
Kapitel 3

Das Kristallsystem Strontium-Barium-Niobat (SBN)

Strontium-Barium-Niobat $\text{Sr}_{1-w}\text{Ba}_w\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) kristallisiert in einer offenen tetragonalen Wolfram-Bronze-Struktur.^[38] Auf eine Einheitszelle (Abb. 3.1) entfallen dabei fünf der oben genannten Formeleinheiten.

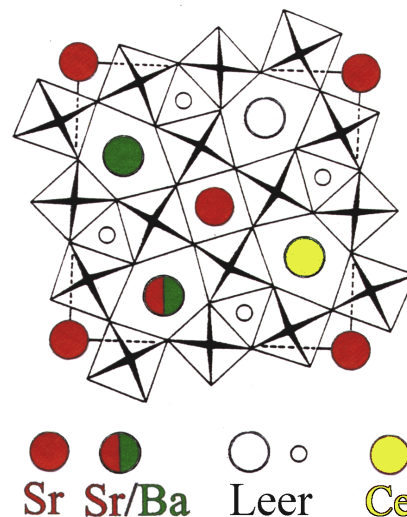


Abbildung 3.1: Einheitszelle des $\text{Sr}_{1-w}\text{Ba}_w\text{Nb}_2\text{O}_6$ parallel zur polaren c -Achse.

Die Sauerstoffoktaeder („Kreuze“ in Abb. 3.1), in deren Zentrum sich die Nb^{5+} -Ionen befinden, bilden die Lücken für die Kationen. Die 12-fach koordinierten Lücken (Typ A) werden ausschließlich von Sr^{2+} -Ionen besetzt, während die 15-fach koordinierten Lücken (Typ B) von Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen besetzt werden (siehe auch Abb. 3.2). Die 9-fach koordinierten Lücken (Typ C) sind zu klein und bleiben daher unbesetzt. Charakteristisch für das SBN ist eine Leerstelle vom Typ B pro Einheitszelle,

die aus Gründen der Ladungsneutralität unbesetzt bleiben muß (offene Struktur). Diese Leerstellen bleiben auch bei geeigneter Dotierung, wie z.B. Ce^{3+} , unbesetzt.^[39]

Hergestellt wird das SBN nach dem Czochralski-Verfahren, wobei molare Strontium-Konzentrationen im Bereich von $0,25 \leq 1 - w \leq 0,75$ möglich sind.^[40,41] Um unerwünschte Konzentrationsgradienten auszuschließen, werden in dieser Arbeit nur Einkristalle mit der kongruent schmelzenden Mischung $1 - w = 0,61$ (SBN61) untersucht. Die Kristalle (siehe Tab. 3.1) wurden uns von Herrn Dr. Rainer Pankrath von der Universität Osnabrück zur Verfügung gestellt und von Herrn Dr. Theo Woike, Universität zu Köln, geschnitten und poliert.

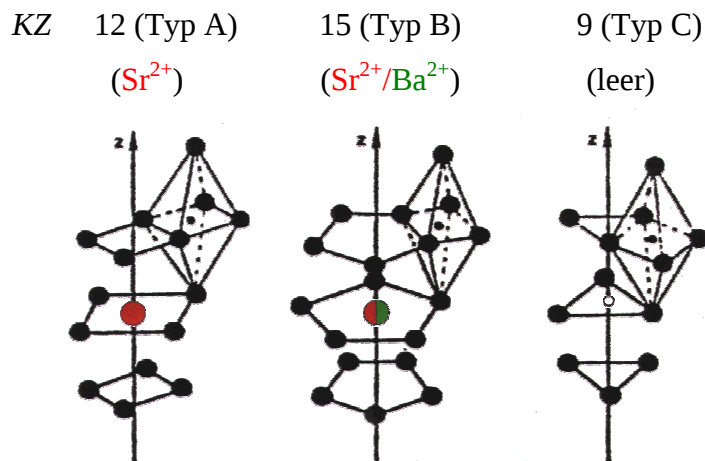


Abbildung 3.2: Koordinationszahlen KZ der Gitterplätze.

SBN61 besitzt einen ferroelektrischen Phasenübergang 2. Art bei $T_C = 350$ K. Dieser wird durch die Verschiebung der Niob-Ionen aus der zentrosymmetrischen Position der Sauerstoffoktaeder und den damit erzeugten lokalen Dipolmomenten hervorgerufen. In der tetragonalen Tieftemperaturphase (Punktgruppe $4mm$) existiert somit eine gebrochene Inversionssymmetrie mit einer spontanen Polarisierung entlang der z-Achse (= polare c-Achse) des Systems. Die ebenfalls tetragonale Hochtemperaturphase (Punktgruppe $4/mmm$) ist inversionssymmetrisch und daher paraelektrisch.

Durch geeignete Dotierung (siehe Tab. 3.1) mit Cer, Chrom und Kobalt ist es möglich, eine gezielte Ladungsunordnung in das System einzubringen. Ce^{3+} besetzt dabei ausschließlich die Sr^{2+} -Gitterplätze.^[39] Im Gegensatz dazu besetzen Cr^{3+} und Co^{2+}

die Nb^{5+} -Gitterplätze.^[39,42] Aufgrund der Erhaltung der Ladungsneutralität muß die durch die Dotierung entstehende Ladungsunordnung ausgeglichen werden. Die Mechanismen hierfür sind beim SBN noch nicht nachgewiesen worden. Denkbar wären eine O^{2-} -Fehlstelle im Fall des Cr^{3+} -Ions bzw. drei O^{2-} -Fehlstellen bei zwei Co^{2+} -Ionen. Bei der Dotierung mit Cer ist dies nicht möglich. Hier werden wahrscheinlich zwei Ce^{3+} -Ionen durch eine Sr^{2+} - bzw. Ba^{2+} -Fehlstelle kompensiert. Ebenfalls möglich wäre eine Kompensation durch zusätzliche freie Elektronen. Die so entstehenden Dipole und die offene Struktur des SBN fördern die Bildung von lokalen polaren Regionen, den sogenannten „Nanodomänen“ bzw. polaren Clustern. Diese lassen sich bis weit in die paraelektrische Phase nachweisen (siehe Kapitel 5.2). Die Ladungsunordnung wird im Modell durch das Konzept der sogenannten „Zufallsfelder“ (siehe Kapitel 2.3.1) beschrieben und hat einen entscheidenden Einfluß auf das Relaxorverhalten des SBN. In der ferroelektrischen Phase existiert nur eine polare Achse (c -Achse). Daher ist das SBN als ein Modell-system des dreidimensionalen (Zufallsfeld-) Ising-Modells (3d *RFIM*) anzusehen.

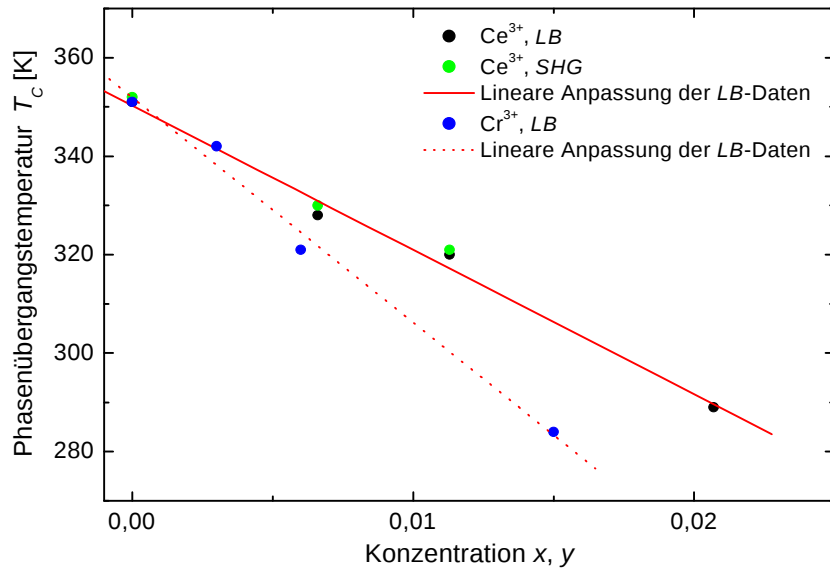


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur T_C von der Cer- bzw. Chrom-Konzentration x, y von $(\text{Sr}_{0,61-x}\text{Ba}_{0,39}\text{Ce}_x)(\text{Nb}_{2-y}\text{Cr}_y)\text{O}_6$, bestimmt aus Daten der linearen Doppelbrechung (LB) bzw. der optischen Frequenzverdopplung (SHG).

Ein weiterer Effekt der Dotierung ist die lineare Verschiebung der Phasenübergangstemperatur T_C mit der molaren Cer- bzw. Chrom-Konzentration x, y (Abb. 3.3). Genaue Angaben zu den in dieser Arbeit verwendeten Kristallen befinden sich in Tab. 3.1.

Dotierung X (SBN:X)	Konzentration x	Abmessungen	Meßmethode	T_C [K]
		$l_x \times l_y \times l_z \parallel [001]$ [mm ³]		
Ce ³⁺	-/-	4,55 × 3,0 × 0,78	LB vs. T SHG vs. T, F	350 ^[43]
	0,0066	6,6 × 6,6 × 1,07	SHG vs. T, F	
	0,0066	5,0 × 3,3 × 1,3	LB vs. T	328 ^[43]
	0,0066	3,2 × 0,8 × 1,3	LB vs. t, E SHG vs. E, T	
	0,0113	6,0 × 2,7 × 0,72	SHG vs. T, F	
	0,0113	4,3 × 3,5 × 1,73	LB vs. T	320 ^[43]
	0,0113	3,6 × 1,9 × 0,1	PFM vs. T, t	
	0,0207	3,5 × 1,0 × 0,53	LB vs. T	291 ^[43]
Konzentration				
y				
Cr ³⁺	0,003	6,1 × 6,0 × 1,80	LB vs. T	342 ^[44]
	0,006	5,7 × 5,1 × 0,92	LB vs. T	321
	0,015	6,4 × 5,0 × 0,49	LB vs. T	≈ 284
Konzentration				
z				
Co ²⁺	0,0001	7,7 × 7,1 × 1,3	LB vs. T	348 ^[44]

Tabelle 3.1: Abmessungen und Übergangstemperaturen der Proben sowie die daran angewandten Meßmethoden.