

#### 4. Verschiedene Domänenwände

##### 4.1 Kristallographische Grenzflächen

Kohärente Grenzflächen in Kristallen, sog. Zwillingsgrenzen, sind im Grunde äquivalent mit den in dieser Arbeit diskutierten Domänenwänden. Unterscheiden sich die beteiligten Phasen allerdings sehr, dann wird die Grenzfläche in der Regel eine diskontinuierliche Struktur besitzen, so daß sie nur schwer beweglich sein wird. Mit dem Begriff Domänenwand verbindet man dagegen meist die Vorstellung einer leichten Beweglichkeit. Derartige Domänenwände sind dann eher zu erwarten, wenn die Strukturunterschiede der beteiligten Phasen klein sind. Wenn z.B. bei einer bestimmten Temperatur ein Material hoher Kristallsymmetrie in ein Material geringerer Symmetrie übergeht, dann sind meist mehrere Orientierungen des Kristalls geringerer Symmetrie energetisch gleichwertig, und in der Nähe der Übergangstemperatur können die Strukturunterschiede zwischen diesen verschiedenen Phasen klein sein. Gitterverzerrungen im Zusammenhang mit einem Phasenübergang haben wir bei ferromagnetischen, antiferromagnetischen und ferroelektrischen Stoffen bereits kennengelernt. Sie treten aber auch unabhängig von magnetischen oder elektrischen Erscheinungen auf. Aizu [4.1] hat vorgeschlagen, derartige Materialien, die unterhalb eines kritischen Punktes eine spontane elastische Deformation erleiden, in Analogie zum Ferromagnetismus als ferroelastische Stoffe zu bezeichnen.

Von vielen Beispielen seien hier das Vanadiumdioxid [4.2] und das Niobditellurid [4.3] genannt, die beide Domänenstrukturen zeigen, die unmittelbar an ferromagnetische oder ferroelektrische Bereichsstrukturen erinnern.

Bei der Diskussion der Domänenwände in Ferroelektrika sind wir zu dem Schluß gekommen, daß nichtlokale elastische Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle für die Struktur der Domänenwände spielen. Die gleichen Argumente sind auch auf die hier betrachteten Materialien anwendbar, weshalb Kittel seine Arbeit [3.21] auch

"Dicke der Domänenwände in ferroelektrischen und ferroelastischen Kristallen" nennen konnte. Die weitere Erforschung der nicht-lokalen elastischen Wechselwirkungen verspricht auch für diese Materialien interessante Ergebnisse.

#### 4.2 Phasengrenzflächen in geordneten Legierungen und äquivalenten Systemen

Viele physikalische Systeme lassen sich durch das sogenannte Ising-Modell beschreiben, welches jedem Punkt eines Gitters genau zwei mögliche Zustände zuordnet. Unter der Wirkung von Temperaturbewegung einerseits und Wechselwirkungen zwischen den Elementen andererseits ergibt dieses Modell bei einer bestimmten Temperatur einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Unterhalb der kritischen Temperatur führt die Wechselwirkung zu einer Kondensation der Elemente in einem der beiden Zustände, obwohl beide Zustände energetisch gleichwertig sind. Beispiele für Phasenübergänge, die mit dem Isingmodell beschrieben werden können, sind der Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Legierung, die Entmischung von festen und flüssigen Lösungen, der Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand und ferromagnetische Übergänge im Fall von extrem einachsigen Stoffen.

Schon van der Waals [4.4] hat in einem solchen thermodynamischen System eine Phasengrenzfläche berechnet, und zwar die Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Später nahmen Cahn und Hilliard [4.5] diese Untersuchungen mit dem Blick auf geordnete Legierungen wieder auf. Unter den neueren Arbeiten sind vor allem diejenigen von Rice [4.6], Kikuchi und Cahn [4.7] und Fisk und Widom [4.8] zu nennen.

Das in Strenge bisher unlösbare Ising-Modell läßt sich mit verschiedenen Näherungsansätzen behandeln. Der einfachste Ansatz, der die Wirkung, die ein Element von allen anderen erfährt, durch ein mittleres effektives Feld annähert, liegt den Arbeiten [4.4] und [4.5] zugrunde. Die Arbeit [4.7] geht von der weiterreichenden sogenannten cluster-Näherung aus. Die Arbeit von Fisk und

Widom schließlich berücksichtigt die kritischen Fluktuationen in konsistenter Weise mit Hilfe einer Zustandsgleichung, wie wir sie in Abschn. II.10.1d betrachtet haben.

Alle diese Theorien sind, was die mathematische Struktur des Ergebnisses angeht, äquivalent mit der Beschreibung von einfachen magnetischen Wänden. An die Stelle des Drehwinkels tritt als Variable der Anteil der Elemente, die sich in einem der beiden Zustände befinden, also je nachdem die Dichte, eine Konzentration oder ein Ordnungsgrad.

Die verschiedenen Theorien unterscheiden sich lediglich in der Interpretation der beteiligten Energieterme. So ist in der Theorie von Cahn und Hilliard derjenige Parameter, welcher der Austauschkonstante in Ferromagnetika entspricht, lediglich eine Funktion der Wechselwirkungen zwischen den Elementen. Im Gegensatz dazu ist diese "Korrelationsenergie" in der Theorie von Fisk und Widom mit der Korrelationslänge der statistischen Schwankungen und demnach mit der Entropie des Systems verknüpft.

Das Ising-Modell ist nur der einfachste Ansatz zur Beschreibung von Wänden in geordneten Legierungen. Es ist durchaus möglich, daß in einer solchen Wand nicht nur der Ordnungsgrad, sondern gleichzeitig auch die Konzentration der beteiligten Metalle und die mechanischen Spannungen variieren, so daß mehr als eine Variable zur Beschreibung der Grenzfälle notwendig ist. Systematische Rechnungen hierzu sind noch nicht bekannt. Je weiter man sich vom kritischen Punkt des jeweiligen Systems entfernt, um so schmaler werden im allgemeinen die Wände werden. Die in den zitierten Arbeiten benutzte Kontinuumsnäherung ist daher nur in der Umgebung der kritischen Punkte gültig. Trotzdem haben diese Rechnungen eine große Bedeutung vor allem für Festkörper, da die bei niedrigen Temperaturen zu beobachtenden Gefüge wesentlich durch die Beweglichkeit der Wände in der Umgebung der kritischen Temperatur bestimmt werden.

### 4.3 Domänenwände in diamagnetischen Stoffen unter den Bedingungen des de-Haas-van-Alphen-Effekts

Legt man an einen diamagnetischen Körper ein Magnetfeld von einigen  $10^4$  Oe, dann stellt sich in der Regel eine Magnetisierung von allenfalls einigen Gauß ein. Trotzdem können in sehr reinen Kristallen und bei sehr tiefen Temperaturen differentielle Suszeptibilitäten von der Größenordnung Eins entstehen, nämlich dann, wenn auf Grund des de-Haas-van-Alphen-Effekts die Magnetisierung eine rasch oszillierende Funktion des Feldes wird. Der de-Haas-van-Alphen-Effekt beruht auf einer durch das angelegte Feld induzierten Quantisierung der Elektronenbahnen auf den Fermiflächen. Maßgebend für diese Quantisierung ist nun nicht das äußere magnetische Feld  $H$ , sondern die magnetische Induktion  $B=H+4\pi I$ , worauf zuerst Shoenberg [4.9] hingewiesen hat. Sei etwa die Magnetisierung als Funktion der Induktion auf Grund der Theorie des de-Haas-van-Alphen-Effekts gegeben, dann erhält man die Magnetisierungskurve  $I(H)$  durch eine Scherungstransformation (Fig. 4.1). Immer wenn der Maximalwert der Ableitung  $d(4\pi I)/dB$  den Wert Eins überschreitet, dann besitzt die Magnetisierungskurve  $I(H)$  zwangsläufig einen instabilen Bereich, also einen unstetigen Phasenübergang. Condon [4.10] hat als erster auf die aus diesem Sprung in der Magnetisierungskurve folgende Domänenstruktur bei Proben mit einem endlichen Entmagnetisierungsfaktor hingewiesen, und Condon und Walstedt [4.11] haben die Existenz einer solchen Bereichsstruktur in Silbereinkristallen nachweisen können.

Die zugehörigen Domänenwände hat Privorotskii [4.12] berechnet. Die Ableitung mündet in einem Variationsproblem, welches analog zum Variationsproblem einer gewöhnlichen Blochwand ist. Die Weite der Wände ergibt sich als von der Größenordnung des Zyklotronradius der Elektronen bei dem gegebenen Feld. Eine direkte Beobachtung dieser Domänenwände ist bisher nicht gelungen.

### 4.4 Domänenwände in Flüssigen Kristallen

Flüssige Kristalle [4.13-14] sind im einfachsten Fall Flüssigkeiten, die aus langgestreckten, stabförmigen Molekülen bestehen,

wobei die Moleküle unterhalb einer kritischen Temperatur lokal parallel zueinander ausgerichtet sind, ohne daß eine Fernordnung besteht. Bezeichnen wir die mittlere Richtung der Moleküle an einem Ort  $\underline{r}$  durch den Einheitsvektor  $\underline{n}(\underline{r})$ , dann besitzen wir mit dem Vektorfeld  $\underline{n}(\underline{r})$  eine Beschreibung des flüssigen Kristalls, die analog zu der Beschreibung eines Ferromagneten durch das Vektorfeld  $\underline{a}(\underline{r})$  ist. Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der beiden Systeme zeigt jedoch auch wichtige Unterschiede:

1) Eine Flüssigkeit besitzt keine Kristallenergie, und damit entfällt eine entscheidende Voraussetzung für die Bildung von Domänenstrukturen. Allerdings können die Gefäßwände eine ausrichtende Kraft auf die Moleküle der Flüssigkeit ausüben.

2) Die Energie, die einer räumlich inhomogenen Ordnung der Moleküle entgegenstehen, läßt sich zwar ebenso wie in Ferromagnetika als Funktion der Ableitungen des Richtungsvektors darstellen, sie hat jedoch eine etwas kompliziertere Gestalt [4.15-17]:

$$e_A = \frac{1}{2} k_{11} (\nabla \underline{n})^2 + k_{22} (\underline{n} \cdot \nabla \times \underline{n})^2 + k_{33} [(\underline{n} \cdot \nabla) \underline{n} + q_0]^2 \quad (4.1)$$

Der erste Term gibt einen Widerstand gegen eine "Querbiegung" (engl. "splay") wieder, der zweite gegen eine "Verdrillung" (engl. "twist") und der dritte gegen eine "Längsbiegung" (engl. "bend").  $q_0 = 0$  beschreibt eine einfache "nematische" Phase, die einem gewöhnlichen Ferromagneten entspricht. Ist dagegen  $q_0 \neq 0$ , dann entsteht im Grundzustand eine "cholesterische" Phase, welche einem Antiferromagneten mit schraubenförmiger Spinanordnung (s. Abschn. 2.5) vergleichbar ist.

Trotz ihrer komplizierteren Gestalt entspricht die Korrelationsenergie der flüssigen Kristalle (4.1) dem Ansatz (II.3.2), den wir der allgemeinen Theorie der Blochwand zugrundegelegt haben. (Das den Term  $q_0$  enthaltende Glied macht keine Schwierigkeiten, da es bei der Variation herausfällt und nur für die Randbedingungen wichtig ist.)

3) In flüssigen Kristallen haben weitreichende Wechselwirkungen eine geringe Bedeutung. Es gibt keine Streufeldenergie und keine weitreichende elastische Wechselwirkung, weshalb diese Energien auch nicht Anlaß zu einer inhomogenen Struktur, also zu einer Domänenstruktur geben können.

Williams [4.18] beobachtete zwar in flüssigen Kristallen, an die ein elektrisches Feld angelegt war, eine feine, regelmäßige Bereichsstruktur ähnlich wie in einem einachsigen Ferromagneten. Die genauere Analyse (s. [4.14]) ergab jedoch, daß es sich dabei nicht um eine statische Domänenstruktur, sondern um eine mit einem Ladungstransport verbundene stationäre Struktur handelt.

Regelmäßige statische Bereichsstrukturen gibt es also in flüssigen Kristallen nach bisheriger Kenntnis nicht. Wenn jedoch in einem flüssigen Kristall auf Grund irgendwelcher Randbedingungen eine ebene, inhomogene Struktur entsteht, dann wird sie nach dem vorher Gesagten äquivalent mit der Struktur irgendeiner Blochwand sein. Das einfachste Beispiel hierfür ist der sog. Fredericks-Übergang [4.19], der in Fig. 4.2 erläutert wird, und den schon Zocher [4.15] analysiert hat. Enge Beziehungen bestehen auch zwischen der cholesterischen Schraubenstruktur und der schraubenförmigen Spinanordnung in Antiferromagnetika [4.20].

Wichtiger als ebene Strukturen sind in flüssigen Kristallen allerdings linienförmige Inhomogenitäten, da diese auch unabhängig von Oberflächen auftreten können. Nabarro [4.21] hat kürzlich die Zusammenhänge zwischen diesen Strukturen und den Bloch- und Néel-linien, die wir in Abschn. II.19 diskutierten, zusammenfassend dargestellt.

---

[4.1] K. Aizu, J. Phys. Soc. Japan 27, 387 (1969)

[4.2] P.J. Fillingham, J. Appl. Phys. 38, 4823 (1967)

[4.3] J. van Landuyt, G. Remaut, S. Amelinck, phys. stat. sol. 41, 271 (1970)

- [4.4] J.D. van der Waals, Z. Phys. Chem. 13, 657 (1894)
- [4.5] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958)
- [4.6] O.K. Rice, J. Phys. Chem. 64, 976 (1960)
- [4.7] R. Kikuchi, J.W. Cahn, J. Phys. Chem. Sol. 23, 137 (1962)
- [4.8] S. Fisk, B. Widom, J. Chem. Phys. 50, 3219 (1969)
- [4.9] D. Shoenberg, Phil. Trans. Roy. Soc. A255, 85 (1962)
- [4.10] J.H. Condon, Phys. Rev. 145, 526 (1966)
- [4.11] J.H. Condon, R.E. Walstedt, Phys. Rev. Lett. 21, 612 (1968)
- [4.12] I.A. Privorotskii, Z. Exp. Teor. Fiz. 52, 1755 (1967)  
[Sov. Phys. JETP 25, 1167 (1967)]
- [4.13] G.W. Gray, Molecular Structure and the Properties of  
Liquid Crystals (Academic Press, London, 1962)
- [4.14] H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 99 (1971)
- [4.15] H. Zocher, Physik. Z. 28, 790 (1927), Trans. Faraday  
Soc. 29, 945 (1933)
- [4.16] C.W. Oseen, Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933)
- [4.17] F.C. Frank, Disc. Faraday Soc. 25, 1 (1958)
- [4.18] R. Williams, J. Chem. Phys. 39, 384 (1963)
- [4.19] V. Freedericksz, A. Replewa, Z. Physik 42, 532 (1927)  
V. Freedericksz, V. Zolina, Trans. Faraday Soc. 29,  
919 (1933)
- [4.20] P.G. DeGennes, Sol. St. Commun. 6, 163 (1968)
- [4.21] F.R.N. Nabarro, J. Physique 33, 1070 (1972)

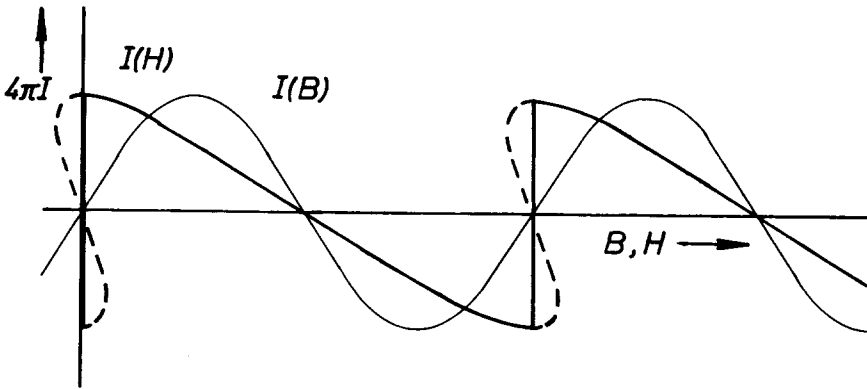


Fig. 4.1 Die Entstehung von Sprüngen in der periodischen Magnetisierungskurve des de-Haas-van-Alphen-Effekts

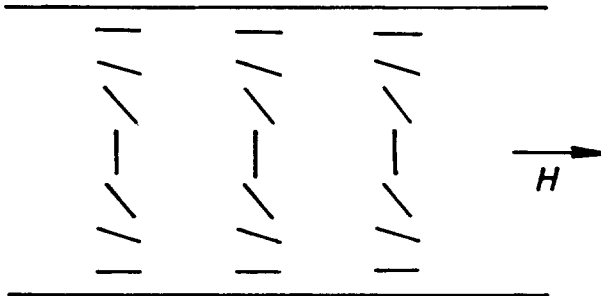


Fig. 4.2 Der sogenannte Freedericksz-Übergang in diamagnetischen nematischen Flüssigkeiten. Eine Schicht einer Flüssigkeit, die ohne Magnetfeld parallel zu den Begrenzungsflächen ausgerichtet ist, bildet oberhalb eines kritischen Feldes zwei  $90^\circ$ -Wände aus, um sich im Innern der senkrecht zum Feld orientieren zu können.



Allen Mitarbeitern des Instituts für Physik am Max-Planck-Institut für Metallforschung und des Instituts für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart möchte ich herzlich für viele Diskussionen und ihre Unterstützung danken. Besonders nennen möchte ich Prof. Dr. A. Seeger, Prof. Dr. H. Kronmüller, Dr. H. Willke, Dr. H. Gessinger, Dipl. Phys. H. Riedel, U. Habermeier, S. Höcker und H.R. Hilzinger, die größere oder kleinere Teile des Manuskripts durchgesehen haben und durch kritische Anregungen zu seiner Verbesserung beitrugen. Mein Dank gilt auch den Damen des Instituts, vor allem Frau B. Kuhn, Frau G. Waibel und Fräulein R. Schäfer, für ihre unermüdliche Mitarbeit bei der Herstellung des Manuskripts, und nicht zuletzt meiner Frau für ihre Geduld und ihre Hilfe.

A. Hubert