
Kapitel 6

Domänenbeobachtungen

Die Relaxoreigenschaften eines Systems sind eng verknüpft mit den in ihm auftretenden Domänen bzw. Clustern (siehe Kapitel 1). In diesem Kapitel werden daher die Domäneneigenschaften von SBN untersucht. Dazu wurde die *PFM* benutzt, da sie im Gegensatz zu anderen Methoden eine direkte Abbildung der Domänen erlaubt.

6.1 Piezoelektrische Kraftmikroskopie (*PFM*)

Die Abb. 6.1.1 zeigt die thermische Entwicklung einer makroskopischen 180° -Domäne (linke Spalte) bei Temperaturen von $295 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ in $\text{SBN}:\text{Ce}_{0,0113}$. Diese Domäne ist ein „Überbleibsel“ eines früheren Polungsprozesses. Sie ist abwärts polarisiert in einer aufwärts polarisierten oder neutralen Umgebung. Die rechte Spalte präsentiert den vergrößerten Rand der Domäne. Unterhalb von $T_C \approx 320 \text{ K}$,^[43] ist die Domänenwand ziemlich glatt und gut definiert. Beim Heizen auf Temperaturen oberhalb von T_C beobachtet man ein allmähliches Aufrauen der Domänenwand. Die Domäne und die Umgebung zerfallen auf einer Submikrometer-Skala in kleine, isolierte polare Cluster mit beiden möglichen Vorzeichen. Außerdem verschwindet der Kontrast (Differenz in der mittleren Polarisation) zwischen der Domäne und der Umgebung allmählich bei $T > T_C$. Ein vollständiges Verschwinden ist aber überraschenderweise bis $T = 350 \text{ K}$ nicht zu beobachten. Dieses Verhalten steht in Gegensatz zu normalen Ferroelektrika und deutet auf einen lokalen Gedächtniseffekt der symmetriegebrochenen Phase hin. Es zeigt, daß die eingefrorenen *RF*-Fluktuationen die Polarisation in der Hochtemperatur-Relaxor-Phase teilweise erhalten.

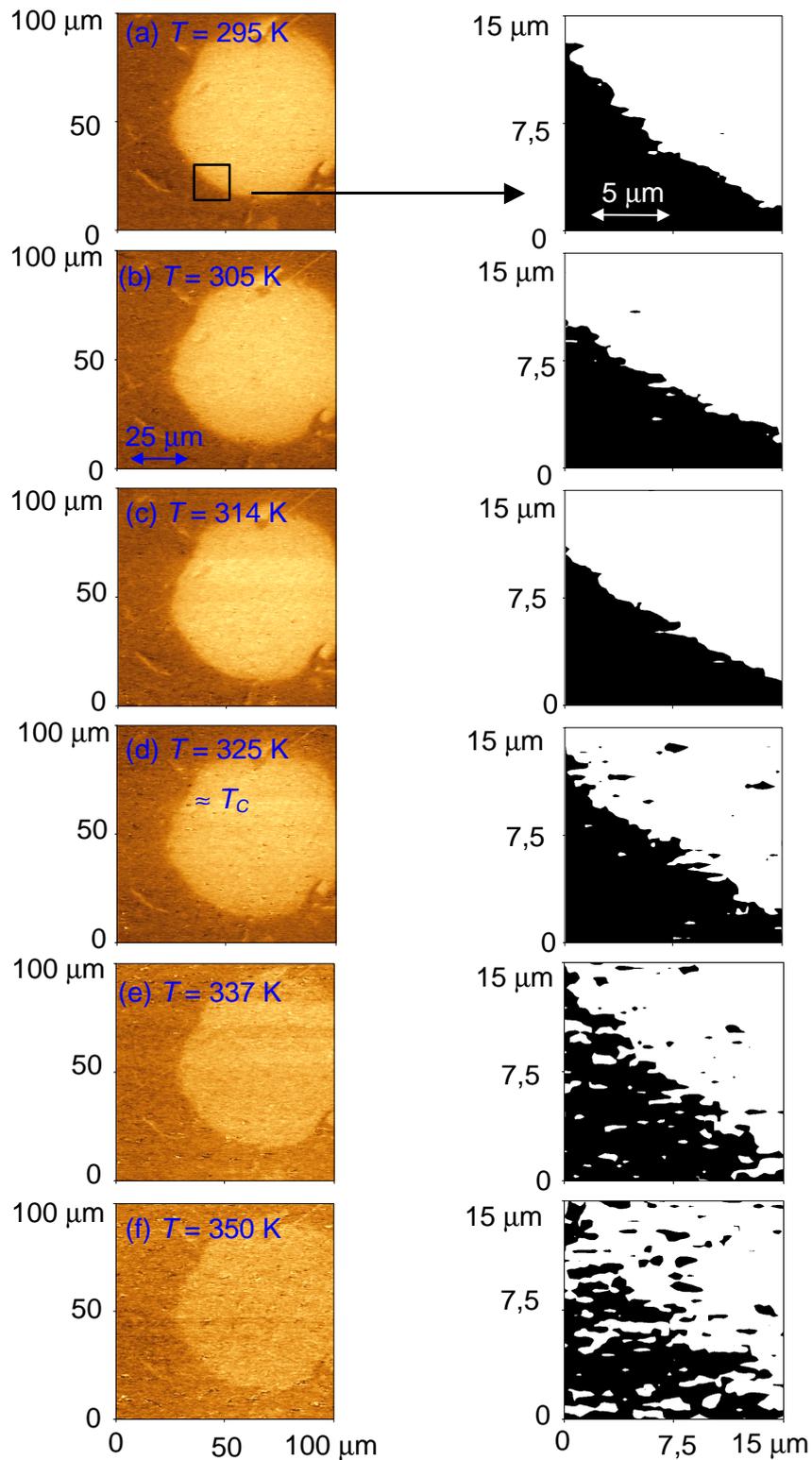


Abbildung 6.1.1: Natürliche, abwärts-polarisierte 180° -Domäne in einer aufwärts-polarisierten (oder neutralen) Umgebung im Temperaturintervall $295 < T < 350 \text{ K}$ (linke Spalte). Die rechte Spalte zeigt die Vergrößerung aus dem Bereich der Domänenwand (siehe Quadrat).

Eine ähnliche temperaturinduzierte Aufräuhung der Domänenwände beobachtet man bei eingeschriebenen Domänen (Abb. 6.1.2). Die schachbrettartige Domänenstruktur in Abb. 6.1.2(a) (linke Spalte) wurde durch homogenes Schreiben (siehe Kapitel 4.3.1) der oberen Hälfte mit -80 V und der unteren Hälfte mit $+80$ V bei $T = 295$ K erreicht. In einem zweiten Schritt wurde jeweils ein zentraler horizontaler Streifen mit $+80$ V in der oberen Hälfte und mit -80 V in der unteren Hälfte eingeschrieben. Zum Schluß wurde jeweils ein vertikaler Streifen mit $+80$ V bzw. -80 V eingeschrieben.

Die mittlere Spalte von Abb. 6.1.2(a)-(f) zeigt den vergrößerten rechten oberen Quadranten der eingeschriebenen Struktur (Quadrat) bei Temperaturen von 295 K bis 350 K und nach Wiederabkühlen auf 295 K (g). Die rechte Spalte präsentiert die vergrößerte Domänenstruktur aus dem markierten Quadrat der mittleren Spalte. Wie bereits in Abb. 6.1.1 gesehen, rauht die Domänenwand beim Heizen auf Temperaturen $T > T_C$ auf und die Domäne zerfällt in polare Cluster. Die eingeschriebene Domänenstruktur wird aber auch bei Temperaturen $T \approx T_C + 30$ K nicht vollständig gelöscht. Offensichtlich wird der Zerfall in die paraelektrische Phase durch die lokalen Pinningkräfte der eingefrorenen Zufallsfelder (RF) behindert. Damit wirken sie der angestrebten paraelektrischen Unordnung entgegen. Wie weiter unten gezeigt wird, sind diese Pinningkräfte die Ursache für eine extrem verlangsamte Dynamik, die im paraelektrischen Bereich zu beobachten ist.

Kühlt man die Probe wieder auf Temperaturen unterhalb T_C ab, beobachtet man eine Vergrößerung der zufällig verteilten auf- und abpolarisierten Domänen (Abb. 6.1.2g). Diese Nanodomänen erscheinen an den Stellen, wo die zugrundeliegenden räumlichen RF -Fluktuationen die Bildung von invertierten Domänen fördern. Dies geschieht auf Kosten einer ungünstigen Erhöhung der freien Energie durch die Domänenwandbildung. Trotzdem kommt die entstandene makroskopische, ferroelektrische Domänenstruktur der ursprünglich eingeschriebenen sehr nahe.

In einem normalen Ferroelektrikum erwartet man statische Domänen unterhalb der Phasenübergangstemperatur und einen schnellen Zerfall derselben oberhalb von T_C . In SBN:Ce sind jedoch sehr starke Pinningkräfte aufgrund der eingefrorenen RF aktiv. Dies äußert sich in einer verlangsamten Dynamik in der ferroelektrischen und paraelektrischen Phase.

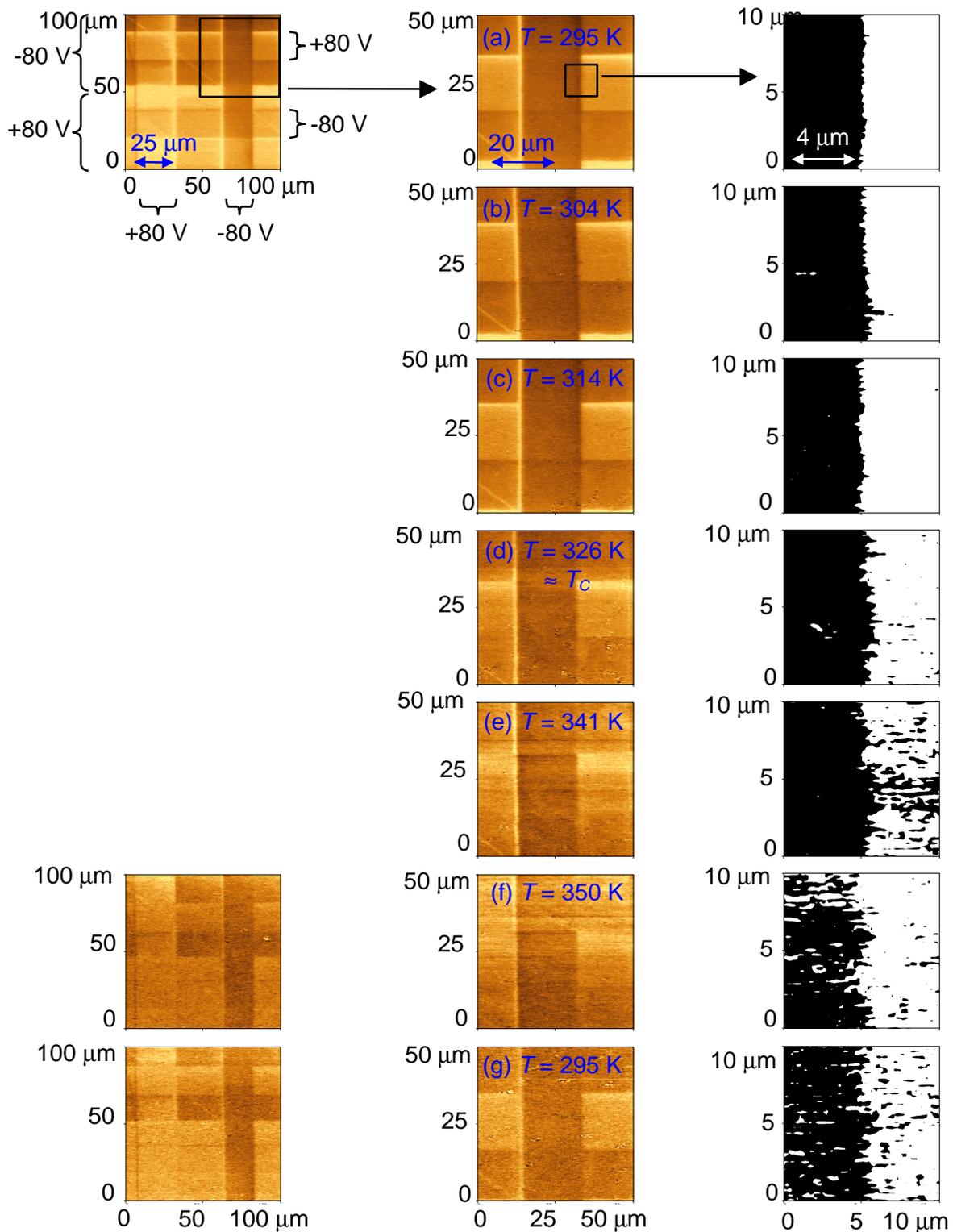


Abbildung 6.1.2: 180°-Domänenstruktur im Temperaturintervall $295 < T < 350 \text{ K}$, geschrieben mit $\pm 80 \text{ V}$ (siehe Text). Die mittlere Spalte zeigt einen vergrößerten Ausschnitt (Quadrat der linken Spalte). Die rechte Spalte stellt die Vergrößerung der mittleren im Bereich einer Domänenwand dar.

Abb. 6.1.3 zeigt die zeitliche Relaxation der Differenz der gemittelten Polarisation (Differenz im Kontrast nach einer Fast Fourier Transformation), $\Delta\langle P \rangle = \langle P_{\downarrow} \rangle - \langle P_{\uparrow} \rangle$, von eingeschriebenen auf- und abpolarisierten Domänen (vgl. Abb. 6.1.2) in der ferroelektrischen (a) und paraelektrischen Phase (b). Bei $T = 295$ K stellt sich innerhalb einer Zeit von $4 \cdot 10^4$ s eine Remanenz von 65% des ursprünglichen Wertes ein. Diese Relaxation läßt sich gut mit einem gestreckten Exponentialgesetz nach Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), $\Delta\langle P \rangle = (P_0 - P_{\infty}) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] + P_{\infty}$, beschreiben. Dabei sind $\tau = 16340 \pm 3160$ s, $b = 0,45 \pm 0,07$ und $P_{\infty} = 0,66 \pm 0,01$ (gestrichelte Linie in Abb. 6.1.3). Aufgrund der Datennormierung ist $P_0 = 1$. Offenbar findet eine Relaxation als Folge von mikroskopischen Umpolungsprozessen in einen „quasistatischen“ Domänenzustand statt. Dabei muß man berücksichtigen, daß die eingeschriebenen Domänen, infolge der Abnahme des angelegten elektrischen Feldes im Kristallvolumen, nur in der Umgebung der Kristalloberfläche existieren.^[84]

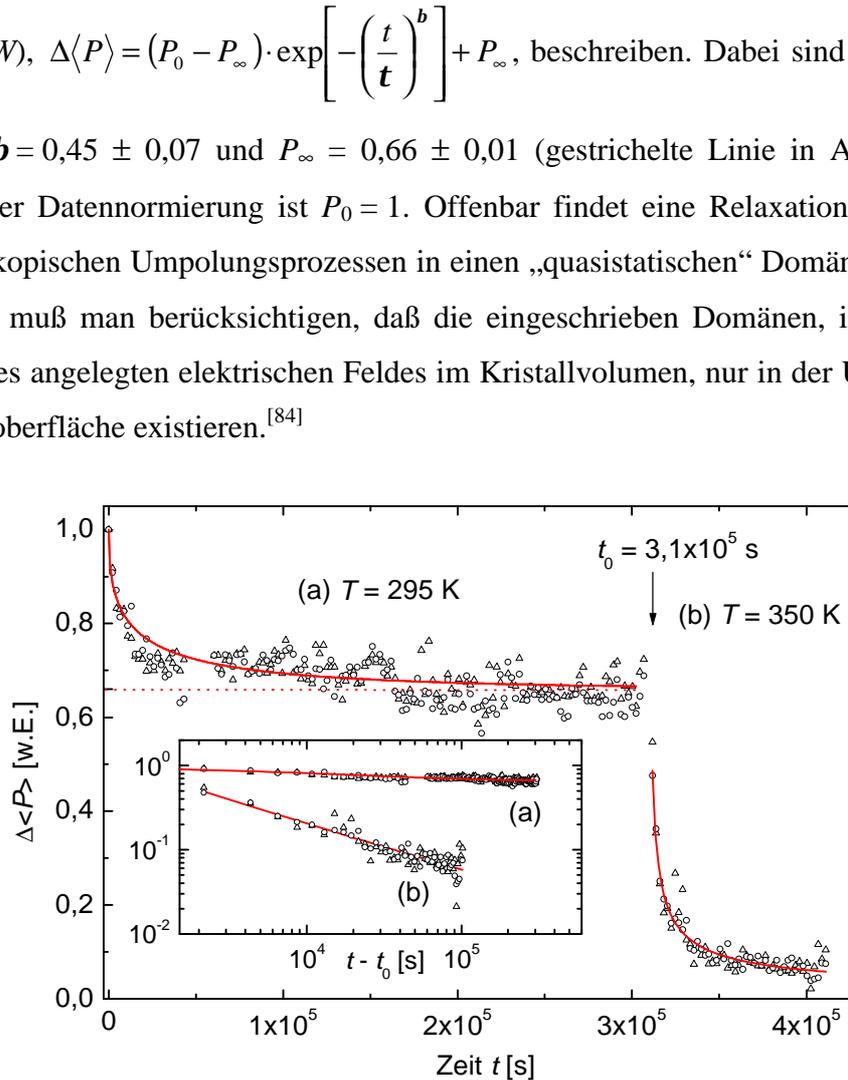


Abbildung 6.1.3: Isotherme Relaxation der gemittelten Polarisationskontraste, $\Delta\langle P \rangle$, nach dem Schreiben bei $T = 295$ K (a) und Heizen auf $T = 350$ K (b) in linearer bzw. doppeltlogarithmischer Auftragung (Inset). Die eingezeichneten Kurven entsprechen einem gestreckten Exponentialgesetz (a) bzw. einem Potenzgesetz (b) (siehe Text), mit $t_0 = 0$ und $\Delta\langle P \rangle_{\infty} = 0,66$ (gestrichelte Linie) (a) bzw. $t_0 = 3,1 \cdot 10^5$ s (b).

Im Volumen des Kristalls, wo das Schreibfeld kleiner als die Koerzitivfeldstärke von 140 kV/m ist,^[85] widersteht die ursprüngliche Domänenstruktur dem Schreibprozess. Lokale Umpolungen werden in erster Linie an der Schnittstelle zwischen der Oberflächen-Eindomäne und den Volumen-Polydomänen stattfinden. Die Bildung von Nanodomänen wird dabei durch die zugrundeliegenden räumlichen *RF*-Fluktuationen unterstützt. Ein anderer Mechanismus ist auf depolarisierende Streufelder an der Oberfläche zurückzuführen. Da sich die Meßspitze im Kontakt zur Oberfläche befindet, existieren keine polarisations-kompensierenden Ladungen. Deshalb verursachen Streufelder aufgrund der eingeschriebenen Domänenstruktur eine Depolarisation an der Oberfläche. Beide Effekte fördern die Bildung von fraktalen Nanodomänen (siehe unten), was zu einer breiten Verteilung von Domänengrößen und folglich von Aktivierungsenergien führt. Die resultierende Polydispersivität zeigt sich durch den kleinen Wert für **b**.

Es muß erwähnt werden, daß sich diese Daten auch mit einem Potenzgesetz, $\Delta\langle P \rangle = P_0(t-t_0)^{-b} + P_\infty$, mit den Parametern $P_0 = 11,3 \pm 7,0$, $P_\infty = 0,63 \pm 0,02$, $b = 0,45 \pm 0,08$ und $t_0 = 0$ anpassen lassen. Die Anpassung (nicht gezeigt) ist von der selben Qualität wie die in Abb. 6.1.3 gezeigte *KWW*-Anpassung und von dieser nicht zu unterscheiden. Da es bisher keinen theoretischen Ansatz zur Beschreibung der durch die *RF* erzwungene Dynamik solcher Umpolungsprozesse gibt, bevorzuge ich die phänomenologische *KWW*-Beschreibung. Bei ihr wird die unphysikalische Divergenz von $\Delta\langle P \rangle$ bei $t = 0$ vermieden.

Nach Erreichen des Quasi-Gleichgewichts bei $T = 295$ K und schnellem Heizen auf $T = 350$ K $\approx T_C + 30$ K wird ein sehr langsamer Zerfall in einen depolarisierten Zustand beobachtet. Er wird gut durch ein Potenzgesetz, $\Delta\langle P \rangle = P_0(t-t_0)^{-b} + P_\infty$, mit $b = 0,57 \pm 0,05$, $P_0 = 39,6 \pm 13,9$ und $P_\infty \approx 0$ beschrieben (Linie in Abb. 6.1.3). Dabei ist $t_0 = 3,1 \cdot 10^5$ s die Startzeit. Eine ähnliche Zeitabhängigkeit wurde bereits an der Magnetisierung von *RF*-induzierten metastabilen Domänen im verdünnten Antiferromagneten $\text{Fe}_{0,47}\text{Zn}_{0,53}\text{F}_2$ beobachtet.^[86] Dieses skaleninvariante Potenzgesetz deutet auf eine breite Größenverteilung und, möglicherweise, auf Fraktalität der entstehenden Nanocluster hin. Bekanntlich wird der Zerfall einer großen Domäne in *RF*-kontrollierte, dynamische Cluster bei $T > T_C$ durch aktivierte Clusterflips auf allen Zeitskalen bestimmt.^[86]

Offensichtlich werden das Glätten der antiferromagnetischen Domänen in FeZnF_2 und das Aufräumen der einzelnen ferroelektrischen Domäne in SBN:Ce durch die gleiche Kinetik kontrolliert. Dies unterstreicht, daß die eingefrorenen *RFs* die Ursache für die Bildung der Nanocluster in der Hochtemperatur-Relaxor-Phase sind. Bemerkenswerterweise wurden exakt dieselben Relaxationsgesetze, wie sie beim SBN:Ce gefunden wurden, für $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (*PMN*) aus Messungen der feldinduzierten linearen Doppelbrechung berichtet.^[87] Nach einer schrittweisen Erhöhung eines externen elektrischen Feldes ändert sich dort die Autokorrelations-Funktion $\langle P^2 \rangle$ potenzgesetzartig im paraelektrischen Bereich bzw. mit einem gestreckten exponentiellen Zerfall im ferroelektrischen Bereich.

Abb. 6.1.4 zeigt die räumliche Verteilung der Nullfeld-gekühlten Polarisation in binärem Kontrast bei Zimmertemperatur. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der zeitlichen Relaxation (siehe oben) wurde der paraelektrische Zustand nach Heizen der Probe (ungefähr $3 \cdot 10^5$ s) bei $T = 350$ K präpariert. Nach anschließendem Kühlen der Probe innerhalb von ca. 10^3 s auf unterhalb T_C , wurden die bei T_C erscheinenden Domänenmuster in ihrem ursprünglichen Zustand eingefroren.

Die Schwarz-Weiß-Muster zeigen unregelmäßige „Flecken“ beider Farben auf verschiedenen Längenskalen. Man beobachtet große einheitliche Gebiete mit undeutlichen Grenzen, die in kleine Bereiche beider Vorzeichen aufspalten („Domänen in Domänen“^[88]). Der Inset in Abb. 6.1.4(c) zeigt die Oberfläche einer typischen Domäne, die aus dem Domänenmuster in Abb. 6.1.4(a) extrahiert wurde. Ihre Gestalt erinnert an fraktale Objekte, ähnlich denen der Monte Carlo (*MC*) Simulationen des 3d *RFIM*.^[88,89] Die Abb. 6.1.4(b) zeigt die Oberfläche eines typischen Domänenmusters aus einem simulierten 3d *RFIM*-System nach *RF*-Kühlung auf unterhalb T_C .^[89] Eine Ähnlichkeit mit dem Muster, das beim SBN:Ce in Abb. 6.1.4(a) gefunden wurde, scheint offensichtlich, obwohl die Auflösung der dritten Dimension und die Feinstruktur auf atomarer Skala durch die *PFM*-Technik nicht geliefert werden kann.

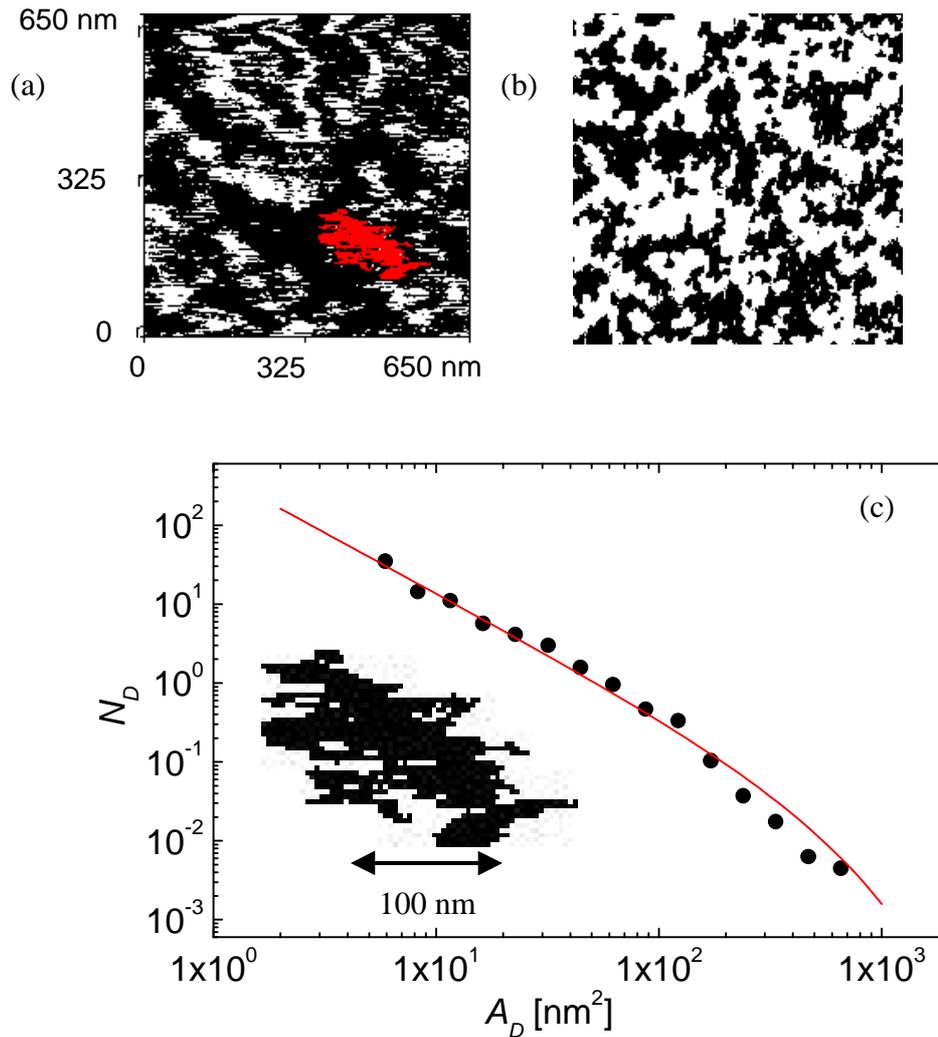


Abbildung 6.1.4: (a) Räumliche Polarisationsverteilung nach Nullfeldkühlung und (b) aus *MC*-Simulationen an einem *RF*-System.^[89] (c) Logarithmisch gemittelte Anzahl von Domänen N_D mit der Größe A_D , aufgetragen über A_D . Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung nach Gl. 6.1.1. Der Inset repräsentiert eine einzelne, aus (a) extrahierte Domäne.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (*HRTEM*) an SBN erzielt.^[90,91] Allerdings besitzt das SBN eine inkommensurable Struktur mit einer Modulation der intraplanaren Gitterkonstanten.^[92] Es ist daher bei den „Domänen“, die mit *HRTEM* abgebildet wurden, zu erwarten, daß diese die inkommensurablen Dehnungsmuster zusätzlich zur polaren Struktur wiedergeben. Aus

diesem Grund ist die *PFM* wohl geeigneter, um ausschließlich die polare Struktur der Probe sichtbar zu machen.

Die Domänengrößen-Verteilung der Domänenmuster (Abb. 6.1.4c) wird gut durch ein Potenzgesetz mit einem exponentiellen Abbruch beschrieben,^[93]

$$N_D(A_D) \propto A_D^{-d} \cdot \exp(-A_D / A_\infty). \quad (6.1.1)$$

Die Flächen A_D der Domänen wurden durch Auszählen der Pixel mit der Bildverarbeitungs-Software GLOBAL LAB Image (Data Translation, Inc.) bestimmt. Die Anpassung mit Gl. 6.1.1 an die Daten (Linie in Abb. 6.1.4c) ergibt einen Exponenten $d = 1,53 \pm 0,13$. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem des 2d *RFIM* in den Grenzen starker *RFs*. Dort erwartet man einen Exponenten $d = 1,55$.^[29] Dieses Ergebnis spiegelt die Tatsache wider, daß die *PFM* lediglich die Projektion der 3d Domänenmuster in der Nähe der Oberfläche mißt.^[84] Daten zur Volumenverteilungsfunktion der Domänen würden benötigt, um den erwarteten Wert für das 3d *RFIM*, $d = 1,8$, nachzuweisen.^[93]

Die Auswertung von Abb. 6.1.4(a) ergab eine Abbruchgröße $A_\Psi = (73 \pm 99 \text{ nm})^2$. Der große Fehler ist durch die unzureichende Statistik aufgrund der kleinen Anzahl von Domänen, $\sum N_j \approx 300$, bedingt. Weitere Experimente an Proben mit verschiedener Ce^{3+} -Konzentration und einer besseren Statistik müssen durchgeführt werden, um die *RF*-Abhängigkeit von A_Ψ zu klären.

6.2 Zusammenfassung

Eine Schlüsselfrage im Verständnis des Relaxorverhaltens ist der Mechanismus zur Bildung der polaren Cluster. Im Fall des uniaxialen Systems SBN:Ce lassen die *PFM*-Untersuchungen vermuten, daß die eingefrorenen *RFs* die mikroskopische Ursache für die Cluster sind. Die Aufrauung der 180°-Domänenwände deuten den thermisch getriebenen Zerfall in einen Nanodomänen-Zustand an. Dieser ist quasistatisch in der Nähe und sogar oberhalb von T_C . Isotherme Relaxationen von feldgekühlten Makrodomänen zeigen einen gestreckten exponentiellen Zerfall in einen *RF*-induzierten Domänenzustand. Oberhalb von T_C wird ein potenzgesetzartiger Zerfall in einen Multi-cluster-Zustand beobachtet. Die fraktalen Nanodomänen sind charakteristisch für den Nullfeld-gekühlten Zustand. Sie wurden das erste Mal mit dem *PFM* in SBN beobachtet. Ihre Größenverteilung entspricht einem Potenzgesetz mit einem exponentiellen Abbruch. Die Abbruchgröße $A_{\Psi} \approx 73 \text{ nm}^2$ ist die obere Grenze für die in Kapitel 5.2 bestimmte Korrelationslänge.