  $T = 300 \text{ K}$  durchgeführt. Zwischen den Elektroden und dem PVDF-Film befindet sich auf beiden Seiten ein Luftspalt der Größe  $0.25 \text{ Å}$ . Alle folgenden Hysteresen wurden bei der Frequenz  $\nu = 0.001 \text{ Hz}$  simuliert.

Abb. 8.21 zeigt als Resultat der Simulation einer dreidimensionalen P(VDF/TrFE)-Probe eine typische ferroelektrische Hysterese. Zum Vergleich zeigt Abb. 8.22 eine gemessene Hystereseschleife für eine *P(VDF/TrFE) : 70/30*-Probe mit 10 ML nach [39]. Die Hysteresemessung nach Sawyer-Tower erfolgte ebenfalls bei  $\nu = 0.001 \text{ Hz}$ . Um die in dieser Messmethode enthaltenen parasitären Effekte wie z. B. Raumladungspolarisation oder Ladungsträgerinjektion zu beseitigen, wurde eine Zweipuls-Methode [39] zur Hysteresemessung angewendet. Die gemessene Neukurve in Abb. 8.22 startet aus dem unpolarisierten Zustand, wohingegen die Simulation nach Abb. 8.21 bereits eine Anfangspolarisation aufweist. Diese Eigenschaften bleiben auch im Hinblick auf die Systemgröße noch näher zu untersuchen.



**Abb. 8.21:** Ferroelektrische Hysterese einer 3-dimensionalen P(VDF/TrFE)-Probe bestehend aus 3 ML. Die Temperatur beträgt  $T = 300\text{ K}$ . Die Dipolzahlen sind  $N_{perm} = 321$  und  $N_{ind} = 459$ .

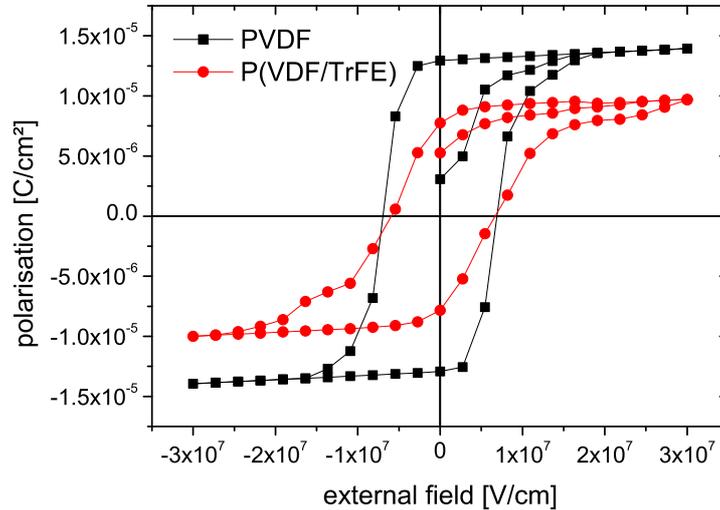


**Abb. 8.22:** Messung der ferroelektrische Hysterese einer P(VDF/TrFE)-Probe bestehend aus 10 ML [39]. Die Temperatur beträgt  $T = 273\text{ K}$ .

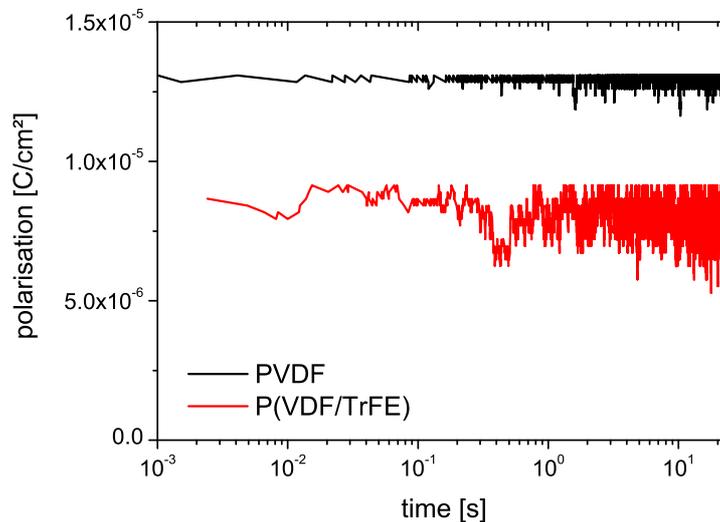
Wie in Abschnitt 8.3 werden aus Rechenzeitgründen im Folgenden Simulationen der zweidimensionalen  $xz$ -Ebene betrachtet.

In Abb. 8.23 sind für eine solche Ebene die Simulationsergebnisse für reines PVDF und das Copolymer P(VDF/TrFE) dargestellt.

Die Hysterese von reinem PVDF weist eine rechteckige Form auf, wohingegen sie beim Copolymer eher eine S-förmige Gestalt hat. Da sich an den Orten des TrFE-Monomers keine permanenten Dipole befinden, fällt die Sättigungspolarisation  $P_{sat}$  beim Copolymer im Vergleich zu reinem PVDF niedriger aus.



**Abb. 8.23:** Ferroelektrische Hysterese einer 2-dimensionalen PVDF- bzw. P(VDF/TrFE)-Probe bestehend aus 5 ML bei  $T = 300\text{ K}$ .

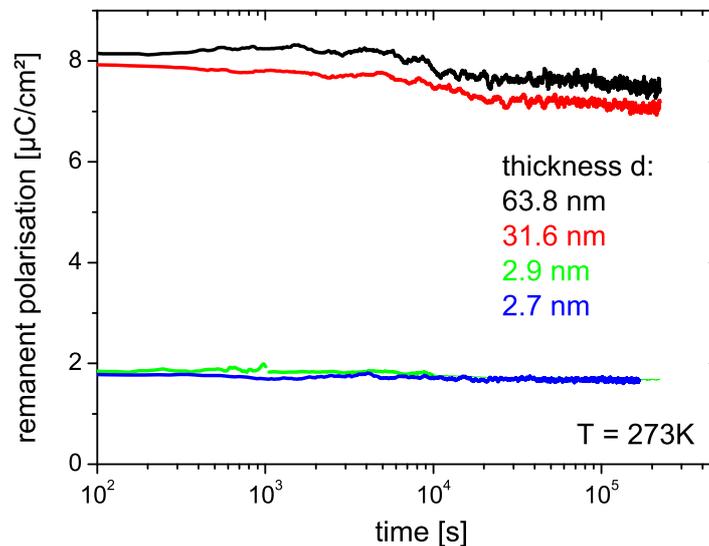


**Abb. 8.24:** Zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation der 2-dimensionalen PVDF- bzw. P(VDF/TrFE)-Probe nach Abb. 8.23. Die Temperatur beträgt  $T = 300\text{ K}$ .

Die zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation  $P_{rem}(t)$  ist in Abb. 8.24 dargestellt. Sowohl für reines PVDF als auch für P(VDF/TrFE) sind die Werte der remanenten Polarisation äußerst zeitstabil. Die Streuung der Werte ist im Falle des Copolymers größer als im Falle von reinem PVDF.

Abb. 8.25 zeigt die von Tadros in [67] gemessene zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation für unterschiedliche Probendicken.

In Übereinstimmung mit Abb. 8.24 findet man für die remanente Polarisation eine gute Stabilität. Im Unterschied zur Simulation liegen die gemessenen Werte der remanenten Polarisation für dünne Proben unterhalb denen dickerer Proben, wobei in diesem Zusammenhang erwähnt werden muss, dass die Bestimmung der Probendicke bei dünnen Schichten problematisch ist.

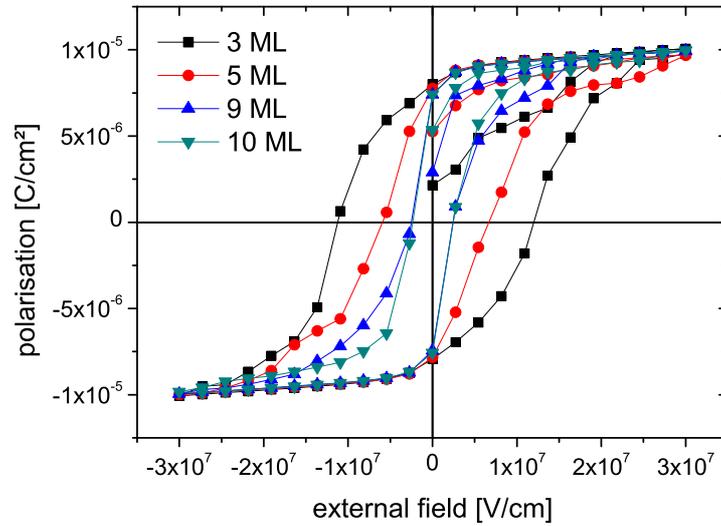


**Abb. 8.25:** Messung der zeitlichen Entwicklung der remanenten Polarisation für unterschiedliche Probendicken nach [67].

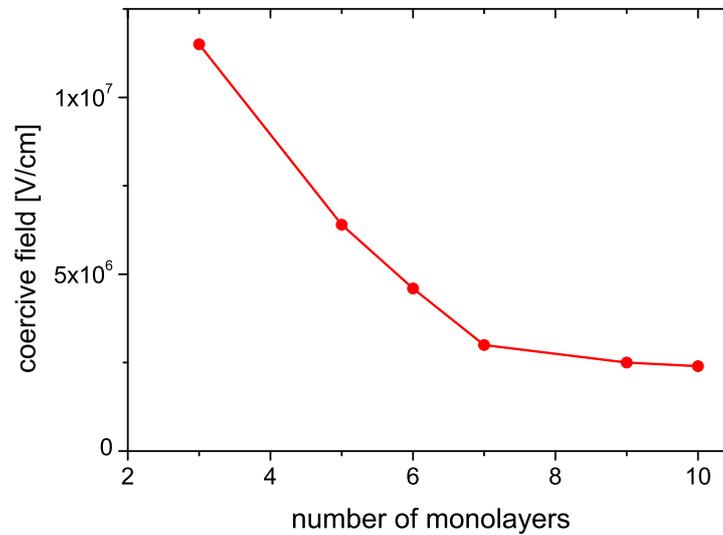
#### 8.4.1 Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke

In Abb. 8.26 wurden Hysteresen von P(VDF/TrFE) für unterschiedliche Probendicken, d. h. für eine unterschiedliche Zahl von Monolagen, simuliert. Wie im Falle von reinem PVDF erhält man auch hier eine ausgeprägte Dickenabhängigkeit.

Abb. 8.27 zeigt die aus Abb. 8.26 resultierende Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke  $E_c$ . Wie im Falle von reinem PVDF nimmt auch bei P(VDF/TrFE) die Koerzitivfeldstärke mit steigender Zahl von Monolagen ab. Eine Erklärung anhand der Spiegeldipole und ein Vergleich mit anderen Untersuchungen zur Dickenabhängigkeit von  $E_c$  wurden bereits in Abschnitt 8.3.1 gegeben.



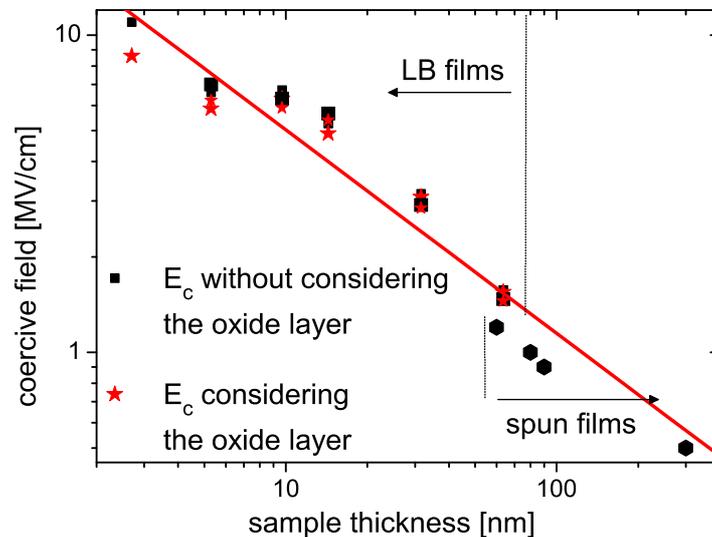
**Abb. 8.26:** Ferroelektrische Hysterese einer 2-dimensionalen P(VDF/TrFE)-Probe bei  $T = 300 \text{ K}$  für unterschiedliche Probendicken.



**Abb. 8.27:** Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für die 2-dimensionale P(VDF/TrFE)-Probe nach Abb. 8.26.

In Abb. 8.28 sind Messungen zur Dickenabhängigkeit gezeigt [39]. Sowohl für die aufgeschleuderten dickeren Filme als auch für die dünnen Langmuir-Blodgett Filme stellen sich für größere Probendicken kleinere Werte der Koerzitivfeldstärke ein. In [39] sind Werte für  $E_c$  angegeben für den Fall, dass keine Oxidschicht vorhanden ist bzw. dass eine Oxidschicht der

angenommenen Dicke von 2 nm vorliegt.



**Abb. 8.28:** Messung der Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit von der Probendicke nach [39]. Die vertikalen Striche markieren den Übergang zwischen aufgeschleuderten Filmen und Langmuir-Blodgett Filmen. Die Quadrate sind die gemessenen Werte für  $E_c$  ohne Berücksichtigung einer Oxidschicht. Für die Sterne wurde eine 2 nm Oxiddicke angenommen. Die Messungen der aufgeschleuderten Filme werden durch ein Hexagon dargestellt.

#### 8.4.2 Schaltverhalten

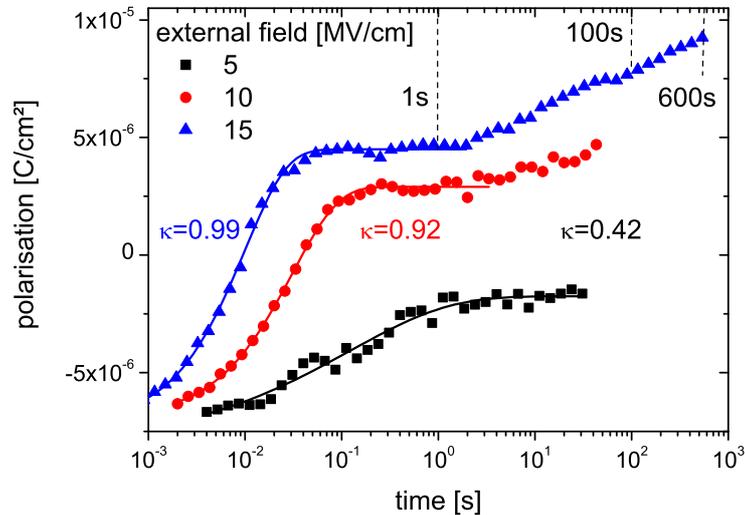
Die Simulationen zum Schaltverhalten von P(VDF/TrFE) erfolgen wie in Abschnitt 8.3.3 ausführlich beschrieben. Die Polarisationstransienten sind in Abb. 8.29 für unterschiedliche Werte des externen Feldes dargestellt.

Abgesehen vom Langzeitbereich können die Schaltkurven mit den gedehnten Exponentialkurven nach Gl. (8.3) gefittet werden. Das Schalten erfolgt für größere Felder  $E_c$  schneller, wobei die Transienten zu kleineren Zeiten verschoben werden. Für große Felder findet man, dass die Werte der Polarisierung im Langzeitbereich zu höheren Werten hin relaxieren. Dieser Drift geht sehr langsam vonstatten und wird im Folgenden näher untersucht.

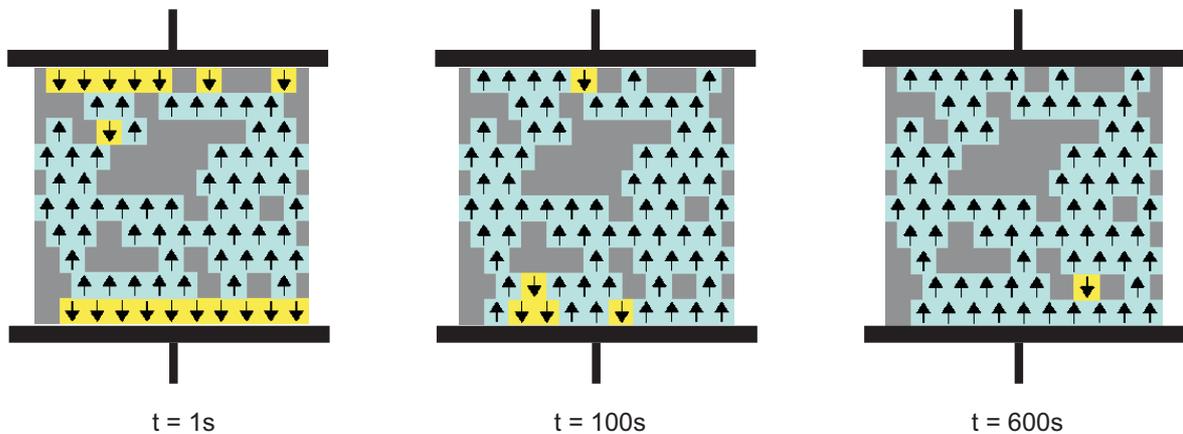
Die zu den in Abb. 8.29 markierten Zeiten gehörenden Momentaufnahmen der Dipolmomente während des Schaltvorganges bei  $E_a = 15 \text{ MV/cm}$  sind in Abb. 8.30 wiedergegeben. Es sind lediglich die permanenten Dipolmomente dargestellt. Wie zuvor erwähnt befindet sich im Mittelpunkt eines jeden permanenten Dipols zusätzlich ein induzierter Dipol. Dort, wo im Copolymer die jeweiligen permanenten Dipole fehlen, befinden sich weiterhin die induzierten Dipole.

Wie in Abschnitt 8.3.3 erwähnt erkennt man auch in Abb. 8.30 deutlich einen Pinning-Effekt aufgrund der leitenden Elektroden. Bei  $t = 1 \text{ s}$  sind alle elektrodennahen Dipole durch die eigenen Spiegeldipole festgehalten. Nach  $t = 100 \text{ s}$  sind die meisten Oberflächendipole

umgeklappt, jedoch werden immer noch einige durch ihre Spiegeldipole gepinnt. Schließlich sind nach  $t = 600\text{ s}$  alle Dipole in die Feldrichtung umgeklappt.

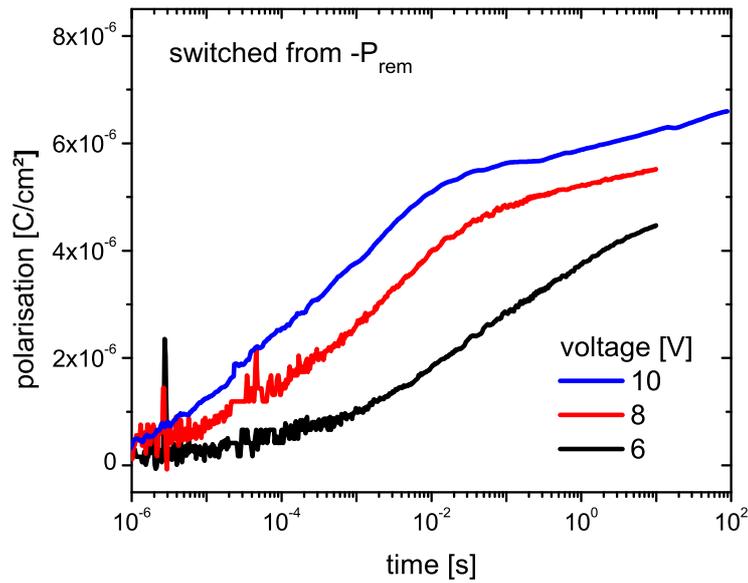


**Abb. 8.29:** Schaltvorgang aus der negativen remanenten Polarisation  $-P_{rem}$ . Es wurden 5 einzelne  $P(t)$ -Kurven gemittelt. Gedeckte Exponentialfunktionen nach Gl. (8.3) sind zusätzlich eingezeichnet.



**Abb. 8.30:** Momentaufnahmen der Dipolmomente für den in Abb. 8.29 gezeigten Schaltvorgang bei  $E_a = 15\text{ MV/cm}$  zu verschiedenen Zeiten. Dargestellt sind lediglich die permanenten Dipolmomente. Grau: Induzierte Dipole.

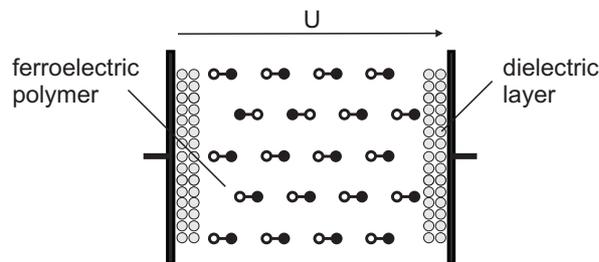
Im Realexperiment, wo eine Zweipulsmethode angewendet wird, um alle parasitären Einflüsse wie z. B. Ladungsträgerinjektion zu eliminieren, wird dieser Polarisationsdrift im Langzeitbereich wie in Abb. 8.31 dargestellt ebenfalls beobachtet [61].



**Abb. 8.31:** Messung des Schaltvorgangs aus der negativen remanenten Polarisation  $-P_{\text{rem}}$  für unterschiedlichen Spannungen.

### 8.4.3 Luftspalt und dielektrische Randschichten

Im Folgenden wird für eine Anordnung nach Abb. 8.32 der Einfluss dielektrischer Randschichten auf die Polarisation untersucht.

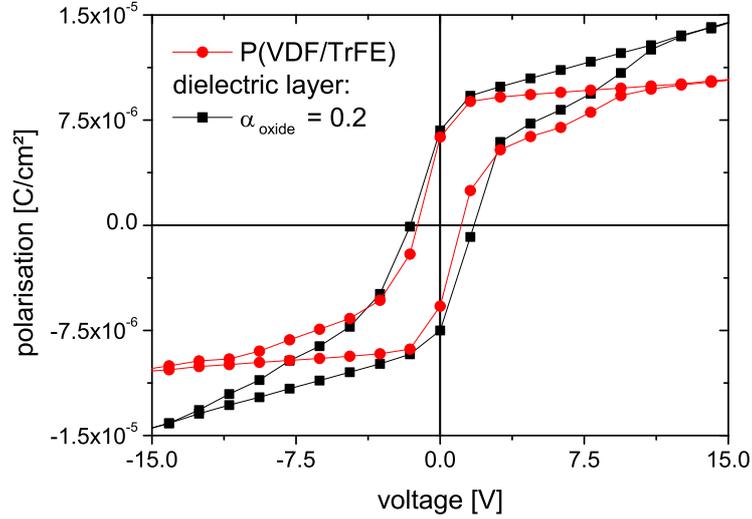


**Abb. 8.32:** PVDF-Film mit beidseitigen dielektrischen Randschichten zwischen koplanaren leitenden Elektroden.

Für die Simulationen in Abb. 8.33 bis Abb. 8.36 beträgt der Elektrodenabstand  $d = 34.5 \text{ \AA}$ . Befindet sich lediglich das Copolymer mit 7 ML zwischen den Elektroden, so erhält man nach Abb. 8.33 eine typische ferroelektrische Hysterese. Nach Erreichen der Sättigungspolarisation  $P_{\text{sat}}$  der permanenten Dipole weist die  $P(U)$ -Kurve eine kleine Steigung auf, die von den induzierten Dipolmomenten herrührt.

Ist bei gleichem Elektrodenabstand auf beiden Seiten eine unpolare dielektrische Randschicht kubischer Kristallstruktur nach Kapitel 6 vorhanden, so erhält man ebenfalls eine ferroelektrische Polarisationshysterese. Die Gitterkonstante der dielektrischen Randschichten

beträgt  $2.5 \text{ \AA}$ , die Polarisierbarkeit ist  $\alpha_{oxide} = 0.2$  und die Dicke beträgt  $2 \cdot 5 \text{ \AA}$ . Wie man in Abb. 8.33 erkennt ist die Steigung, die aus dem Anteil der Elektronenpolarisation resultiert, für den Fall dielektrischer Randschichten größer.



**Abb. 8.33:** Ferroelektrische Hysterese einer 2-dimensionalen P(VDF/TrFE)-Probe. Die Temperatur beträgt  $T = 300 \text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 34.5 \text{ \AA}$ . Simuliert wurde das Copolymer und das Copolymer mit beidseitiger dielektrischer Randschicht.

Abb. 8.34 zeigt, dass die ferroelektrischen Hysteresen für die Anordnung nach Abb. 8.32 mit kleiner werdenden Polarisierbarkeiten  $\alpha_{oxide}$  schrumpfen. Hierbei verringert sich sowohl der Betrag der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  als auch der Wert der remanenten Polarisation  $P_{rem}$ . Für den kleineren Wert der Polarisierbarkeiten  $\alpha_{oxide} = 0.15$  findet man im Vergleich zu  $\alpha_{oxide} = 0.2$  eine kleinere Steigung für den Anteil der Elektronenpolarisation. Für  $\alpha_{oxide} = 0.0$  stellen die dielektrischen Randschichten einen Luftspalt dar und die Hysterese verschwindet vollständig. Im Gegensatz zur makroskopischen Theorie ist die Ferroelektrizität verschwunden und man erhält nun einen *tanh*-förmigen Zusammenhang. Das Verschwinden der Hysterese bei vorhandenem Luftspalt kann durch die makroskopischen Gleichungen nicht beschrieben werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Wie in [67] für die makroskopische Betrachtung beschrieben treten für Anordnungen nach Abb. 8.32 aufgrund der dielektrischen Randschichten Depolarisationsfelder auf. Mit

$$P + \epsilon_0 \epsilon_{ferro} E_{ferro} = \epsilon_0 \epsilon_{oxide} E_{oxide} \quad (8.4)$$

und

$$U = E_{oxide} d_{oxide} + E_{ferro} d_{ferro} \quad (8.5)$$

erhält man für die Feldstärke  $E_{ferro}$ , die über dem ferroelektrischen P(VDF/TrFE)-Copolymer abfällt

$$E_{ferro} = \frac{\epsilon_{oxide} \cdot U}{\epsilon_{oxide} d_{ferro} + \epsilon_{ferro} d_{oxide}} - \frac{P \cdot d_{oxide}}{\epsilon_0 (\epsilon_{oxide} d_{ferro} + \epsilon_{ferro} d_{oxide})} \quad (8.6)$$

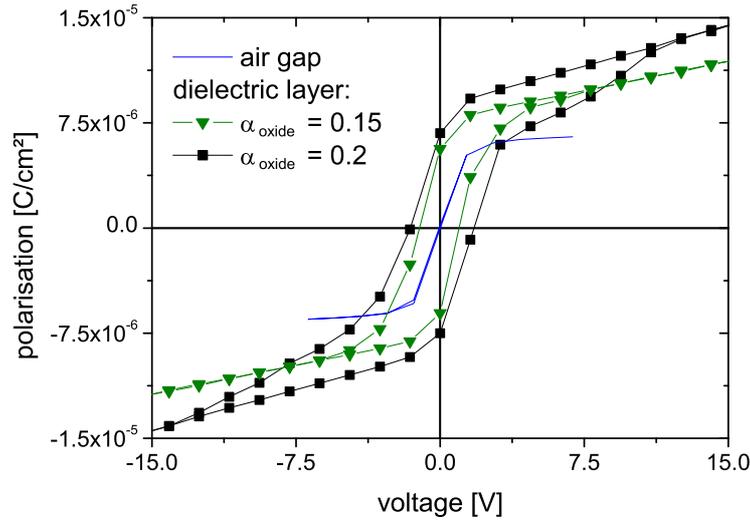
Hierbei ist  $\epsilon_{ferro}$  der elektronische Beitrag zur relativen Permittivität des ferroelektrischen Copolymers,  $\epsilon_{oxide}$  die relative Permittivität für die dielektrischen Randschichten und  $E_{oxide}$  die Feldstärke, die über den dielektrischen Randschichten abfällt.

Das Feld  $E_{ferro}$  besteht also aus einem Beitrag, der aus der anliegenden Spannung  $U$  resultiert, und dem schwächenden Depolarisationsfeld, das aus der Polarisation  $P$  des Ferroelektrikums herrührt. Das Depolarisationsfeld ist proportional zur ferroelektrischen Polarisation und verschwindet folglich bei der Koerzitivfeldstärke  $E_c$ . Für  $E_c$  ergibt sich somit

$$E_c = \frac{\epsilon_{oxide} \cdot U}{\epsilon_{oxide} d_{ferro} + \epsilon_{ferro} d_{oxide}} \quad (8.7)$$

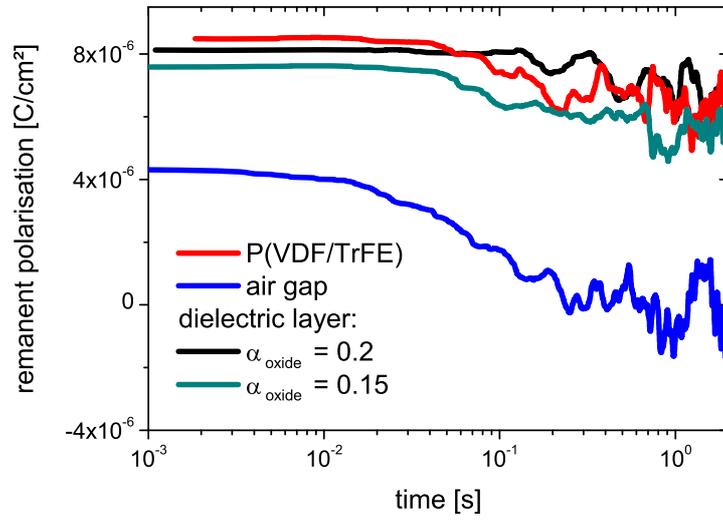
Bei den Simulationen in Abb. 8.33 ist die Hysterese jedoch komplett verschwunden, d. h. die mikroskopische Betrachtung liefert  $E_c = 0$ . Wie in Abb. 8.36 gezeigt wird, können durch die induzierten Dipolmomente der dielektrischen Randschichten die äußeren Dipole des Ferroelektrikums gepinnt werden. Da dieser Pinning-Effekt im Falle eines Luftspaltes nicht vorhanden ist, können die Monomere leichter umklappen und zum Verschwinden der Hysterese führen.

In diesem Zusammenhang könnten Messungen an dünnen Copolymerfilmen mit vorhandenem Luftspalt weitere Erkenntnisse hierzu liefern, wobei sich solche Messungen in der Praxis schwierig gestalten.

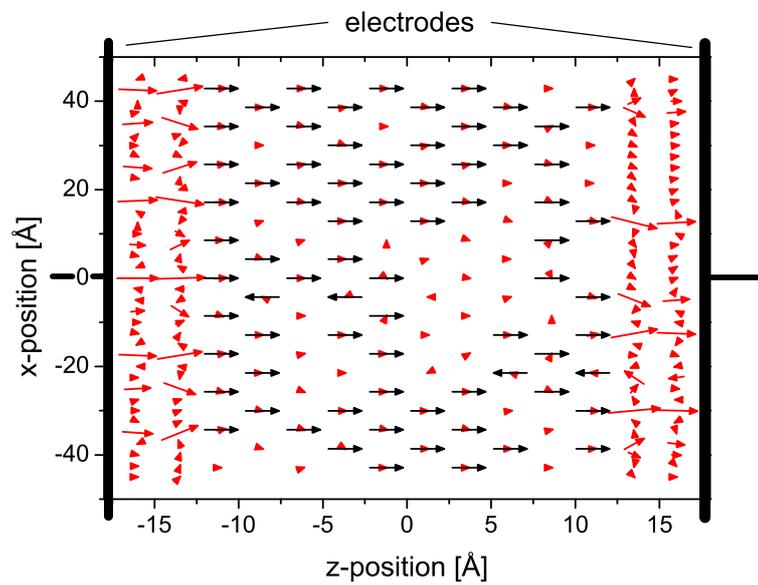


**Abb. 8.34:** Ferroelektrische Hysterese einer 2-dimensionalen P(VDF/TrFE)-Probe. Die Temperatur beträgt  $T = 300 \text{ K}$  und der Elektrodenabstand ist  $d = 34.5 \text{ \AA}$ . Simuliert wurde das Copolymer mit beidseitigem Luftspalt bzw. dielektrischen Randschichten.

In Abb. 8.35 ist die zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation der Simulationen nach Abb. 8.33 und 8.34 dargestellt. Man sieht, dass im Falle eines Luftspaltes bereits nach  $0.2 \text{ s}$  keine remanente Polarisation mehr vorhanden ist. Im Falle der dielektrischen Randschichten wird für die Polarisierbarkeiten  $\alpha_{oxide} = 0.15$  bzw.  $\alpha_{oxide} = 0.2$  die remanente Polarisation wie im Falle des vollständig mit dem Copolymer gefüllten Kondensators aufrechterhalten.



**Abb. 8.35:** Zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation der P(VDF/TrFE)-Probe nach Abb. 8.33 und 8.34. Die Temperatur beträgt  $T = 300 \text{ K}$ .



**Abb. 8.36:** Momentaufnahme der permanenten und induzierten Dipolmomente für die Simulation mit dielektrischen Randschichten nach Abb. 8.33 bzw. 8.34 bei der remanente Polarisation für  $\alpha_{\text{oxide}} = 0.2$ .

In Abb. 8.36 sind die permanenten und induzierten Dipolmomente für die Simulation mit dielektrischer Randschicht für  $\alpha_{oxide} = 0.2$  für die remanente Polarisation  $P_{rem}$  dargestellt. Man erkennt, dass abgesehen von zwei Stellen, wo jeweils zwei in Reihe liegende Monomere umgeklappt sind, die Monomere weiterhin im polarisierten Zustand verharren. In den dielektrischen Randschichten treten hohe induzierte Dipolmomente an den Stellen auf, wo die x-Koordinaten der Randschichtdipole mit den x-Koordinaten der an die Randschicht unmittelbar angrenzenden Monomere ungefähr übereinstimmen.

## Kapitel 9

# Stochastisch-dynamische Monte Carlo Simulation für Ionen

Wir betrachten ein Hopping-Modell für Ionen, welche in elektrischen Doppelmuldenpotenzialen thermisch aktiviert Platzwechsel zwischen den beiden Mulden durchführen.

### 9.1 Deterministische Komponente

#### 9.1.1 Berechnung der lokalen Feldstärken

Die lokale Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi$  am Ort  $\vec{r}_k$  des Ions  $k$  ergibt sich aus der Potenzialdifferenz aufgrund des angelegten Feldes  $\vec{E}_a$ , den Potenzialbeiträgen  $\Delta\varphi_{kj}$  der übrigen Ionen und induzierten Dipole und den Potenzialbeiträgen  $\Delta\varphi_{kj}^{image}$  aller Spiegelladungen bzw. -dipole.

$$\Delta\varphi(\vec{r}_k) = \Delta\varphi_a + \sum_{j=1, j \neq k}^N \Delta\varphi_{kj}(\vec{r}_k) + \sum_{j=1}^N \Delta\varphi_{kj}^{image}(\vec{r}_k) \quad (9.1)$$

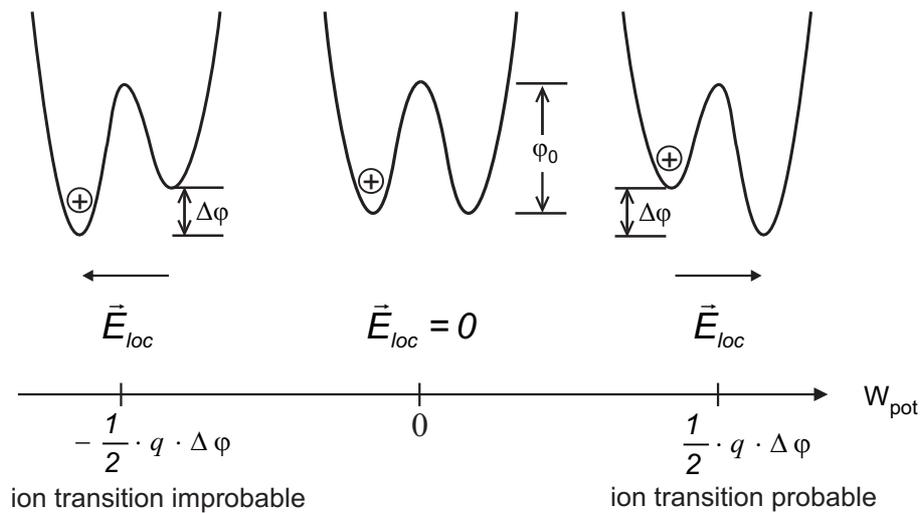
#### 9.1.2 Potenzielle Energie der Ionen

Ionen, die Platzwechsel zwischen den beiden Mulden eines Doppelmuldenpotenzials durchführen, erzeugen ein elektrisches Dipolmoment  $\vec{p} = \frac{1}{2} \cdot q \cdot \vec{\ell}$ . Für die potenzielle Energie findet sich eine vereinfachte mathematische Beschreibung, wenn die Symmetrieachse des Doppelmuldenpotenzials den Energienullpunkt darstellt. Somit hat  $W_{pot}$  hier die Bedeutung einer relativen potenziellen Energie  $\delta W_{pot}$ , also die potenzielle Energieänderung eines Ions aufgrund seiner Lage im Doppelmuldenpotenzial. Die Energie, die ein Ion aufgrund seiner Lage im lokal vorherrschenden elektrischen Feld aufweist, beträgt somit

$$W_{pot} = -\frac{1}{2} \cdot \vec{p} \cdot \vec{E}_{loc}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \cdot q \cdot \{\varphi(\vec{r}_+) - \varphi(\vec{r}_-)\} = \frac{1}{2} \cdot q \cdot \Delta\varphi(\vec{r}) \quad (9.2)$$

Hierbei ist  $E_{loc}$  das lokale Feld am Ort des Ions und  $\Delta\varphi$  die Potenzialdifferenz zwischen den beiden Potenzialmulden. Zwischen den beiden möglichen Plätzen eines Ions beträgt die Differenz der potenziellen Energie

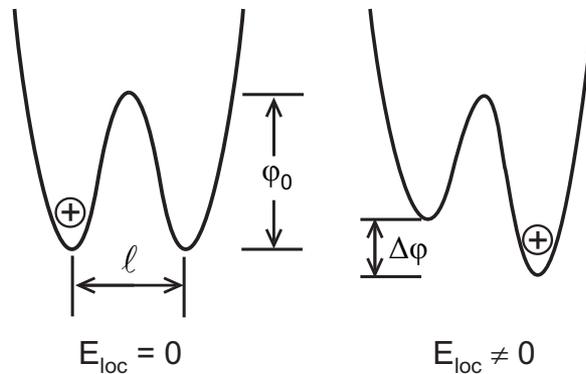
$$\Delta W_{pot} = q \cdot |\Delta\varphi| \quad (9.3)$$



**Abb. 9.1:** Potenzielle Energien einer Einzelladung für unterschiedliche lokale Felder gemäß Gl. (9.2).

### 9.1.3 Der thermisch aktivierte Umklappvorgang

Die Ionen fluktuieren thermisch aktiviert in Doppelmuldenpotenzialen gemäß der Boltzmann-statistik. Jede Doppelmulde des Systems hat dieselben intrinsischen Eigenschaften, d. h. gleiche potenzielle Barrierenhöhe  $\varphi_0$  und gleichen Abstand  $\ell$  der Potenzialmulden.



**Abb. 9.2:** Symmetrisches und asymmetrisches Doppelmuldenpotential mit der Potenzialbarriere  $\varphi_0$ . Bei vorhandenem Feld sind die beiden Mulden um die Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  gegeneinander verschoben und das Ion weist eine potenzielle Energie gemäß Gl. (9.2) auf.

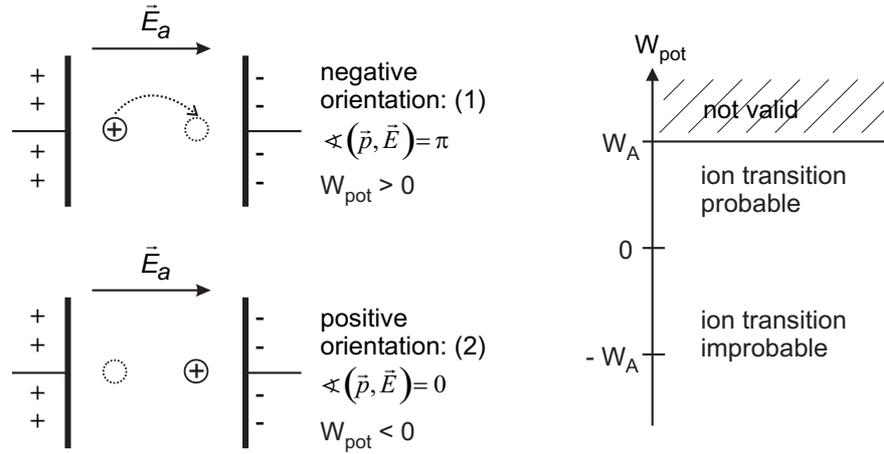
Ist kein lokales Feld vorhanden, so ist die Potentialdifferenz  $\Delta\varphi = 0$  und das Doppelmuldenpotential ist symmetrisch. Bei vorhandenem lokalem Feld werden die beiden Potenzialmulden gegeneinander verschoben, so dass der Potenzialverlauf nun asymmetrisch ist.

Ein Ion kann nun durch Aufnahme thermischer Energie (Phononen) oder potenzieller Energie (elektrisches Feld) die für einen Platzwechselvorgang über die Barrierenhöhe  $\varphi_0$  benötigte

Aktivierungsenergie  $W_A$  überwinden und den Platzwechsel ausführen. Für die entsprechende Übergangsrate  $w$  des Ions gilt:

$$w(\vec{E}_{loc}) = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - W_{pot}}{kT}\right\} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + \frac{1}{2} \cdot \vec{p} \cdot \vec{E}_{loc}}{kT}\right\} \quad (9.4)$$

Hierbei ist  $T$  die Temperatur in Kelvin, für die Boltzmannkonstante gilt  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  und die Phononenfrequenz  $\nu_0$  beträgt  $10^{12} \text{ Hz}$ . Diese Gleichung ist nur gültig für  $W_{pot} < W_A$ .



**Abb. 9.3:** Potenzielle Energie des Ions für positive und negative Orientierung.

Für die Umklappvorgänge aus der negativen Orientierung (1) in die positive Orientierung (2) und umgekehrt gilt:

$$w_{12} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - |W_{pot}|}{kT}\right\} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - \frac{1}{2} \cdot q \cdot \ell \cdot E_{loc}}{kT}\right\} \quad (9.5)$$

$$w_{21} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + |W_{pot}|}{kT}\right\} = \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + \frac{1}{2} \cdot q \cdot \ell \cdot E_{loc}}{kT}\right\} \quad (9.6)$$

Es gilt allgemein  $w_{12} > w_{21}$ . Die Übergangsrate nach Gleichung (9.4) ist umso größer, je größer die potentielle Energie des Ions ist. Jedes Ion weist seine individuelle Übergangsrate auf. Wenn sich die lokalen Felder im gesamten System nach einem Platzwechselfvorgang ändern, so ändern sich auch die unterschiedlichen Übergangsraten.

## 9.2 Probabilistische Komponente

In einem deterministischen Schritt wurden die lokalen Felder aller Ionen und ihre jeweiligen potentiellen Energien berechnet. Die mittlere Übergangszeit folgt somit nach Gleichung (9.4):

$$\tau = \frac{1}{w} = \tau_0 \cdot \exp\left\{\frac{W_A - W_{pot}}{kT}\right\} \quad (9.7)$$

Der nachfolgende probabilistische Schritt beruht auf dem Poisson-Prozess [23, 31, 69]. Analog zu Abschnitt 4.2 ergibt sich auch hier die einfache Darstellung für die tatsächliche Umklappzeit  $t_{flip}$  aus der mit  $-\ln(\xi)$  gewichteten mittleren Umklappzeit  $\tau$  (siehe auch [29, 2, 66]):

$$t_{flip} = -\tau(E_{loc}) \cdot \ln(\xi) \quad (9.8)$$

Das Ion mit der kürzesten Zeit  $t_{flip}$  führt anschließend den Platzwechsel aus und die Systemzeit wird um diese Zeit erhöht. Für die neue Konfiguration des Ionensystems wird der aktuelle Wert der Polarisierung berechnet und wieder dasjenige Ion gesucht, das als nächstes einen Platzwechsellvorgang durchführt. Diese Schleife wird solange ausgeführt, bis entweder eine vorgegebene Zahl von Platzwechsellvorgängen oder eine vorgegebene Simulationszeit erreicht ist.

### 9.3 Stochastisch-dynamischer Monte Carlo Algorithmus

Der implementierte *Algorithmus für die stochastisch-dynamische Monte Carlo Methode* lautet:

1. Generiere das System bestehend aus  $N_+$  positiven Ionen, die zwischen 2 Mulden Platzwechsel ausführen können, und  $N_-$  ortsfesten negative Ionen, deren elektronische Polarisierung zusätzlich über  $N_{ind} = N_-$  induzierte Dipole berücksichtigt wird.
2. Berechne zu Beginn nach Gl. (3.5) über den in Abschnitt 3.2 beschriebenen iterativen Algorithmus die stationären lokalen Felder an den Orten der induzierten Dipole. Hierbei werden die Elektroden nach Abschnitt 3.1 über die Spiegelungsmethode berücksichtigt.
3. Berechne nach Gl. (3.6) die Potenzialdifferenzen an den Orten der  $N_+$  positiven Ionen für die aktuelle Systemkonfiguration. Hierbei werden die Elektroden nach Abschnitt 3.1 über Spiegelladungen berücksichtigt.
4. Berechne die potenzielle Energie der möglichen Plätze für die positiven Ionen nach Gl. (9.2).
5. Bestimme nach Gl. (9.7) aus den Werten für die potenzielle Energie die mittleren Sprungzeiten  $\tau$  der Ionen.
6. Berechne aus den Zeiten  $\tau$  die tatsächlichen Sprungzeiten  $t_{flip}$  gemäß Gl. (9.8).
7. Suche aus den  $N_+$  positiven Ionen dasjenige mit der kleinsten Sprungzeit  $t_{flip_{min}}$ . Dieses führt einen Platzwechsel aus und die Systemzeit  $t$  wird um die Zeit  $t_{flip_{min}}$  vergrößert.
8. Berechne nach Gl. (3.5) über den in Abschnitt 3.2 beschriebenen iterativen Algorithmus die aktuellen stationären lokalen Felder an den Orten der  $N_{ind}$  induzierten Dipole. Hierbei werden die Elektroden nach Abschnitt 3.1 über Spiegeldipole berücksichtigt.
9. Berechne die aktuelle Polarisierung des Systems nach Gl. (2.26).
10. Überprüfe, ob die Systemzeit  $t$  kleiner ist als die vorgegebene Zeit  $t_{max}$  bzw. ob die Zahl der Durchläufe  $i$  kleiner ist als ein vorgegebener Maximalwert  $i_{max}$ . Sind beide Bedingungen erfüllt, dann gehe zurück zu (3.) für den nächsten Durchlauf  $i+1$ , ansonsten ist die Simulation hier beendet.

# Kapitel 10

## Ferroelektrika: *displacive type*

### 10.1 Theorie

Besteht ein System aus  $N = N_1 + N_2$  Ionen (Randbedingung), wobei sich  $N_1$  Ionen in Mulde 1 (Orientierung 1) und  $N_2$  Ionen in Mulde 2 (Orientierung 2) befinden, so gilt für die Änderung der Anzahl der Ionen mit der jeweiligen Orientierung unter Vernachlässigung der Ion-Ion-Wechselwirkung:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -w_{12} & w_{21} \\ w_{12} & -w_{21} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} \quad (10.1)$$

Die Randbedingung liefert  $\frac{d}{dt}N_1 = -\frac{d}{dt}N_2$ . Das Gleichungssystem (10.1) ist somit singular, die Determinante der Transitionsmatrix ist Null. Die Umklappraten sind in diesem Fall - abgesehen von der Temperatur - lediglich vom außen angelegten Feld abhängig. Das angegebene Gleichungssystem liefert für ein relaxierendes System eine gewöhnliche, lineare Differenzialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten.

$$\frac{1}{w_{12} + w_{21}} \cdot \frac{d(N_2 - N_1)}{dt} + N_2 - N_1 = N \cdot \frac{w_{12} - w_{21}}{w_{12} + w_{21}} = N \cdot \tanh\left(\frac{|W_{pot}|}{kT}\right) \quad (10.2)$$

Hierbei gilt für die Relaxationszeitkonstante des wechselwirkungsfreien Systems:

$$\tau_{sys} = \frac{1}{w_{12} + w_{21}} = \frac{1}{2 \cdot \nu_0 \cdot \cosh\left(\frac{W_{pot}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right)} \quad (10.3)$$

Für den Polarisationsvorgang gilt somit im wechselwirkungsfreien Fall die Relaxationsgleichung

$$\tau_{sys} \frac{dP(t)}{dt} + P(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} P(t) \quad (10.4)$$

Der soeben beschriebene Vorgang der Orientierungspolarisation wird auch als Debye-Relaxation bezeichnet. Für jeden Zeitpunkt  $t$  gilt somit, dass die Änderungsrate der Polarisation proportional ist zur Abweichung der Polarisation vom Gleichgewichtswert. Somit zeigen die Polarisationskurven den folgenden exponentiellen Verlauf, wobei die Systemrelaxationszeit gemäß Gleichung (10.3) berechnet wird.

$$P(t) = P_0 \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{sys}}\right) \right\} \quad (10.5)$$

Unter Vernachlässigung der Ion-Ion-Wechselwirkung wird die potenzielle Energie  $W_{pot}$  lediglich vom äußeren Feld bestimmt. Für den Fall, dass die Achsen der Doppelmuldenpotentiale parallel zum angelegten Feld liegen - wie z. B. im Fall des einfach kubischen Gitters -, gilt für die potenzielle Energie

$$W_{pot} = -\frac{1}{2} \cdot \vec{p} \cdot \vec{E}_a = \mp \frac{1}{2} \cdot p \cdot E_a \quad (10.6)$$

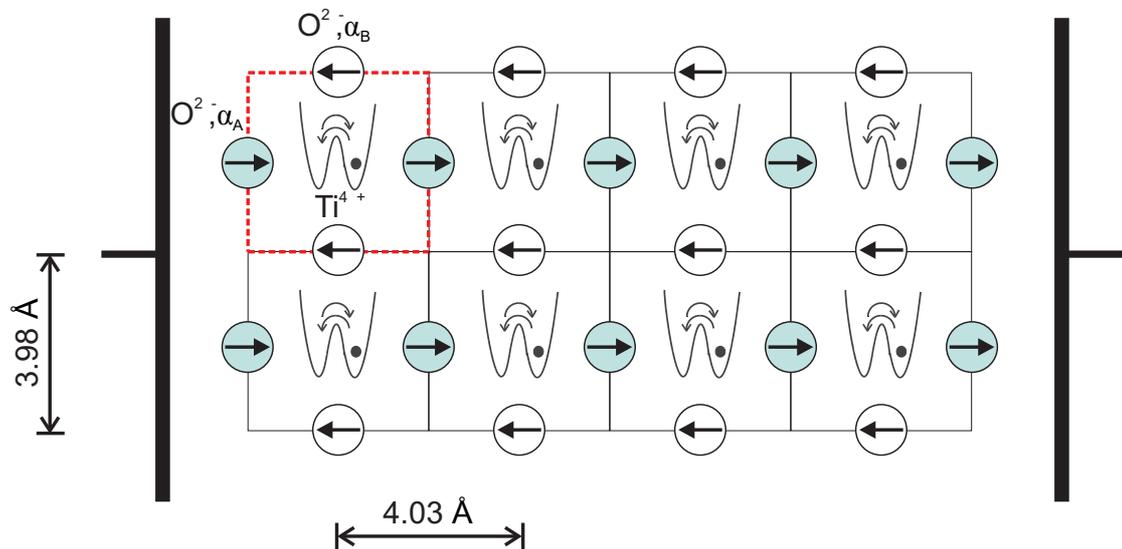
In Verbindung mit Gleichung (10.3) ergibt sich somit der folgende analytische Ausdruck für den Polarisationsvorgang bei einem wechselwirkungsfreien System mit zum außen angelegten Feld parallelen Achsen der Doppelmulden.

$$P(t) = P_0 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -t \cdot \nu_0 \exp \left( -\frac{W_A}{kT} \right) \cdot 2 \cosh \left( \frac{p \cdot E_a}{2kT} \right) \right] \right\} \quad (10.7)$$

Für den Fall statistisch verteilter Doppelmulden muss zusätzlich eine Verteilung der potenziellen Energien  $W_{pot}$  berücksichtigt werden. Ein analytischer Ausdruck in Analogie zu Gleichung (10.7) kann hier nicht abgeleitet werden.

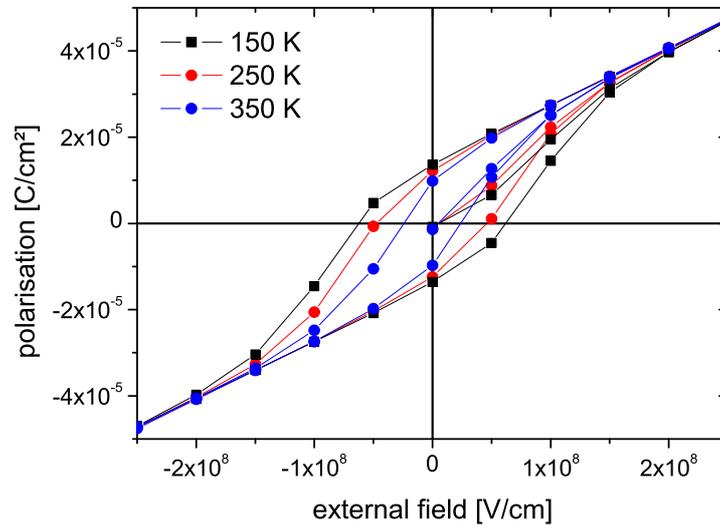
## 10.2 Kristallstruktur des Bariumtitanat

Bei dem anorganischen Bariumtitanat  $BaTiO_3$  handelt es sich um eine ferroelektrische Keramik mit Perovskitstruktur. Es existiert bei Raumtemperatur in der tetragonalen Phase. Abb. 10.1 zeigt die (2 0 0)-Ebene, wobei die Fläche einer einzelnen Einheitszelle rot strichliert dargestellt ist. Bei  $BaTiO_3$  werden die positiven Titanionen gegenüber den ortsfesten negativen Sauerstoffionen in z-Richtung verschoben, es gehört daher zu den sog. *displacive ferroelectrics*.

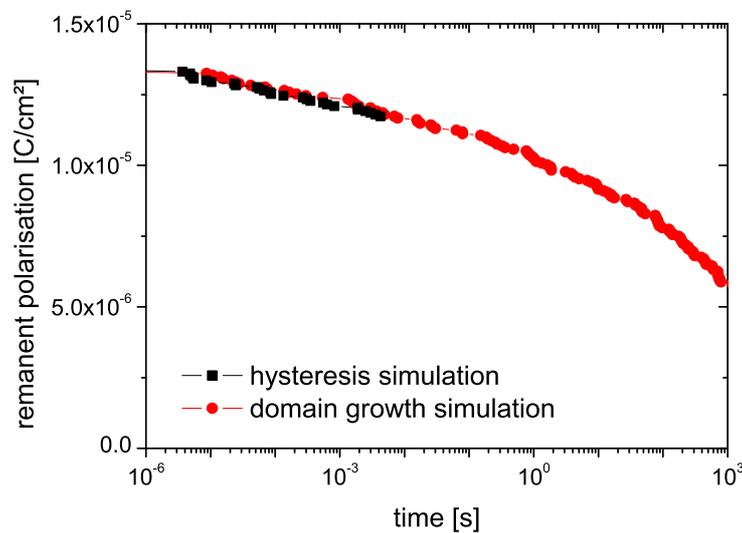


**Abb. 10.1:** (2 0 0)-Ebene des Bariumtitanatkristalls bestehend aus Titan- und Sauerstoffionen. Die elektronische Polarisation der Sauerstoffe wird über induzierte Dipole berücksichtigt.

Aufgrund des hohen Rechenaufwandes wurden lediglich Simulationen der (2 0 0)-Ebene durchgeführt. Die simulierten Hysteresen sind in Abb. 10.2 für unterschiedliche Temperaturen bei der Frequenz 10 Hz dargestellt.



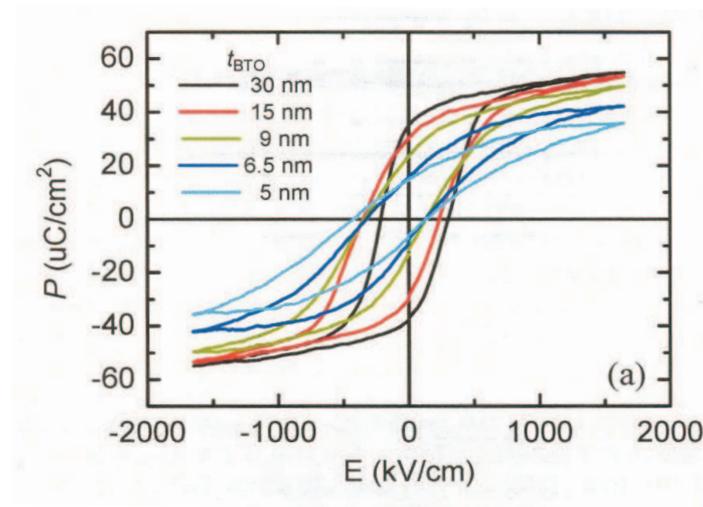
**Abb. 10.2:** Simulation der (2 0 0)-Ebene des Bariumtitanatkristalls für verschiedene Temperaturen. Die Ebene besteht aus  $N_{titanium} = 500 Ti^{4+}$ -Ionen und  $N_{oxygen} = 1045 O^{1.91-}$ -Ionen. Die Ebene weist keine Nettoladung auf.



**Abb. 10.3:** Zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation der (2 0 0)-Ebene des  $BaTiO_3$  für die Hysteresesimulation nach Abb. 10.2 bzw. die Simulation des Domänenwachstums nach Abb. 10.5 bis 10.7. Die Temperatur beträgt 250 K.

Kim et al. zeigten durch Messungen an Bariumtitanatfilmen, dass auch bei dünnen  $BaTiO_3$ -Systemen wie in Abb. 10.4 ferroelektrische Hysteresen auftreten [35, 36]. Mit steigender Temperatur nehmen dabei remanente Polarisation und Koerzitivfeldstärke ab. Um Ladungsneutralität in der Ebene zu gewährleisten, wurden die Ladungen der negativen Sauerstoffionen modifiziert. Die Ladungen der Titanionen sind  $+4e$ , während die Ladungen der Sauerstoffionen  $-1.91e$  betragen. Die Polarisierbarkeit der Sauerstoffionen in den Hauptketten beträgt  $\alpha_A = 0.1 e\text{\AA}^2/V$ , während die Sauerstoffe der Seitenketten die Polarisierbarkeit  $\alpha_B = 0.2 e\text{\AA}^2/V$  aufweisen.

Die zeitliche Entwicklung der remanenten Polarisation von Abb. 10.2 ist in Abb. 10.3 für  $T = 250\text{ K}$  dargestellt. Mit der Zeit wird die remanente Polarisation allmählich abgebaut [36].



**Abb. 10.4:** Polarisationshysteresen für dünne Bariumtitanatfilme unterschiedlicher Dicke nach [35, 36].

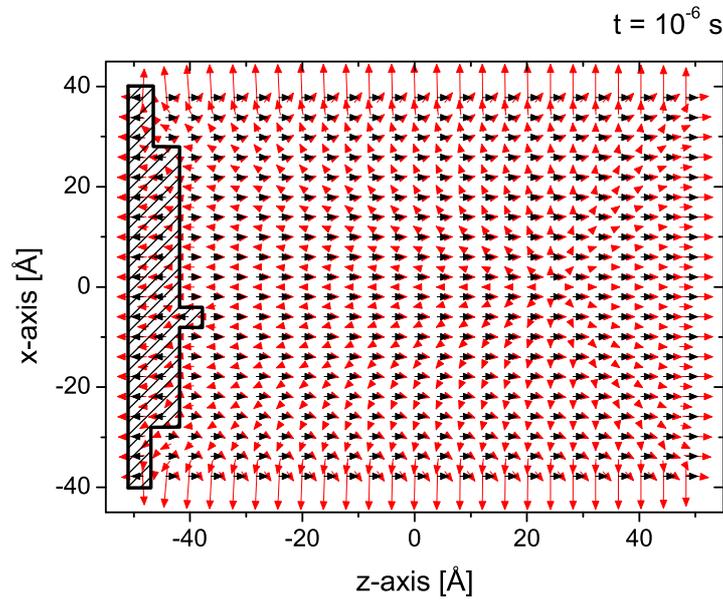
Die folgenden Abbildungen 10.5 bis 10.7 zeigen Momentaufnahmen der Dipolmomente zu verschiedenen Zeiten  $t$ . Die Probe wurde zuvor bei  $T = 250\text{ K}$  mit  $E_a = 3 \cdot 10^8\text{ V}/\text{cm}$  polarisiert. Anschließend wurde das Feld abgeschaltet ( $E_a = 0$ ) und es erfolgte ein Relaxationsprozess. Bei  $t = 10^{-6}\text{ s}$  erkennt man in Abb. 10.5, dass elektrodennahe Ionen von der Elektrode angezogen wurden und einen Platzwechsel ausgeführt haben. Ausgehend von der linken Elektrode wächst eine negativ orientierte Domäne mit fortschreitender Zeit immer weiter in das Innere der Probe und führt so allmählich zum Abbau der Polarisation. Abb. 10.7 zeigt, dass die Domäne bei  $t = 10^2\text{ s}$  erkennbar angewachsen ist.

Für dünne  $BaTiO_3$ -Filme fällt die remanente Polarisation durch das in Abb. 10.5-10.7 gezeigte Domänenwachstum somit schneller ab als für dickere Systeme. Für dickere Systeme muss die negativ orientierte Domäne entsprechend größer sein, um den gleichen Abfall von  $P_{\text{rem}}$  zu verursachen.

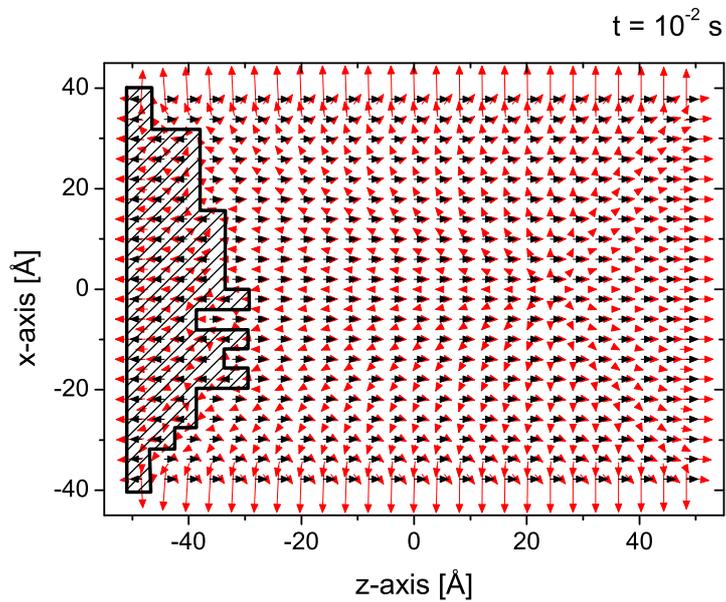
Bei den Simulationen in Abb. 10.8 bis 10.10 wurde bei  $(z, x) = (-24.18, 5.97)\text{ \AA}$  ein Defekt in Form einer Titanfehlstelle eingebaut.

Die Momentaufnahmen zeigen, dass wieder ausgehend von der linken Elektrode eine negativ orientierte Domäne mit fortschreitender Zeit immer weiter in das Innere der Probe wächst. Die in  $z$ -Richtung benachbarten Titanionen haben ihre energetisch günstigste Lage in den Mulden der Doppelmuldenpotenziale, die der Fehlstelle am nächsten liegen. Diese Tat-

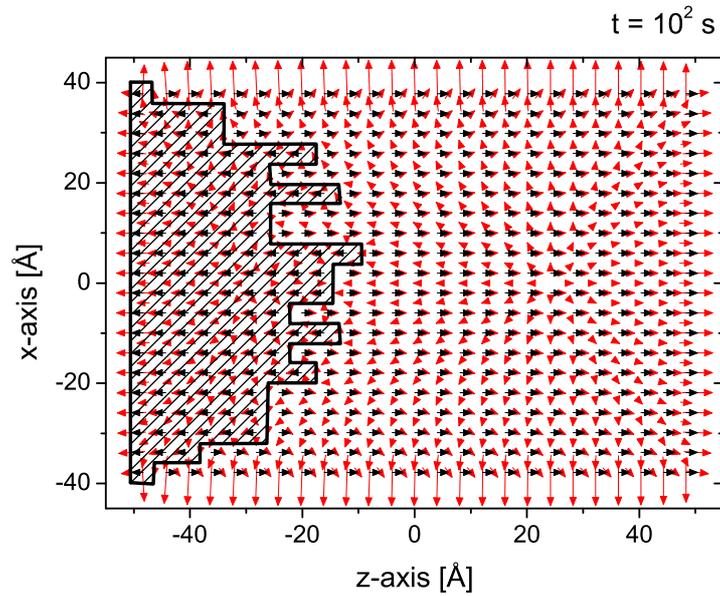
sache resultiert in einem Pinning-Effekt. Die Fehlstelle hat hierbei einen lokalen Einfluss auf das Domänenwachstum, was man anhand der Abbildungen 10.9 bis 10.10 deutlich erkennt.



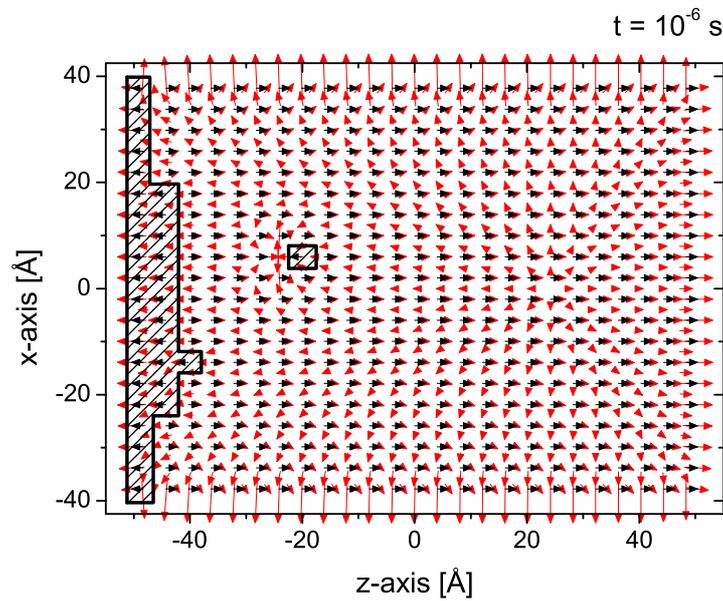
**Abb. 10.5:** Momentaufnahme der permanenten (schwarz) und induzierten (rot) Dipolmomente für die remanente Polarisation nach  $t = 10^{-6}$  s.



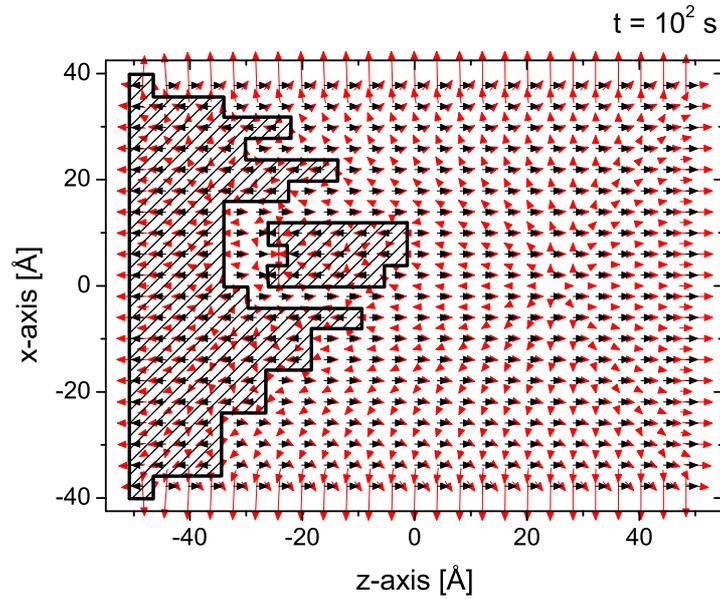
**Abb. 10.6:** Momentaufnahme der permanenten (schwarz) und induzierten (rot) Dipolmomente für die remanente Polarisation nach  $t = 10^{-2}$  s.



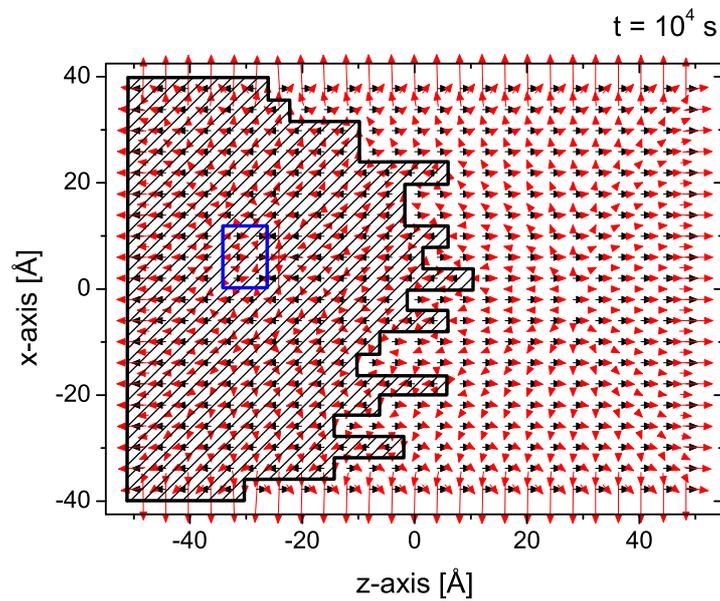
**Abb. 10.7:** Momentaufnahme der permanenten (schwarz) und induzierten (rot) Dipolmomente für die remanente Polarisation nach  $t = 10^2 \text{ s}$ .



**Abb. 10.8:** Momentaufnahme der permanenten (schwarz) und induzierten (rot) Dipolmomente für die remanente Polarisation bei vorhandener Titanfehlstelle nach  $t = 10^{-6} \text{ s}$ .



**Abb. 10.9:** Momentaufnahme der permanenten (schwarz) und induzierten (rot) Dipolmomente für die remanente Polarisation bei vorhandener Titanfehlstelle nach  $t = 10^2 \text{ s}$ .



**Abb. 10.10:** Momentaufnahme der permanenten (schwarz) und induzierten (rot) Dipolmomente für die remanente Polarisation bei vorhandener Titanfehlstelle nach  $t = 10^4 \text{ s}$ . Der blau markierte Bereich wird durch die Fehlstelle gepinnt.

# Kapitel 11

## Zusammenfassung

Es wurden Dipolssysteme bestehend aus induzierten Dipolen und permanenten Dipolen bzw. Ionen mit Hilfe von numerischen Simulationen im Hinblick auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersucht. Die Computereperimente wurden unter Einbeziehung realistischer Materialparameter (z. B. Gitterkonstanten, Dipolmomente, Polarisierbarkeiten, ...) mit einer stochastisch-dynamischen Monte Carlo Methode durchgeführt, die sowohl eine deterministische, als auch eine probabilistische Komponente aufweist. Der Einfluss leitender Elektroden wurde über die Spiegelungsmethode implementiert. Es wurde gezeigt, dass sich ferroelektrische und dielektrische Phänomene mit einem Modell beschreiben lassen, dessen wesentliche Grundlage die elektrostatische Wechselwirkung ist.

Für die über induzierte Punktdipole modellierten unpolaren Dielektrika wurden mit der Methode der lokalen Felder Dipolmomente, Polarisierung und effektive Suszeptibilitäten simuliert. Für homogene Dielektrika mit einem virtuell ins Unendliche fortgesetzten kubischen Gitter erhält man an den Orten der induzierten Punktdipole das lokale Feld gemäß der Lorentzformel (6.1) bzw. Gl. (6.6). Die Dipolmomente weisen in diesem Fall lediglich z-Komponenten auf. Abgesehen vom Fall paralleler Phasen gleicher Gitterkonstanten treten für heterogene Nanodielektrika zusätzliche x- bzw. y-Komponenten des Dipolmomentes auf. Für diese wurde das Verhalten der lokalen Felder und Dipolmomente an Grenzflächen betrachtet. Verspannungen bzw. stetige Änderungen der Gitterkonstanten und Polarisierbarkeiten an Grenzflächen wurden hierbei nicht berücksichtigt, können aber wie für den Fall der *functionally graded materials* gezeigt mit der Methode der lokalen Felder simuliert werden. Im Falle der sog. *binary mixtures* aus statistisch verteilten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen auf kubischen Gitterplätzen wurden effektive Suszeptibilitäten berechnet und mit dem makroskopischen Mischungsgesetz nach Maxwell-Garnett verglichen. Eine deutliche Abweichung tritt hier für einen großen dielektrischen Kontrast der beiden Phasen bei großem Volumenanteil der Phase kleinerer Polarisierbarkeit auf. Die größten lokalen Felder treten dort auf, wo Dipole mit der größeren Polarisierbarkeit lange Ketten in Feldrichtung bilden. Für einen vorhandenen Luftspalt wurde gezeigt, dass die effektive Suszeptibilität von der Lage des Luftspaltes abhängt. Die Erklärung hierfür erfolgt über die Spiegeldipolreihe. Weitere heterogene Nanodielektrika wurden in [46] simuliert. Für nanoskalige dielektrische Kugeln wurde gezeigt, dass die makroskopische Annahme uniformer Dipolmomente bzw. uniformer lokaler Felder mit ausschließlich z-Komponenten falsch ist. Es tritt hier ein Grenzflächeneffekt am Interface Kugel-Luft auf, der abweichend von der makroskopischen Theorie bis in die Kugel hineingreift. Die lokalen Felder an der Kugeloberfläche werden ferner durch die dort vorhandene Mikrostruktur maßgeblich beeinflusst. Mit wachsen-

dem Kugeldurchmesser nähern sich die lokalen Felder den makroskopischen Werten allmählich an.

Polare amorphe Dielektrika bestehend aus statistisch verteilten bidirektionalen permanenten Dipolen wurden mit der stochastisch-dynamischen Monte Carlo Rechnung näher untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Dipol-Dipol Wechselwirkung zu dem bekannten Kohlruschverhalten führt, d. h. die Relaxationen können über gedehnte Exponentialfunktionen nach Gl. (7.1) beschrieben werden. Polarisations- und Depolarisationsströme weisen hierbei ein ähnliches Zeitverhalten auf. Im Vergleich zu den wechselwirkungsfreien Kurven führt die Dipol-Dipol Wechselwirkung zu einer Retardierung des Polarisationsprozesses. Die Polarisationstransienten werden in beiden Fällen für größere externe Felder oder höhere Temperaturen zu kleineren Zeiten verschoben. Es wurde ferner gezeigt, dass es aus der Betrachtung wechselwirkender Systeme nicht direkt möglich ist, Rückschlüsse auf den Einzelprozess zu ziehen, d. h. die intrinsische Aktivierungsenergie eines einzelnen Dipols kann nicht direkt aus dem Experiment ermittelt werden. Parametervariationen haben gezeigt, dass das Kohlruschverhalten für größere Dipolmomente bzw. größere Dipoldichten immer ausgeprägter wird. Es wurde mit den Integraltransformationen des Dielektrischen Zirkels [14] und mit dem Feldumkehrexperiment nach Guo [21] gezeigt, dass die wechselwirkenden Dipolssysteme keine LTI-Systeme darstellen und keine statische Relaxationszeitverteilung aufweisen. Die Dipol-Dipol Wechselwirkung ist maßgeblich für ein zeitvariantes Systemverhalten und eine dynamische Verteilung der Relaxationszeiten verantwortlich.

Der Schwerpunkt der Simulationen von Systemen mit induzierten und permanenten Dipolen lag auf dem ferroelektrischen *PVDF* bzw. dessen Copolymer *P(VDF/TrFE)*. Es wurden ferroelektrische Hysteresen der Polarisation und die Temperaturabhängigkeit von remanenter Polarisation und elektrischer Suszeptibilität bzw. der ferro-para Phasenübergang simuliert. Im paraelektrischen Bereich wurde ein Curie-Weiss Verhalten der Suszeptibilität gefunden. In Analogie zu Experimenten fand man auch eine Abnahme der Koerzitivfeldstärke über der Schichtdicke. Simulationen zum ferroelektrischen Schalten zeigten einen ausgeprägten *Pinning-Effekt* der Elektroden. Bei den Betrachtungen mit beidseitigem Luftspalt verschwand die Ferroelektrizität, wohingegen für dielektrische Randschichten die typischen Hysteresen gefunden wurden. Simulationen der (2 0 0)-Ebene von Bariumtitanat lieferten ebenfalls die typischen Hysteresen. Der Elektrodeneffekt führte hier zur Domänenbildung vor der Elektrode und es konnte ein Domänenwachstum beobachtet werden. Hierbei wurde ferner der lokale Einfluss einer Diskontinuität in Form einer Titanfehlstelle auf das Domänenwachstum gezeigt.

Für die weiteren Simulationen des *P(VDF/TrFE)*-Copolymers sollen die dielektrischen Randschichten als amorphe Strukturen modelliert werden. Bei konstanter Dicke dieser dielektrischen Schichten soll anschließend die Polymerschichtdicke variiert und die Abhängigkeit der remanenten Polarisation von der Polymerschichtdicke ermittelt werden.

Für die Simulationen der (2 0 0)-Ebene des Bariumtitanats soll ebenfalls der Einfluss dielektrischer Randschichten betrachtet werden. Der lokale Einfluss einer Diskontinuität auf das Domänenwachstum soll nun in Form einer Sauerstofffehlstelle untersucht werden. Die Simulationen zum Bariumtitanat sollen in Zukunft für dreidimensionale Anordnungen ganzer Gitterzellen erfolgen.

# Anhang A

## $P(E_a)$ für statistisch verteilte Dipole

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dipol positiv orientiert ist? Befindet sich ein Dipol in negativer Orientierung, d. h.  $W_{pot} > 0$ , so gilt für die Umklapprate in die positive Orientierung Gleichung (4.4). Analog gilt für den umgekehrten Fall, d. h.  $W_{pot} < 0$ , Gleichung (4.5). Die Wahrscheinlichkeit für positive/negative Orientierung ist somit das Verhältnis aus Umklapprate in die positive/negative Orientierung zur Summe der Umklappraten in die positive und negative Orientierung. Es handelt sich hierbei also um einen zeitlichen Mittelwert.

$$\begin{aligned}\varphi^+ &= \frac{w_{12}}{w_{12} + w_{21}} = \frac{\nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - |W_{pot}|}{kT}\right\}}{\nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - |W_{pot}|}{kT}\right\} + \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + |W_{pot}|}{kT}\right\}} \\ &= \frac{\exp\left\{\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\} + \exp\left\{\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}} \stackrel{W_{pot} > 0}{=} \frac{\exp\left\{\frac{W_{pot}}{kT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\} + \exp\left\{\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}}\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\varphi^- &= \frac{w_{21}}{w_{12} + w_{21}} = \frac{\nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + |W_{pot}|}{kT}\right\}}{\nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A - |W_{pot}|}{kT}\right\} + \nu_0 \cdot \exp\left\{-\frac{W_A + |W_{pot}|}{kT}\right\}} \\ &= \frac{\exp\left\{-\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\} + \exp\left\{\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}} \stackrel{W_{pot} < 0}{=} \frac{\exp\left\{\frac{W_{pot}}{kT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\} + \exp\left\{\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}}\end{aligned}\quad (2)$$

Es gilt also für die statische Einstellwahrscheinlichkeit in positive bzw. negative Richtung:

$$\varphi^\pm = \frac{\exp\left\{\pm\frac{|W_{pot}|}{kT}\right\}}{\exp\left\{\frac{W_{pot}}{kT}\right\} + \exp\left\{-\frac{W_{pot}}{kT}\right\}}\quad (3)$$

Ein einzelner Dipol hat das folgende Dipolmoment in z-Richtung:

$$\bar{p}_z = p \cos\vartheta \cdot \varphi^+ - p \cos\vartheta \cdot \varphi^- = p \cos\vartheta \cdot \tanh\left(\frac{|W_{pot}|}{kT} \cos\vartheta\right)\quad (4)$$

$\vartheta$  ist der Winkel zwischen Dipolachse und dem Vektor senkrecht zur Elektrode. Für ein System aus statistisch verteilten bidirektionalen Dipolen ergibt sich folgendes mittleres Dipolmoment

in z-Richtung:

$$\langle \bar{p}_z \rangle_\Omega = \frac{\int \bar{p}_z d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\int_{\Phi=0}^{\Phi=2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} p \cos\vartheta \cdot \tanh\left(\frac{|W_{pot}|}{kT} \cos\vartheta\right) \sin\vartheta d\vartheta d\Phi}{4\pi} \quad (5)$$

Nach Substituierung von  $\cos\vartheta$  durch die Variable  $x$  und numerische Berechnung des bestimmten Integrals in Gleichung (5) erhält man folgende Gleichung:

$$\langle \bar{p}_z \rangle_\Omega = \frac{1}{2} \cdot p \cdot \int_{-1}^1 x \cdot \tanh\left(\frac{|W_{pot}|}{kT} \cdot x\right) dx \quad (6)$$

Nach Multiplikation von Gleichung (6) mit der Dipoldichte  $n$  erhält man den erwarteten Verlauf der Polarisation [11].

# Anhang B

Dynamische Monte Carlo Simulationen benötigen unter Einbeziehung beider Dipolsorten (permanente und induzierte Dipole), sämtlicher Wechselwirkungen (elektrostatische Dipolfelder) und Einflüssen der Elektroden (Spiegeldipole) extreme Rechenleistungen und schnelle Rechner. Massiv parallelverarbeitende Höchstleistungsrechner mit gemeinsamem Speicher und Rechencluster mit verteiltem Speicher stellen höchste Rechenleistung bei minimalem Zeitaufwand bereit.

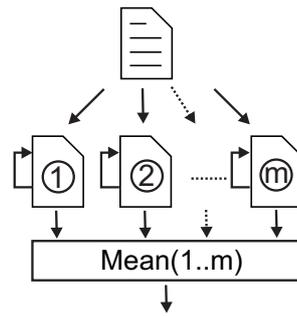
## Message Passing Paradigma

Für die Hardwarearchitektur eines Parallelrechners liefert das message-passing Paradigma eine flexible Möglichkeit der parallelen Programmierung [64]. Im Gegensatz zum sequentiellen Programm, bei dem ein (Haupt-)Programm alle Daten bearbeitet, besteht beim message-passing Paradigma das Programm aus  $m$  Teilprogrammen (sub-programs), die alle identisch sind, allerdings auf unterschiedlichen Daten ablaufen. Dieses Konzept bezeichnet man als *single program multiple data (SPMD)*. Die Variablen jedes Teilprogrammes haben alle den gleichen Namen, sie sind jedoch privat [64]. Die nun parallel ablaufenden Berechnungen werden als Prozesse bezeichnet. Dabei können die einzelnen Prozesse durch message-passing untereinander kommunizieren. Hierbei gibt es einen *master*-Prozess und  $m - 1$  *slave*-Prozesse.

Der wesentliche Standard *MPI: A Message-Passing Interface Standard* wurde im Jahre 1995 verabschiedet, 1997 folgte die Erweiterung *MPI-2: Extensions to the Message-Passing Interface*. Die Parallelisierung des in der high-level Programmiersprache ANSI-C geschriebenen sequentiellen Simulationsprogrammes erfolgte durch Linken mit der MPI-Bibliothek und Verwendung der externen Funktionen [70]. Die MPI-Bibliothek stellt im Wesentlichen zwei grundlegende Gruppen von Funktionen bereit. Einerseits handelt es sich hierbei um Methoden zur Prozessgenerierung, andererseits stehen zahlreiche Kommunikationsroutinen zur Verfügung. Zum Austausch elementarer Datentypen stehen die korrespondierenden MPI-Datentypen zur Verfügung. Für Verbundtypen müssen sog. *derived datatypes* selbst definiert werden.

## Simulation einer Schaltkurve

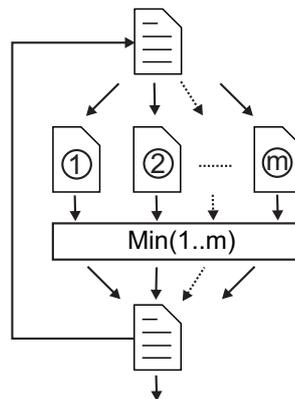
Im Hinblick auf die Berechnung des Polarisationsstromes  $j(t)$  erhält man eine geglättete  $\langle P(t) \rangle$ -Schaltkurve aus dem arithmetischen Mittel von  $m$  einzelnen  $P(t)$ -Simulationen. Diese  $m$  Einzelsimulationen laufen gemäß Abb. 1 unabhängig voneinander mit ihren jeweiligen Monte Carlo Schleifen parallel ab. Am Schluß erfolgt die Mittelwertbildung.



**Abb. 1:** Parallele Berechnung  $m$  einzelner Polarisations transienten und anschließende Berechnung des Mittelwertes liefert  $\langle P(t) \rangle$ .

## Simulation einer Hysterese

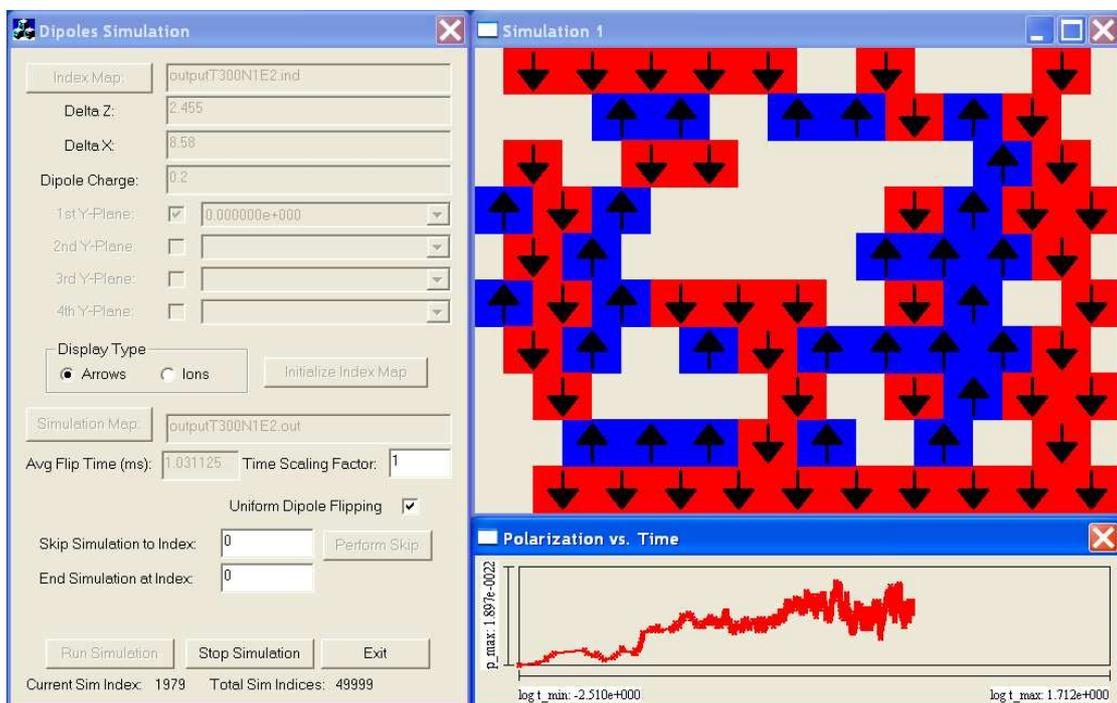
Hierbei handelt es sich um eine einzelne P(E)-Simulation, wobei die Umklappzeiten der  $N$  Dipole gemäß Abb. 2 auf  $m$  parallelen Prozessen unabhängig voneinander berechnet werden. Dabei erreicht man durch zyklische Partitionierung des gesamten Rechenaufwandes einen optimalen Lastausgleich der  $m$  parallelen Prozesse, wobei jeder Einzelprozess im Mittel  $\frac{N}{m}$  Umklappzeiten errechnet. Anschließend ermittelt jeder Prozess auf seiner jeweiligen Partition den Dipol mit der minimalen Umklappzeit  $t_{min,lok}$ . Die anschließende kollektive Kommunikationsroutine `MPI_Allreduce(&localdipole, &globaldipole, 1, MPI_DOUBLE_INT, MPI_MINLOC, MPI_COMM_WORLD)`; sammelt alle lokalen minimalen Zeiten ein und bestimmt das globale Minimum gemäß der gewählten Option `MPI_MINLOC`. Hierbei trägt der struct-Datentyp `MPI_DOUBLE_INT` der Tatsache Rechnung, dass jedem Prozess neben der globalen minimalen Umklappzeit  $t_{min,glob}$  auch der Index des zugehörigen Dipols mitgeteilt wird, um die neue Systemkonfiguration auf allen Prozessen zu synchronisieren.



**Abb. 2:** Parallele Berechnung der Umklappzeiten für eine einzelne Hysterese simulation und anschließende Ermittlung des Minimums liefert  $t_{flipmin}$ .

# Anhang C

Abb. 3 zeigt einen Screenshot des in Visual C++ programmierten, dialogfeldbasierten Visualisierungsprogrammes.



**Abb. 3:** Screenshot der Simulation für eine Ebene des Copolymers P(VDF/TrFE):70/30. Der zeitlich Verlauf der sich ändernden Momente der permanenten Dipole wird zusammen mit der sich über der Zeit entwickelnden Polarisationstransienten des gesamten Systems dargestellt.

In der Datei *IndexMapArray* werden neben den Gitterkonstanten für die permanenten Dipole die Mittelpunktsgoordinaten, die Orientierungen zu Beginn der Simulation, die Dipolladung und das Dipolmoment gespeichert.

Die während einer Simulation mit dem Monte Carlo Programm sich ändernden Orientierungen der permanenten Dipole werden über eine Codierung der Dipolindizes zusammen mit den jeweiligen Umklappzeiten in einer Datei *SimMapArray* abgelegt.

Nachdem durch das Laden der Datei *IndexMapArray* das System initialisiert wurde, erfolgt die Visualisierung der Simulation über die Datei *SimMapArray*.

Es werden lediglich die permanenten Dipolmomente dargestellt. Hierbei können für dreidimensionale Simulationen bis zu vier Dipolebenen simultan betrachtet werden. In einem weiteren Dialogfeld wird die sich über der Zeit entwickelnde Polarisationsstransiente des gesamten Systems in logarithmischem Maßstab abgebildet.

Für den Ablauf der Visualisierung kann die Zeit skaliert werden, man kann manuell die Visualisierung für spätere Konfigurationen starten lassen und den Ablauf zu beliebigen Zeiten anhalten.

# Literaturverzeichnis

- [1] ADAMEC, J. ; CALDERWOOD, J. H.: *Superposition of anomalous charging and discharging currents in polymeric dielectrics*, 2nd Int. Conf. On Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Erlangen, Germany, pp. 366-370 (1986).
- [2] BORTZ, A.B. ; KALOS, M.H. ; LEBOWITZ, J.L.: *A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin Systems*, Journal of Computational Physics, vol. 17, pp. 10-18 (1975).
- [3] BRONSTEIN, I.N. ; SEMENDJAJEW, K.A.: *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*, Leipzig : B. G. Teubner (1996).
- [4] BUNE, A.V. ; FRIDKIN, V.M. ; DUCHARME, S. ; BLINOV, L.M. ; PALTO, S.P. ; SOROKIN, A.V. ; YUDIN, S.G. ; ZLATKIN, A.: *Two-dimensional ferroelectric films*, Nature, vol. 391, pp. 874-877 (1998).
- [5] COELHO, R. ; ALADENIZE, B.: *Les diélectriques. Propriétés diélectriques des matériaux isolants*, Paris : Editions Hermès (1993).
- [6] DAKIN, T.W.: *Conduction and Polarization Mechanisms and Trends in Dielectrics*, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 22, no. 5, pp. 11-28 (2006).
- [7] DE BENEDICTIS, M. ; FARAG, N. ; KLIEM, H.: *Local fields, polarization, and electrode effects in systems of induced dipoles*, Physica Status Solidi (b), vol. 227, no. 2, pp. 491-501 (2001).
- [8] DUAN, C. ; MEI, W.N. ; YIN, W. ; LIU, J. ; HARDY, J.R. ; DUCHARME, S. ; DOWBEN, P.A. : *Simulations of ferroelectric polymer film polarization: The role of dipole interactions*, Phys. Rev. B, vol. 69, pp. 235106-1 - 235106-6 (2006).
- [9] DUCHARME, S. ; PALTO, S.P. ; FRIDKIN, V.M.: *Ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett films*, Handbook of Thin Films Materials, vol. 3, Academic Press (2002).
- [10] EMERSLEBEN, O.: *Das elektrische Feld einer Raumladung*, Annalen der Physik, Vierte Folge, vol. 82, no. 6, pp. 713-774 (1927).
- [11] FARAG, N.: *Monte-Carlo-Simulationen dielektrischer und ferroelektrischer Dipolsysteme*, Dissertation, Universität des Saarlandes (2002).
- [12] FARAG, N. ; KLIEM, H.: *Ferroelectric hysteresis in systems of permanent dipoles: a computer simulation*, Ferroelectrics, vol. 228, pp. 197-218 (1999).

- [13] FARAG, N. ; KLIEM, H.: *Interactions in point dipole systems: effects of size, electrodes, and lattice defects*, phys. stat. sol. (b) , vol. 233, no. 1, pp. 180-187 (2002).
- [14] FARAG, N. ; HOLTEN, S. ; WAGNER, A. ; KLIEM, H.: *Numerical Transformations of wide-range time- and frequency-domain relaxational spectra*, IEE Proc.-Sci. Meas. Technol., vol. 150, no. 2, pp. 65-74 (2003).
- [15] FARAG, N. ; KLIEM, H.: *Ferroelectricity in systems of induced and permanent dipoles: A Monte Carlo study*, J. Appl. Phys., vol. 90, no. 11, pp. 5713-5720 (2001).
- [16] FASCHING, G.: *Werkstoffe für die Elektrotechnik*, Wien: Springer-Verlag (1994).
- [17] FRENKEL, D. in *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, Jülich: John von Neumann Institute for Computing, NIC series, vol. 23 (2004).
- [18] FRÖHLICH, H.: *Theory of dielectrics* Oxford: Oxford University Press, 1990, reprint of a book by H. Fröhlich (1949).
- [19] FURUKAWA, T.: *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*, Phase Transitions, vol. 18, pp. 143-211 (1989).
- [20] GROSS, B.: *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, Paris: Librairie Scientifique Hermann et Cie (1953).
- [21] GUO, T. C. ; GUO, W. W.: *A transient-state theory of dielectric relaxation and some empirical laws*, IEEE CEIDP Ann. Rep., pp. 29-38 (1982).
- [22] HAASE, W. ; WROBEL, S.: *Relaxation Phenomena : Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*, Berlin: Springer-Verlag (2003).
- [23] HAENSLER, E.: *Statistische Signale*, Berlin: Springer-Verlag (1997).
- [24] HARRISON, J.S. ; OUNAIES, Z.: *Piezoelectric Polymers*, ICASE Report No. 2001-43, NASA Langley Research Center, pp. 1-26 (2001).
- [25] HOLTEN, S.: *MOS-Systeme: Dielektrische Eigenschaften unter Wasserstoffeinfluss und integrierte Filterstrukturen*, Dissertation, Universität des Saarlandes (2003).
- [26] HORI, T.: *Gate Dielectrics and MOS ULSIs* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (1997).
- [27] HUMMEL, R. E.: *Understanding Materials Science* New York: Springer-Verlag (2004).
- [28] JACKSON, J. D.: *Classical Electrodynamics* New York: John Wiley and Sons (1999).
- [29] JACOBONI, C. ; LUGLI, P.: *The Monte Carlo Method for Semiconductor Device Simulation*, Wien: Springer-Verlag (1989).
- [30] JANOVEC, V.: *On the theory of the coercive field of single-domain crystals of BaTiO<sub>3</sub>*, Czechosl. Journ. Phys., pp. 3-15 (1958).
- [31] JONDRAL, F. ; WIESLER, A.: *Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und stochastischer Prozesse für Ingenieure*, Stuttgart: B. G. Teubner (2000).

- [32] JONSCHER, A. K.: *Dielectric Relaxations in Solids*, London: Chelsea Dielectrics Press (1983).
- [33] JONSCHER, A. K.: *Universal Relaxation Law*, London: Chelsea Dielectrics Press (1996).
- [34] KÄRKKÄINEN, K. ; SIHVOLA, A.: *Analysis of a Three-Dimensional Dielectric Mixture with Finite Difference Method*, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, vol. 39, no. 5, pp. 1013-1018 (2001).
- [35] KIM, Y.S. ; KIM, D.H. ; KIM, J.D. ; CHANG, Y.J. ; NOH, T.W. ; KONG, J.H. ; CHAR, K. ; PARK, Y.D. ; BU, S.D. ; YOON, J. ; CHUNG, J. : *Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> films*, Appl. Phys. Let., vol. 86, pp. 102907-1 - 102907-3 (2005).
- [36] KIM, Y.S. ET AL. : *Nanoelectronic Days 2005*, Forschungszentrum Juelich, February 9-11 (2005).
- [37] KITTEL, C.: *Introduction to Solid State Physics*, New York: John Wiley and Sons (1996).
- [38] KLIEM, H.: *Vorlesung Werkstoffe der Elektrotechnik I/II*, Universität des Saarlandes (2007).
- [39] KLIEM, H. ; TADROS-MORGANE, R.: *Extrinsic versus intrinsic ferroelectric switching: experimental investigations using ultrathin PVDF Langmuir-Blodgett films*, J. Phys. D, vol. 38, pp. 1860-1868 (2005).
- [40] KLIEM, H.: *Kohlrausch Relaxations: New Aspects about the Everlasting Story*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 12, pp. 709-718, (2005).
- [41] KLIEM, H.: *On the superposition of relaxation processes in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, IEE Conf. Publ., vol. 239, pp. 176-178, (1984).
- [42] KLIEM, H.: *A comment on dielectric theory: Differential equations and permittivity*, J. Appl. Phys., vol. 70, no. 3, pp. 1861-1862, (1991).
- [43] KOHLRAUSCH, R.: *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*, Pogg. Ann., vol. 91, pp. 56-82, pp. 179-214 (1854).
- [44] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Simulating solid dielectrics using Monte-Carlo methods*, Proceedings ICSD 2004, Toulouse, vol. 2, pp. 554-557 (2004).
- [45] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Simulating nanodielectric composites using the method of local fields*, CEIDP Ann. Rep., pp. 310-313 (2004).
- [46] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Simulation of heterogeneous nanodielectrics using the local field method*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 12, pp. 844-853 (2005).
- [47] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Modelling non-exponential relaxations in interacting dipole systems*, Institute of Physics: Modelling, Simulation and Design of Dielectrics Conference, p. 22 (2005).

- [48] KUEHN, M. ; MARTIN, B. ; KLIEM, H.: *Computational investigations on the Kohlrausch empirical law in interacting systems*, CEIDP Ann. Rep., pp. 373-376 (2005).
- [49] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Computational investigations on the Kohlrausch relaxation law for interacting dipole systems*, Verhandlg. DPG (VI) 41, DF 7.6 (2006).
- [50] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Monte Carlo simulation of ferroelectric hystereses and switching processes for an interacting compound dipole system*, Electroceramics X, DFPP-O-22 (2006).
- [51] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Modelling non-exponential polarization relaxations in interacting dipole systems*, phys. stat. sol.(b), vol. 243, pp. 2913-2928 (2006).
- [52] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Time variance of interacting dipole systems*, phys. stat. sol.(b), vol. 244, pp. 1418-1428 (2006).
- [53] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Microscopic versus macroscopic calculation of nanodielectric spheres*, 12th Electrostatics Abstract Book, 20 (2007).
- [54] KUEHN, M. ; HOLTEN, S. ; KLIEM, H.: *Considerations on the origin of the Kohlrausch behaviour*, Proc. ICSD 2007, pp. 23-26, Winchester (2007).
- [55] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Monte Carlo simulations of ferroelectric properties based on a microscopic model for PVDF*, accepted by phys. stat. sol. (b) (2007).
- [56] KUEHN, M. ; KLIEM, H.: *Monte-Carlo simulations of ferroelectric properties for PVDF polymers and BaTiO<sub>3</sub> crystals*, EMF 11, Book of Abstracts 132 (2007).
- [57] LANDAU, D. P. ; BINDER, K.: *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge: Cambridge University Press (2005).
- [58] LEHNER, G.: *Elektromagnetische Feldtheorie für Ingenieure und Physiker*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag (1994).
- [59] LEWIS, T. J.: *Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 11, pp. 739-753 (2004).
- [60] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: *Electrode effects in solid electrolyte capacitors*, J. Appl. Phys., vol. 98, pp. 074102-1 - 074102-8 (2005).
- [61] MARTIN, B. ; KLIEM, H.: *Time domain polarisation measurements with the Sawyer-Tower method*, Proceedings ICSD 2007, Winchester, pp. 729-732 (2007).
- [62] MOULSON, A.J. ; HERBERT, J.M.: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chichester: John Wiley and Sons (2003).
- [63] RAABE, D.: *Computational Materials Science*, Weinheim: Wiley-VCH (1998).
- [64] RABENSEIFNER, R.: *Parallel Programming Workshop*, Research Centre Jülich, HLRS Stuttgart: Course Material 2006H (2006).

- [65] SIHVOLA, A.: *Electromagnetic mixing formulas and applications*, London: The Institution of Electrical Engineers (1999).
- [66] SINITSKI, A. ; SCHMIDT, V.H.: *Monte Carlo stochastic-dynamics study of dielectric response and nonergodicity in proton glass*, Phys. Rev. B, vol. 54, no. 2, pp. 842-848 (1996).
- [67] TADROS-MORGANE, R. ; KLIEM, H.: *Polarization curves of Langmuir-Blodgett PVDF-copolymer films*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 39, pp. 4872-4877 (2006).
- [68] WAGNER, A. ; KLIEM, H.: *Dispersive ionic space charge relaxation in solid polymer electrolytes: II. Model and simulation*, J. Appl. Phys., vol. 91, no. 10, pp. 6638-6649 (2002).
- [69] WEBER, H.: *Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik für Ingenieure*, B. G. Teubner (1992).
- [70] WILKINSON, B. ; ALLEN, M.: *Parallel Programming*, New Jersey: Prentice Hall (1999).
- [71] WOLFF, I.: *Grundlagen und Anwendungen der Maxwell'schen Theorie I*, Düsseldorf: VDI Verlag (1996).