

---

# Kapitel 1

## Einleitung

---

Die Ursache der Relaxoreigenschaften ungeordneter ferroelektrischer Mischkristalle bzw. Keramiken ist seit langem eine ungeklärte Problematik. Diese polaren Systeme zeichnen sich durch eine extrem polydispersive Relaxationsdynamik aus und sind meistens den bleibasierten Perowskit-Verbindungen des  $A(B_1B_2)O_3$ -Typs zuzuordnen.<sup>[1,2]</sup> Dazu gehört auch der prototypische Relaxor  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN).<sup>[3]</sup> Wegen seiner piezoelektrischen Eigenschaften ist die Relaxor-Keramik  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$  (PLZT) für Anwendungen im Bereich der Sensorik und Aktorik von besonderen Interesse.<sup>[4]</sup> Dotierte Quantenparaelektrika wie  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  (SCT)<sup>[5]</sup> und  $K_{1-x}Li_xTaO_3$  (KTL)<sup>[6]</sup>,  $x \ll 1$ , zeigen bei tiefen Temperaturen,  $T < 100$  K, Relaxoreigenschaften. Eine andere Gruppe von Relaxoren sind Vertreter der Kristallklasse der ferroelektrischen Wolfram-Bronzen,  $A_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  ( $A = Sr, Pb$ ).<sup>[7]</sup>

Ein Merkmal von Relaxoren ist der sogenannte „verschmierte“ Phasenübergang, der auf den ersten Blick ein eindeutiges kritisches Verhalten mit einer wohldefinierten Übergangstemperatur  $T_C$  vermissen läßt. Lange Zeit machte man z.B. Konzentrationsfluktuationen dafür verantwortlich, die zu einer Serie von lokalen Phasenübergängen und damit zu einem breiten Bereich von Phasenübergangstemperaturen führen sollten.<sup>[8]</sup> Andere Modellvorstellungen gehen von Dipolgläsern<sup>[6,9,10]</sup> und Superparaelektrika<sup>[1,11]</sup> aus, um die polare Dynamik und deren extreme kritische Verlangsamung am Phasenübergang zu beschreiben. Diese Modelle können allerdings nicht den ferroelektrischen Symmetriebruch auf einer Nanometerskala erklären.<sup>[12]</sup> Ein sphärisches Cluster-Glas-Modell (*spherical random-bond random-field model, SRBRF*),<sup>[13,14]</sup> das eingefrorene Zufallsfelder und Zufallsbindungen berücksichtigt, ist zur Beschreibung der wesentlichen Eigenschaften der PMN-artigen Relaxoren vorgeschlagen worden. Dieses Modell beschreibt erfolgreich den Übergang von der ergodischen Hochtemperatur-Relaxor-Phase mit seinen lokalen polaren Regionen in die nicht-ergodische, polare Tief-

temperatur-Phase. Unbefriedigend ist allerdings, daß es nicht die mikroskopischen Mechanismen, die zur Bildung der polaren Cluster im Precursorbereich führen, erklärt. Ihr Erscheinen in der paraelektrischen Phase ist mittlerweile als der wesentliche Gesichtspunkt zum Verständnis der Relaxoreigenschaften anerkannt.<sup>[15,16]</sup> Der Ursprung der polaren Cluster läßt sich wahrscheinlich durch einen Zufallsfeld-Mechanismus<sup>[17,18]</sup> beschreiben, hervorgerufen durch lokale Ladungsunordnung im System.<sup>[19,20]</sup> Diese Zufallsfelder stellen natürliche Strukturgradienten in Relaxor-Kristallen dar. Sie zerstören den Phasenübergang in Systemen mit einem quasikontinuierlichen Ordnungsparameter.<sup>[17]</sup> Aus diesem Grund geht PMN auch in einen Clusterglaszustand über.<sup>[13]</sup> In uniaxialen Systemen wie  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) mit diskretem Ordnungsparameter ist dagegen ein scharfer Phasenübergang zu erwarten.<sup>[17]</sup> Wegen der Unordnung erwartet man jedoch ein verändertes kritisches Verhalten und eine extreme kritische Verlangsamung.<sup>[21]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden die Relaxoreigenschaften von SBN untersucht. Es ist ein attraktives Material aufgrund seiner pyroelektrischen,<sup>[7]</sup> piezoelektrischen,<sup>[22]</sup> elektrooptischen,<sup>[23,24]</sup> akustooptischen,<sup>[25]</sup> photorefraktiven<sup>[26,27]</sup> und nichtlinear-optischen Eigenschaften.<sup>[28]</sup> Durch Dotierung mit  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen ist es möglich, die Ladungsunordnung im System und damit die Relaxoreigenschaften zu erhöhen. Es hat sich gezeigt, daß  $\text{Sr}_{0,61-x}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$  (SBN:Ce) derselben Universalitätsklasse angehört wie das dreidimensionale Zufallsfeld-Ising-Modell (3d *random-field Ising model*, *RFIM*). Dies bestätigt die Vermutung, daß die Ladungsunordnung die Ursache für die eingefrorenen Zufallsfelder ist. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5 ausführlich untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der linearen Doppelbrechung (*LB*) wird dort mit einer Ornstein-Zernike-Näherung die Autokorrelationsfunktion der Polarisation,  $\langle P^2 \rangle$ , bestimmt. Die Auswertung der optischen Frequenzverdopplung (*SHG*) ergibt die Temperaturabhängigkeit der dipolaren Korrelationslänge.

Neben dem kritischen Verhalten am Phasenübergang wird besonders das Domänenverhalten des Systems untersucht (Kapitel 6). Dabei war es das erste Mal möglich, die polaren Nanodomänen mit ihrer vorhergesagten fraktalen Domänengrößenverteilung<sup>[29]</sup> mit der piezoelektrischen Kraftmikroskopie auf der Nanoskala abzubilden. Außerdem wird hier das thermische Verhalten von  $180^\circ$ -Domänen untersucht, das die sehr starken Pinningkräfte aufgrund der eingefrorenen Zufallsfelder enthüllt. In

Kapitel 7 werden besonders die feldinduzierten Domänenänderungen untersucht. *LB*-Relaxations- und *SH*-Hysteresemessungen zeigen die breite Domänengrößenverteilung sowie Gedächtnis- und Alterungseffekte aufgrund der Pinningkräfte im System. Bei der *SH*-Beugung werden die Domänen als „Phasengitter“ genutzt, um die temperatur- und feldinduzierten Änderungen der Domänenzustände sichtbar zu machen.