
Kapitel 7

Domänen- und Relaxoreigenschaften

7.1 Lineare Doppelbrechung (*LB*)

Zum Verständnis der Domänen- und Relaxoreigenschaften wurden Hysteresekurven und feldinduzierte Relaxationskurven gemessen. Um dabei Gedächtniseffekte der Proben auszuschließen (siehe Kapitel 6), wurden sie vor jeder Messung auf ca. 750 K erhitzt und ungefähr eine Stunde lang dort gehalten. Danach wurde die Probe relativ schnell (ca. 10^3 s) bis zu der jeweiligen Meßtemperatur abgekühlt und die Messung gestartet.

7.1.1 *LB*-Hysterese

Abb. 7.1.1 zeigt die Hysteresekurven für verschiedene Temperaturen in einem Feldbereich von ± 200 kV/m. Sie wurden an einer SBN:Ce_{0,0066} Probe mit einem T_C von ca. 328 K gemessen (siehe Tab. 5.1.1).^[94] Zu erkennen sind zwei grundsätzliche Typen von Hysteresekurven. Für $T \leq T_C$ beobachtet man typische "Schmetterlingskurven" mit einem Sprung bei der Koerzitivfeldstärke E_C (Pfeile in Abb. 7.1.1) und einem darauffolgenden linearen Anstieg der Kurve. Die Koerzitivfeldstärke verschiebt sich wie erwartet mit sinkender Temperatur zu höheren Werten. Bei $T = 300$ K ist sie mit ca. 200 kV/m so groß, daß kein anschließender linearer Anstieg der Kurve innerhalb des Meßbereich mehr beobachtet werden kann.

Oberhalb von T_C erhält man einen gänzlich anderen Verlauf. Die Kurven sind eher parabelförmig mit einer sehr schwachen Aufspaltung der einzelnen Äste. Diese Aufspaltung verschwindet mit höheren Temperaturen vollständig ($T = 373$ K). Auch die Amplitude der Kurven nimmt mit steigenden Temperaturen ab. Dieses Verhalten ist analog zu dem der optischen Frequenzverdopplung (Kapitel 7.2.1).

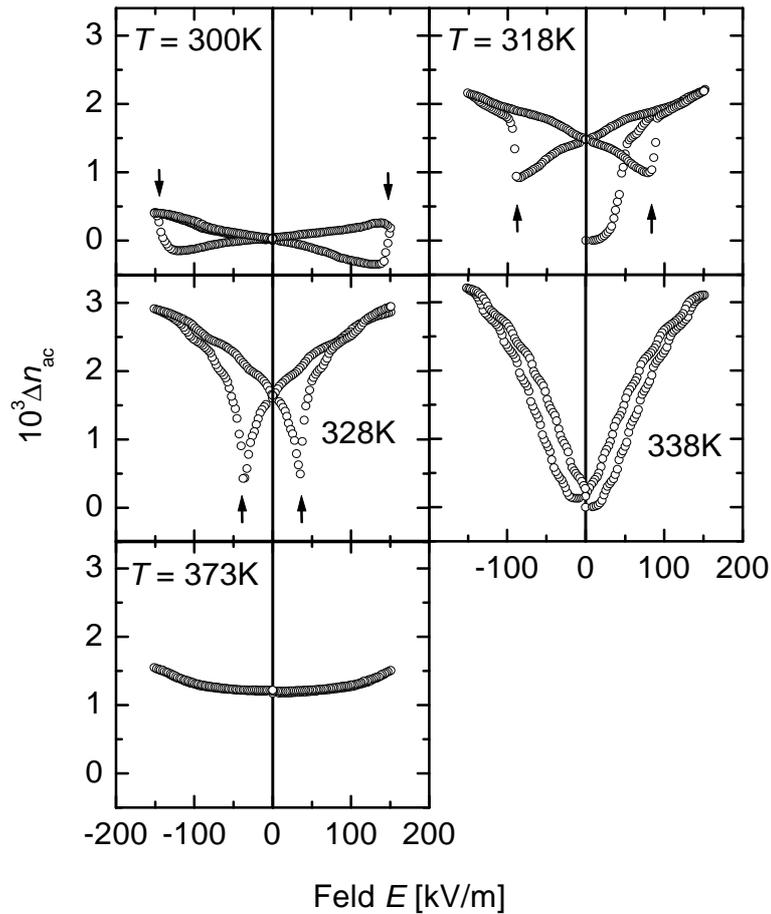


Abbildung 7.1.1: Hysteresekurven von SBN:Ce_{0,0066} für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile markieren die Koerzitivfeldstärken E_c .

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben wurde, ist die LB auf den quadratischen elektro-optischen Effekt zurückzuführen (Gl. 5.1.4), d.h. sie mißt im wesentlichen das Quadrat der Polarisierung. Es ist also zu erwarten, daß die Kurven in Abb. 7.1.1 dem Quadrat der Polarisationshysterese entsprechen. In diesem Fall würde man bei allen

Kurven eine Sättigung bei hohen Feldstärken beobachten. Dies ist nicht der Fall, es muß also noch einen weiteren Beitrag zur *LB* geben. Da es sich bei SBN um ein piezoelektrisches Material handelt, liegt die Vermutung nahe, daß durch das äußere elektrische Feld eine Dehnung bzw. Stauchung des Kristalls verursacht wird.^[95,96] Diese ist linear proportional zum elektrischen Feld:^[49]

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_4 \\ \mathbf{e}_5 \\ \mathbf{e}_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} = d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} \approx d_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}. \quad (7.1.1)$$

Die Dehnung ist wiederum über den elasto-optischen Effekt mit der dielektrischen Impermeabilität $\Delta B_i = \delta(1/n^2)_i$ und damit auch mit der *LB* verknüpft:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{DB}_1 \\ \mathbf{DB}_2 \\ \mathbf{DB}_3 \\ \mathbf{DB}_4 \\ \mathbf{DB}_5 \\ \mathbf{DB}_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_4 \\ \mathbf{e}_5 \\ \mathbf{e}_6 \end{pmatrix}. \quad (7.1.2)$$

Die p_{ij} sind die elasto-optischen Koeffizienten, in diesem Fall speziell für die tetragonale Punktgruppe 4mm. Berücksichtigt man nun noch, daß bei den vorliegenden Messungen lediglich ein elektrisches Feld E_3 in Richtung der *c*-Achse angelegt wurde, dann erhält man eine Änderung der linearen Doppelbrechung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld:

$$\mathbf{d}(\mathbf{Dn}_{ac}) = \mathbf{d}(\mathbf{Dn}_{13}) = -\frac{n_0^3}{2} [(p_{11} + p_{12} - 2p_{31})d_{31} + (p_{13} - p_{33})d_{33}] \cdot E_3. \quad (7.1.3)$$

$n_0 \approx 2,31$ ist der Hochtemperaturbrechungsindex. Bei hohen elektrischen Feldern, wo die Polarisationshysterese eine Sättigung zeigt, ist also ein linearer Verlauf der *LB* mit dem Feld zu erwarten. Abb. 7.1.2(a) zeigt eine Hysteresekurve für $T = 318$ K, bei der

dies deutlich zu beobachten ist. In diesem linearen Bereich wurden nun Geraden an beide Äste der *LB*-Hysterese angepaßt (Linien in Abb. 7.1.2a). Damit läßt sich die Änderung der *LB* aufgrund des inversen Piezoeffektes bestimmen. Sie hat einen Wert von $\delta(\Delta n_{ac}) = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ m/kV} \cdot E$. Der Vergleich mit Literaturwerten führt zu $\delta(\Delta n_{ac}) = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ m/kV} \cdot E$. Dabei wurden ($d_{31} = 70 \text{ pm/V}$, $d_{33} = 200 \text{ pm/V}$)^[97], ($p_{11} = 0,06$, $p_{12} = 0,08$, $p_{31} = 0,09$ und $p_{33} = 0,23$)^[98] benutzt. Diese Werte wurden allerdings am $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ bestimmt. Die andere Zusammensetzung des Wirtsgitters und die Ce^{3+} -Dotierung verursachen wahrscheinlich die beobachteten Abweichungen vom Literaturwert. Die Tendenz scheint aber korrekt zu sein, vor allem wenn man sich das Temperaturverhalten des linearen Bereichs einmal genauer ansieht. Die asymptotische Steigung $d(\Delta n_{ac})/dE$ verringert sich deutlich zu tieferen Temperaturen (Abb. 7.1.1).

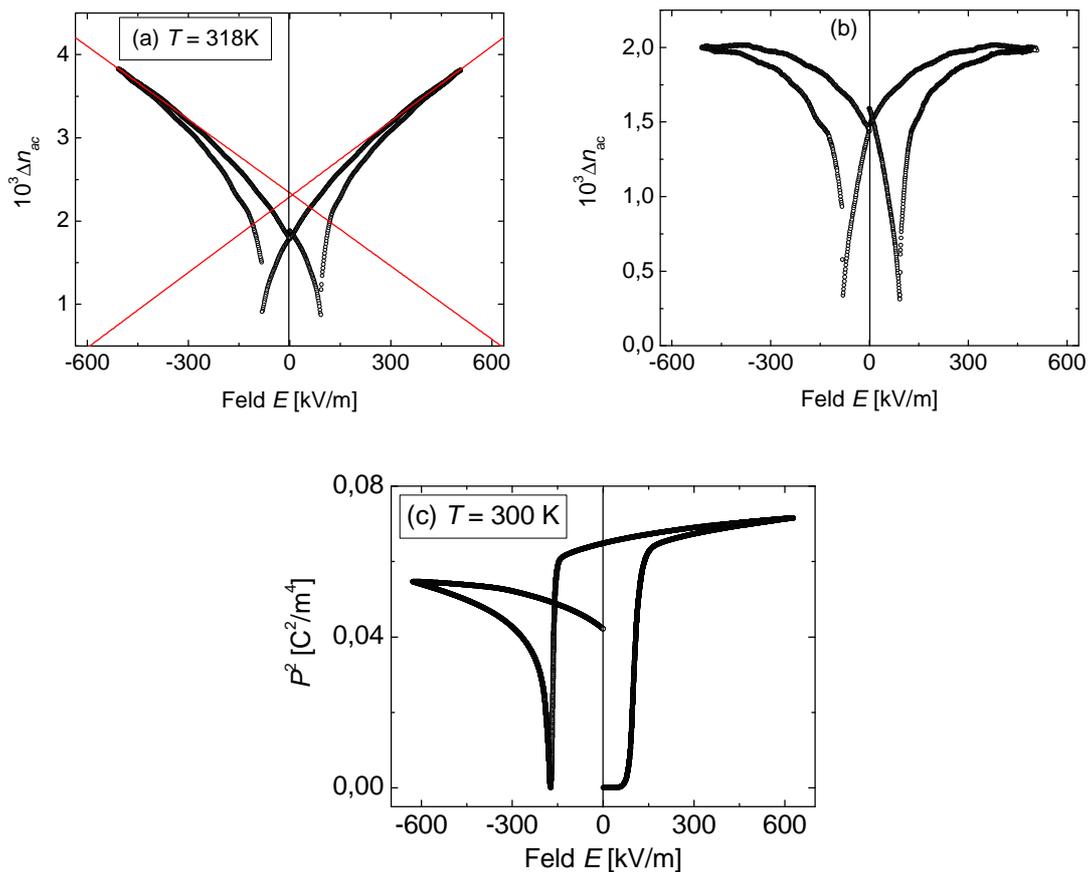


Abbildung 7.1.2: (a) *LB*-Hysterese von $\text{SBN}:\text{Ce}_{0,0066}$ bei $T = 318 \text{ K}$ und (b) nach Abzug des Dehnungsanteils (siehe Text). (c) Quadrierte Polarisations-Hysteresekurven bei Zimmertemperatur.^[100]

Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der intrinsischen Unordnung des Relaxorsystems, dessen Eindomänigkeit bei tiefen Temperaturen erst mit hohen Feldern erreicht werden kann. Eine Korrektur von Gl. 7.1.3 aufgrund der piezoelektrischen Dickenänderung in Durchstrahlrichtung kann vernachlässigt werden. Nach Gl. 7.1.1 ist eine Dickenänderung $e_3 = d_{33} \cdot E_3$ von $2 \cdot 10^{-7} \text{ m/kV} \cdot E_3$ zu erwarten. Daraus folgt eine Änderung der gemessenen LB $d \langle \Delta n_{ac} \rangle = e_3 \Delta n_{ac} \approx 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ m/kV} \cdot E_3$, wobei $\Delta n_{ac} \approx 3,2 \cdot 10^{-2}$ ist.^[99] Sie ist um zwei Größenordnungen kleiner als der nach Gl. 7.1.3 berechnete Beitrag.

Zieht man den oben beschriebenen elasto-optischen Anteil der Hysterese von den Daten ab, dann erhält man den polarisations-optischen Anteil der LB-Hysterese (Abb. 7.1.2b). Im Vergleich dazu zeigt die Abb. 7.1.2(c) die quadrierte Polarisations-Hysterese.^[100] Es ist leicht zu erkennen, daß sich die Charakteristiken der beiden Kurven entsprechen. Lediglich die Koerzitivfeldstärke $E_c \approx 93 \text{ kV/m}$ der LB-Daten weicht stark von dem Wert der Polarisations-Hysterese, $E_c \approx 171 \text{ kV/m}$, ab. Diese ist allerdings von der Vorbehandlung des Kristalls abhängig. Dies hängt mit den unterschiedlichen Meßtemperaturen zusammen (siehe oben). Möglicherweise war auch die Meßgeschwindigkeit der linearen Doppelbrechung zu groß. Außerdem fällt die stärkere Verrundung der Kurve im Bereich der Koerzitivfeldstärke auf. Bei der Polarisations-Hysterese ist ein sehr großer Sprung bei der Koerzitivfeldstärke zu sehen. Diese Verrundung ist wahrscheinlich ebenfalls eine Auswirkung der zu hohen Meßgeschwindigkeit, die es nicht erlaubt, das starke Pinning der Domänen innerhalb der Meßzeit zu überwinden. Diese Pinningkräfte sind im wesentlichen auf die eingefrorenen Zufallsfelder im System zurückzuführen.

7.1.2 Feldinduzierte Relaxationen

Um dem Verhalten der Domänen außerhalb des Gleichgewichts genauer nachzugehen, wurden feldinduzierte Relaxationsmessungen durchgeführt. Abb. 7.1.3(a) zeigt eine typische Meßkurve nach dem Einschalten bzw. Abschalten des äußeren elektrischen Feldes. Die Kurven zeigen sehr langsame Relaxationen. Die Sättigung ist bei der Aufpolarisation nach $5 \cdot 10^3$ s noch nicht erreicht. Bei der Abpolarisation ist die Sättigung schon früher, nach etwa $3 \cdot 10^3$ s, erreicht. Der gesamte Prozeß ist auch nicht reversibel, da der Sättigungswert der Abpolarisation nicht wieder auf Null zurückgeht. Dieses Verhalten ist auf den Gedächtniseffekt des Systems zurückzuführen (vgl. Kapitel 6). Er läßt sich nur durch Heizen der Probe löschen. Weiterhin erkennt man, daß die Polarisationsänderungen mit steigendem Feld und steigender Temperatur größer werden (Abb. 7.1.3b). Dies ist auch zu erwarten, da die Domänen- bzw. Clusteränderungen größer werden.

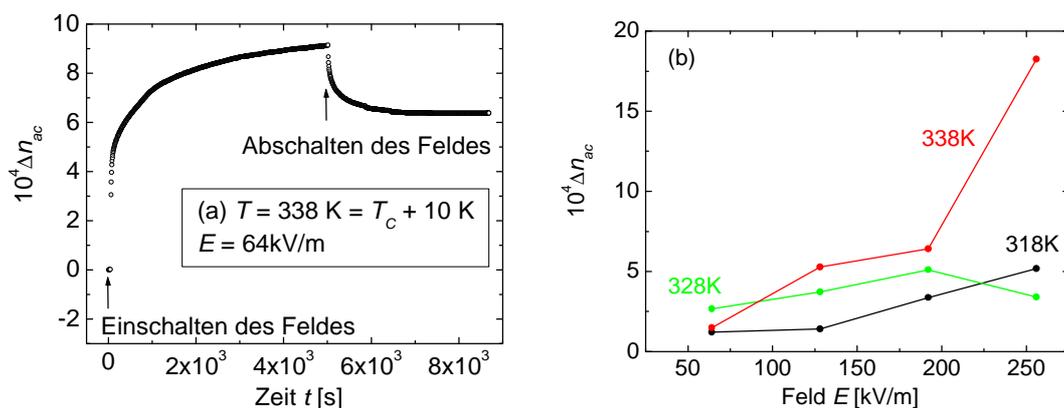


Abbildung 7.1.3: (a) Typische Relaxationskurven beim Ein- bzw. Ausschalten eines äußeren Feldes. (b) Gesamte Polarisationsänderungen bei Aufpolarisationen unter verschiedenen Feldern und Temperaturen.

Die feldinduzierte Polarisationänderung soll nun genauer untersucht werden, wobei gelten soll $P_{ind} \approx \Delta n_{ac}^{1/2}$.^[87] Abb. 7.1.4 zeigt die Aufpolarisationen in doppeltlogarithmischer Auftragung für verschiedene Temperaturen und Felder. Angepaßt wurden die Kurven mit einem gestreckten Exponentialgesetz nach Kohlrausch-Williams-Watts (KWW):

$$\Delta n_{ac}^{1/2} = P_{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\mathbf{t}}\right)^b \right). \quad (7.1.4)$$

Solch ein Relaxationsgesetz beschreibt die Summe von vielen, unabhängigen Einzelrelaxatoren mit unterschiedlichen Relaxationszeiten im System. Dabei ist der Exponent \mathbf{b} ein Maß für die Polydispersivität des Systems und kann Werte zwischen Null und Eins annehmen. $\mathbf{b} = 1$ entspricht einer monoexponentiellen Relaxation mit nur einer Relaxationszeit. Die Autokorrelationszeit $\langle \mathbf{t} \rangle$ (= mittlere Relaxationszeit) ergibt sich gemäß^[101]

$$\langle \mathbf{t} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{P(t) - P_{\infty}}{P_{\infty}} dt = \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{t}{\mathbf{t}}\right)^b\right] dt = \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{b}} \mathbf{G}\left(\frac{1}{\mathbf{b}}\right). \quad (7.1.5)$$

Die nach Gl. 7.1.4 ermittelten Relaxationszeiten \mathbf{t} und die Exponenten \mathbf{b} der Anpassungen (Linien in Abb. 7.1.4) sind zusammen mit den berechneten Autokorrelationszeiten $\langle \mathbf{t} \rangle$ in Tab. 7.1.1 eingetragen.

Zu den Anpassungen ist zu sagen, daß sie die Daten nur bei großen Zeiten akzeptabel wiedergeben. Bei kleinen Meßzeiten weichen die Kurven teilweise sehr stark von den Meßdaten ab. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß solch ein Relaxationsgesetz lediglich das Endstadium einer Domänenwand-Relaxation im Langzeitbereich gut beschreibt. Der Grund dafür ist, daß nur die kleinen Domänenwand-Änderungen eines Ensembles von größeren Domänen mit längeren Relaxationszeiten mit einem *KWW*-artigen Relaxationsgesetz beschrieben werden können. Große Änderungen, wie sie bei den Meßkurven im Anfangsbereich bis zu ca. 30 s aufgrund der Relaxation der „Nano“-Domänen mit ihren kurzen Relaxationszeiten zu sehen sind, werden nicht richtig erfaßt (siehe unten).^[101]

Ein weiterer Grund für die schlechte Anpassung bei Zeiten $t < 10^2$ s ist die feldabhängige Dehnung bzw. Stauchung des Kristalls aufgrund des inversen Piezoeffektes (siehe Kapitel 7.1.1). Dadurch kommt es beim Einschalten des Feldes zu einem Sprung der Doppelbrechung am Start der Messung, der nichts mit der eigentlichen Relaxation zu tun hat.

An den Ergebnissen der Anpassungen beobachtet man die Tendenz zu größeren Werten für b und t mit steigendem externen Feld. Der Exponent b tendiert gegen den Wert 1, d.h. die Polydispersivität des Systems verringert sich aufgrund der ordnenden Wirkung des externen Feldes. Die Zufallsfelder im System, welche als Pinningkräfte für die Domänen bzw. Domänenwände wirken, können also mit zunehmender Feldstärke überwunden werden. Das bedeutet, daß die Domänenwände, angetrieben durch das externe Feld, im System laufen können. Dieser Ordnungsprozess von einem feinkörnigen "Nano"-Domänenzustand zu einem makroskopischen Domänenzustand drückt sich in den steigenden Relaxationszeiten bzw. Autokorrelationszeiten des Systems aus.

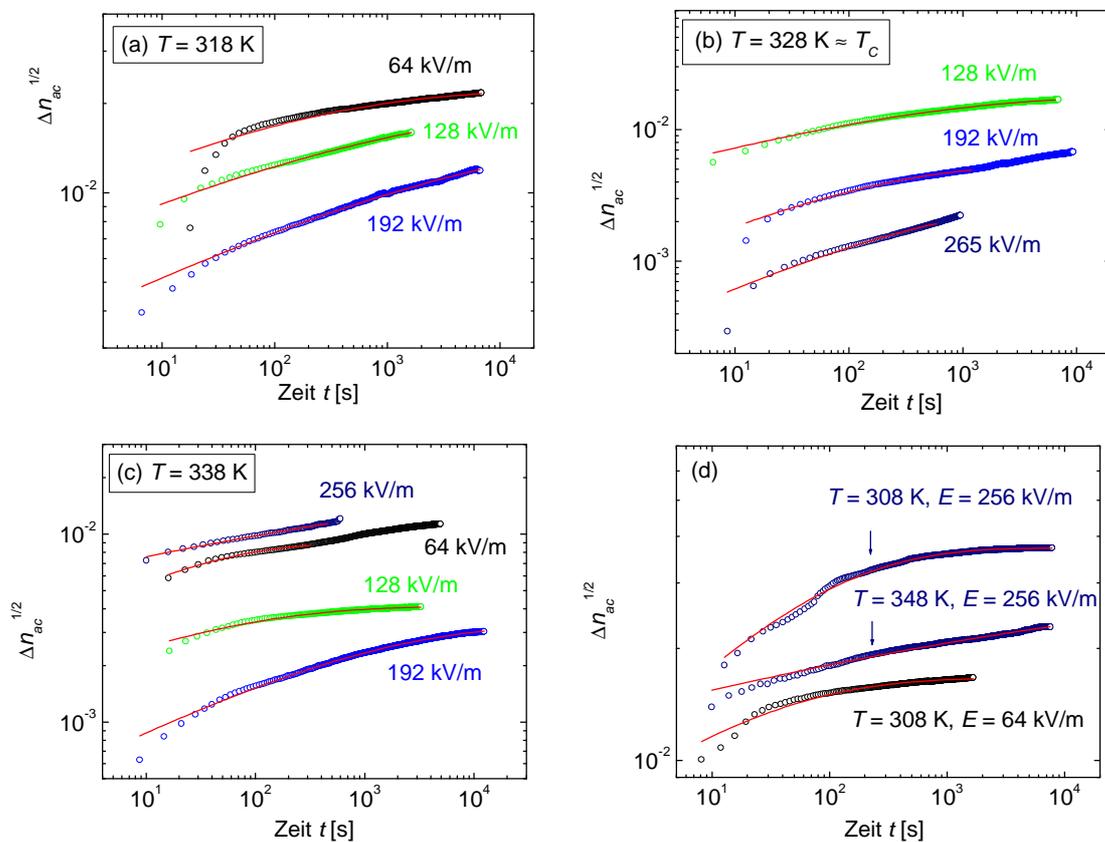


Abbildung 7.1.4: Feldinduzierte Aufpolarisationen von SBN:Ce_{0,0066} für verschiedene Temperaturen und Felder. Die Linien repräsentieren die Anpassungen der Daten mit Gl. 7.1.4.

Temperatur T [K]	Feld E [kV/m]	b	t [s]	$\langle t \rangle$ [s]
308	64	$0,29 \pm 0,01$	$5,5 \pm 0,2$	60
	256	$0,36 \pm 0,01$	$33,1 \pm 0,2$	151
318	64	$0,22 \pm 0,01$	$20,7 \pm 0,6$	1166
	128	$0,19 \pm 0,01$	$119,3 \pm 18,1$	22568
	192	$0,20 \pm 0,01$	$999,6 \pm 81,9$	119952
328	128	$0,26 \pm 0,01$	$130,3 \pm 1,1$	2487
	192	$0,37 \pm 0,01$	$102,2 \pm 3,7$	428
	256	$0,39 \pm 0,02$	$295,0 \pm 87,2$	1053
338	64	$0,17 \pm 0,01$	$405,9 \pm 35,3$	234708
	128	$0,27 \pm 0,01$	$13,1 \pm 0,29$	203
	192	$0,30 \pm 0,01$	$482,6 \pm 1,9$	4469
	256	$0,16 \pm 0,01$	$633,7 \pm 770,6$	732165
348	256	$0,11 \pm 0,01$	$144,5 \pm 25,1$	$6,44 \cdot 10^7$

Tabelle 7.1.1: Ergebnisse für den Exponenten b , die Relaxationszeit t und die Autokorrelationszeit $\langle t \rangle$ aus der Anpassung der Daten in Abb. 7.1.4 mit Gl. 7.1.4.

Bei den Relaxationskurven nach dem Abschalten des Feldes beobachtet man ein analoges Verhalten (Abb. 7.1.5). Es war allerdings nur möglich die Kurven für $T = 328\text{K}$ und 338K auszuwerten. Bei allen anderen Temperaturen wurde lediglich ein scharfer Sprung in der linearen Doppelbrechung nach Abschalten des Feldes beobachtet. Dieser dürfte im wesentlichen auf die Dehnung des Kristalls aufgrund des inversen Piezoeffektes zurückzuführen sein (siehe oben). Im Vergleich dazu sind die eigentlichen Domänen- bzw. Clusterrelaxationen zu klein. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich der oben angesprochene Gedächtniseffekt von SBN. Bei $T \gg T_C$ sind die Cluster und damit auch deren Relaxation bereits zu klein. Angepaßt wurden die Daten mit einem Potenzgesetz:

$$\Delta n_{ac}^{1/2} = P_0 \cdot t^{-b} + P_\infty. \quad (7.1.6)$$

Abb. 7.1.5 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung der Daten und deren Anpassung nach Gl. 7.1.6. Eine Anpassung mit einem *KWW*-artigen Zerfallsgesetz, $(P_0 - P_\infty)\exp[-(t/t)^b] + P_\infty$, war nur in einigen wenigen Fällen möglich und lieferte schlechtere Ergebnisse als die Anpassung mit dem Potenzgesetz. Dies ist auch zu erwarten, da das *KWW*-Gesetz lediglich das Endstadium der Domänen- bzw. Cluster-Relaxation im Langzeitbereich gut beschreibt. Der durch die Zufallsfelddynamik angetriebene Zerfall einer großen Eindomäne bei $T \geq T_C$ wird aber maßgeblich durch aktivierte Clusterflips auf allen Längen- und Zeitskalen bestimmt.

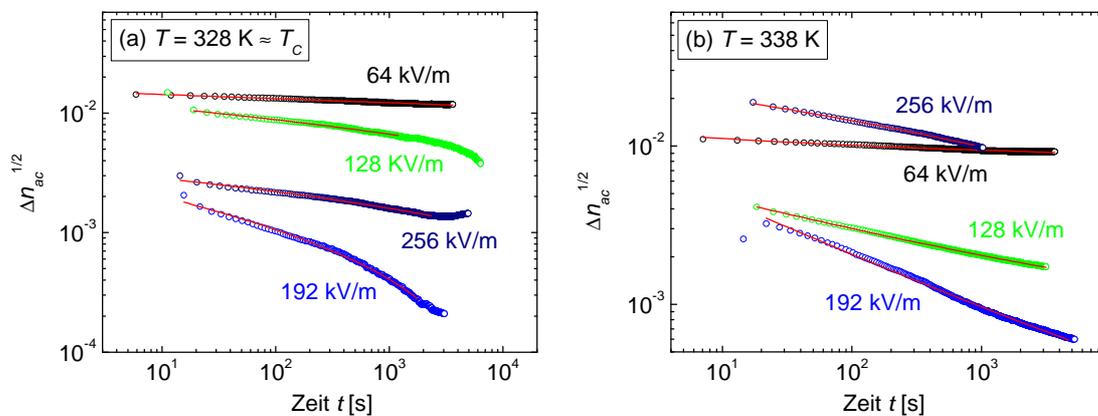


Abbildung 7.1.5: Feldinduzierte Abpolarisation von SBN:Ce_{0,0066} für die Temperaturen $T = 328$ (a) und 338 K (b) und verschiedene Felder. Die Linien repräsentieren die Anpassungen der Daten mit Gl. 7.1.6.

Die Werte aus den Anpassungen nach Gl. 7.1.6 für den Exponenten b sind in Tab. 7.1.2 eingetragen. Mit zunehmenden Feldstärken werden die Werte größer. Eine Ausnahme bilden lediglich die Anpassungen für $E = 256$ kV/m. Wie schon bei den Aufpolarisationen gesehen, nimmt die Polydispersivität des Systems mit zunehmenden Feldern ab. Der Ausgangszustand vor dem Abschalten des Feldes ist mit steigender Feldstärke zunehmend eindomänig. Der anschließende Zerfall nach Abschalten des Feldes in einen feinkörnigen „Nano“-Domänenzustand wird bei zunehmender Feldstärke aufgrund des Gedächtniseffektes verhindert.

Temperatur T [K]	Feld E [kV/m]	b
328	64	$0,04 \pm 0,01$
	128	$0,03 \pm 0,01$
	192	$0,17 \pm 0,01$
	256	$0,02 \pm 0,01$
338	64	$0,17 \pm 0,01$
	128	$0,22 \pm 0,01$
	192	$0,36 \pm 0,01$
	256	$0,08 \pm 0,01$

Tabelle 7.1.2: Ergebnisse für den Exponenten b aus der Anpassung der Daten in Abb. 7.1.5 mit Gl. 7.1.6.

7.2 Optische Frequenzverdopplung (SHG)

Zum Verständnis des Domänenverhaltens von SBN wurde die Feldabhängigkeit der SH -Intensität, sowie deren Beugung eingehend untersucht. Die externen elektrischen Felder wurden dabei in z -Richtung, also parallel zur polaren c -Achse, angelegt (vgl. Abb. A1). Die SH -Intensitäten wurden in der $x(zz)x$ -Streugeometrie aufgenommen. Vor jeder Messung wurde die Probe bei ca. 800K für 2h geheizt, um das „Gedächtnis“ zu löschen und somit einen reproduzierbaren, paraelektrischen Zustand herzustellen. Danach wurde die Probe innerhalb von 10^3 s abgekühlt.

7.2.1 SH-Hysterese

Abb. 7.2.1 zeigt die *SH*-Intensität in Abhängigkeit von einem äußeren elektrischen Feld einer $\text{SBN:Ce}_{0,0066}$ Probe für verschiedene Temperaturen. Die Meßrichtung der einzelnen Äste ist durch Pfeile gekennzeichnet. In der ferroelektrischen Phase (Abb. 7.2.1a) bei $T = 299$ K ist ein ausgeprägtes *Quasi-Phase-Matching-(QPM)*-Verhalten, also eine Phasen Anpassung aufgrund von 180° -Domänen, zu beobachten (siehe Kapitel 4.2.1). Die jeweiligen *QPM*-Maxima sind mit senkrechten Pfeilen gekennzeichnet. Aufgrund der Vorbehandlung liegt zu Beginn der Messung, ohne ein äußeres Feld, ein feinkörniger Domänenzustand vor. Die Domänengrößen sind dabei sehr klein gegenüber der Kohärenzlänge $l_c = 3,5 \mu\text{m}$ des Systems (vgl. Kapitel 6). Dies führt zu einer überwiegend destruktiven Interferenz der *SH*-Intensitäten. Mit steigendem Feld wachsen die energetisch günstig polarisierten Domänen auf Kosten der ungünstig polarisierten an. Immer dann, wenn diese Domänen eine Größe t von einem ungeradzahligen Vielfachen der Kohärenzlänge haben,

$$t = (2n - 1)l_c, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.2.1)$$

erwartet man *QPM*-Peaks in der *SH*-Intensität. Aufgrund der breiten Größenverteilung der Domänen (siehe Kapitel 6) ist dieses Modell selbstverständlich nur näherungsweise korrekt. Daher sind die Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Ordnung n des *QPM* natürlich auch nicht erfüllt (Gl. 4.2.7). Das größte Maximum ist im Bereich der Koerzitivfeldstärke E_c zu erwarten, da hier die Änderung der Polarisation mit dem Feld am größten ist. Dies ist deutlich an der Polarisations-Hysterese und deren Ableitung in Abb. 7.2.1(b) zu sehen.^[100] Dabei ist zu beachten, daß die Lage der Koerzitivfeldstärke von der Vorbehandlung des Systems abhängig ist. Daher werden die Proben vor den Messungen immer ausgeheizt, um deren Gedächtnis zu löschen (siehe oben). Mit $E_c \approx 178$ kV/m stimmt der Wert recht gut mit dem aus der Polarisations-Hysterese, $E_c = 171$ kV/m überein.^[100]

Oberhalb von E_c ist die Probe homogen polarisiert, so daß es wieder zu einer destruktiven Interferenz der SH -Intensitäten kommt. Wie man an der ziemlich rechteckigen Hysterese in Abb. 7.2.1(b) (Inset) erkennen kann, bleibt dieser Zustand auch nach dem Umpolen bis zum Erreichen der negativen Koerzitivfeldstärke $-E_c$ erhalten. Als Folge davon beobachtet man auch erst dort wieder einen Anstieg der SH -Intensität aufgrund von konstruktiver Interferenz. Nach diesem Umpolvorgang, bei dann hohen negativen Feldstärken, befindet man sich wieder im Bereich destruktiver Interferenz.

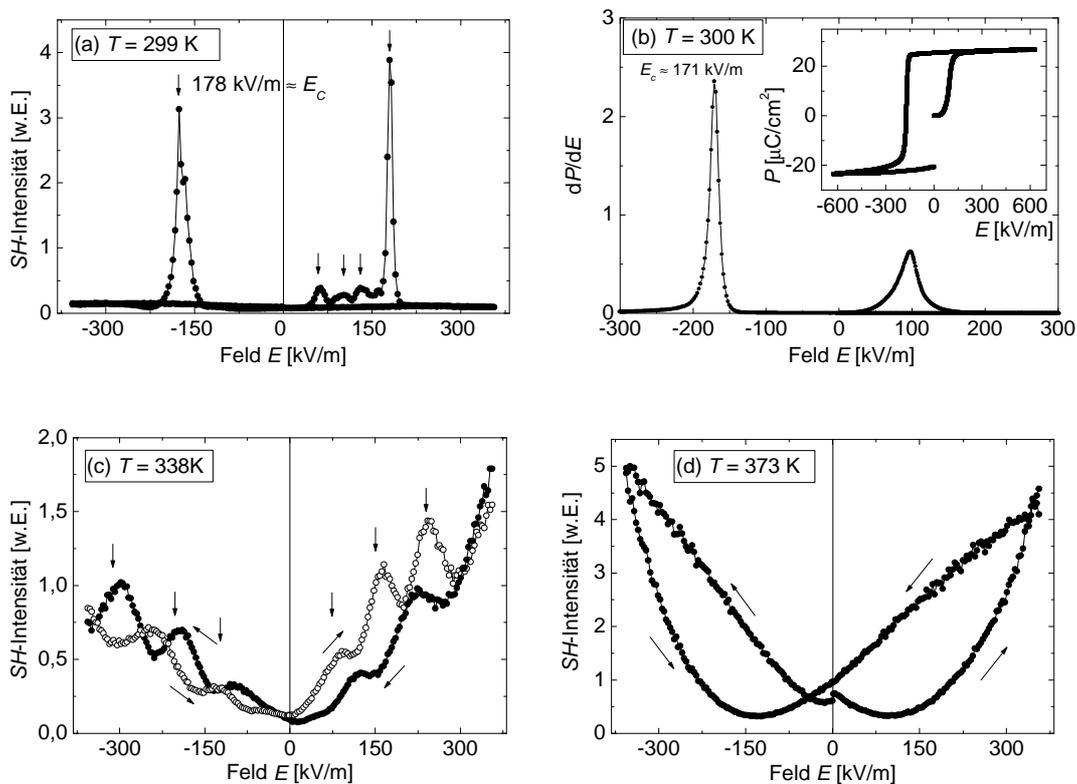


Abbildung 7.2.1: SH -Hysterese von $SBN:Ce_{0,0066}$ für die Temperaturen $T = 299$ (a), 338 (c) und 373 K (d). (b) Ableitung der Polarisations-Hysterese (Inset) bei $T = 300$ K.

Oberhalb von T_C beobachtet man einen ganz anderen Kurvenverlauf (Abb. 7.2.1c). Die SH -Intensität wird nun durch die polaren Cluster bestimmt, da die umgebende paraelektrische Matrix inaktiv ist. Frühere Untersuchungen an $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ haben gezeigt, daß die SH -Intensität in diesem Fall dem Quadrat der paraelektrischen Polarisation entsprechen sollte.^[48,77] Zusätzlich beobachtet man aber auch eine Modulation der Meß-

kurve, die wiederum auf *QPM*-Strukturen zurückzuführen ist. Die Maxima sind mit senkrechten Pfeilen gekennzeichnet, die anderen Pfeile zeigen die Durchlaufrichtung der Hysterese an. Das Vorhandensein der *QPM*-Strukturen bedeutet, daß die polaren Cluster eine Größe im Bereich der Kohärenzlänge haben müssen, d.h. sie haben eine mesoskopische Größenordnung. In diesem Temperaturbereich ($T = 338 \text{ K} = T_C + 10 \text{ K}$) zeigt SBN also partiell „ferroelektrisches“ Ordnungsvermögen, induziert durch relativ kleine elektrische Felder (hier ca. 80 kV/m). Im Vergleich zu anderen Relaxorsystemen ist dieses Verhalten ungewöhnlich und weist auf sehr starke Pinningkräfte durch die Zufallsfelder im System hin.

Erst bei Temperaturen von ca. 50 K oberhalb von T_C verschwindet das *QPM*-Verhalten vollständig (Abb. 7.2.1d), d.h. die polaren Cluster sind nun wesentlich kleiner als die Kohärenzlänge l_c . Die *SH*-Intensität ist dann im wesentlichen das Quadrat der paraelektrischen Polarisation. Nur ein Bruchteil des Kristalls, nämlich die kleinen polaren Cluster, trägt nun zur *SH*-Intensität bei, während die umgebende paraelektrische Matrix inaktiv ist. In Abwesenheit eines äußeren Feldes ist die *SH*-Intensität daher sehr klein. Eine Erhöhung des Feldes bewirkt nun ein Clusterwachstum mit der energetisch günstigen Polarisation, da das Feld die Polarisation des Wirtsgitters unterstützt. Das hat zur Folge, daß die *SH*-Intensität mit dem Feld ansteigt. Bei hohen Feldern erwartet man entsprechend der paraelektrischen Polarisation eine Sättigung der *SH*-Intensität, da sich das Wirtsgitter durch das äußere Feld nicht weiter polarisieren läßt. Diese Feldstärken wurden bei der vorliegenden Messung jedoch nicht erreicht. In einem normalen Ferroelektrikum erwartet man allerdings keine Hysterese der Polarisation in der paraelektrischen Phase. Für einen Relaxor ist dies allerdings typisch und verdeutlicht die auftretenden Pinningkräfte, die aufgrund der eingefrorenen Zufallsfelder in der Relaxorphase auftreten. Im Vergleich zu anderen Relaxorsystemen wie z.B. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ist das Relaxorverhalten von SBN aber wesentlich ausgeprägter.^[48,77]

Diese *QPM*-Effekte lassen sich ausschalten bzw. verringern, wenn man das System vorpolt, indem man z.B. mit angelegtem äußeren elektrischen Feld auf Temperaturen unterhalb von T_C abkühlt. Dadurch wird eine durch das Feld vorgegebene Polarisation eingefroren.

Abb. 7.2.2 zeigt das Feldverhalten der *SHG* des vorgepolten Systems $\text{SBN:Ce}_{0,0066}$. Die Domänen-Dynamik beim Durchfahren der Hysterese scheint stark reduziert zu sein, da keine *QPM*-Maxima mehr auftreten. Offenbar lässt sich ein Großteil des Kristallvolumens, wahrscheinlich die durch die Vorpolung im System entstanden makroskopischen Domänen, nicht mehr mit den verwendeten Feldstärken schalten. Umpolen lässt sich anscheinend nur noch ein Bruchteil des Volumens. Daher können sich keine *QPM*-Maxima entwickeln.

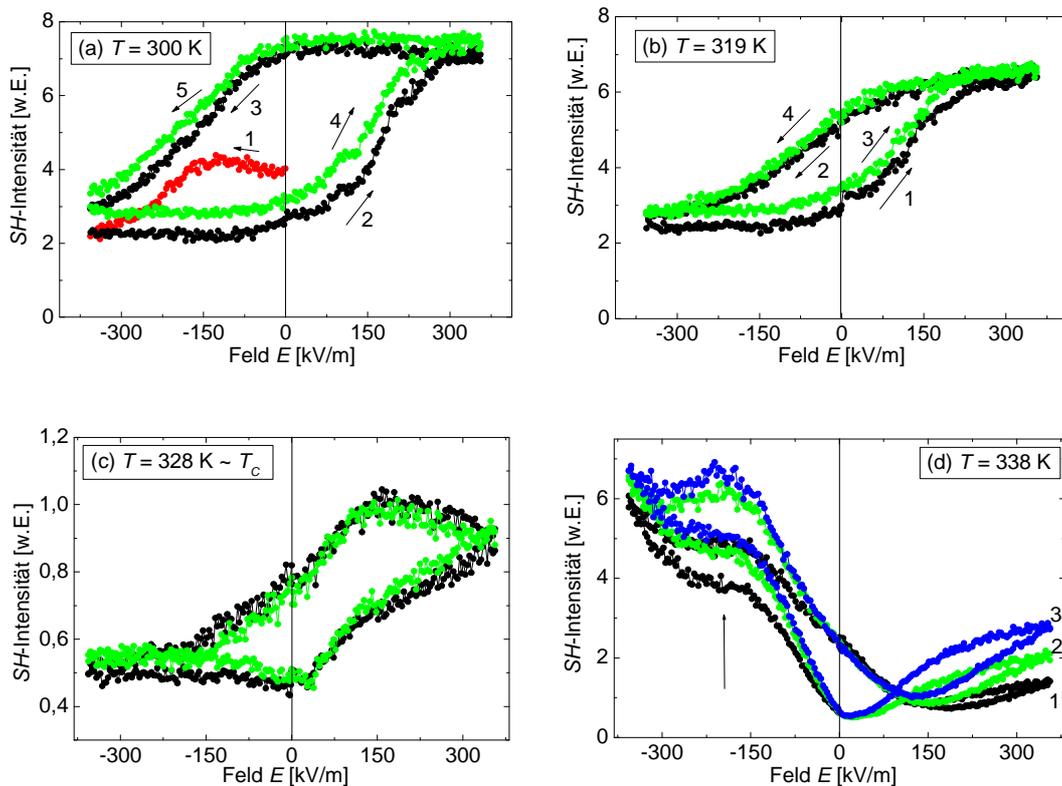


Abbildung 7.2.2: Vorgepolte *SH*-Hysterese für verschiedene Temperaturen. Die rote Kurve in (a) stellt die Neukurve dar, die schwarze Kurve ist die erste vollständige Schleife, die grüne und blaue sind die zweite bzw. dritte.

Unterhalb von T_C , z.B. bei $T = 300$ K (Abb. 7.2.2a), zeigt die SH -Intensität eine eher für die Polarisation „typische“ Hystereseform. Die Pfeile markieren die Durchlaufrichtung der Hysterese. Die Probe wurde mit einem negativen Feld vorgepolt, d.h. bei negativen Feldern der Hystereseurve wird die Polarisation parallel geschaltet und bei positiven Feldern antiparallel. Deshalb ist die Phasenfehlanspassung bei negativen Feldern größer als bei positiven. Die SH -Intensität hat demzufolge bei negativen Feldern einen minimalen Wert und steigt in Richtung positiver Felder an. Die Vorpolarung hat einen ähnlichen Effekt wie die Alterung des Systems. Aus Messungen der Polarisationshysterese ist bekannt, daß die Domänen bei mehrfachem Durchlaufen der Hystereseschleifen zunehmend gepinnt werden, also nicht mehr dem Feld folgen.^[85,100] Diese Pinningkräfte sind im wesentlichen die eingefrorenen Zufallsfelder im System. Als Folge davon werden die beobachteten Polarisations-Hystereseurve zunehmend flacher und in den Flanken runder. Diese Alterung läßt sich auch in den SH -Hysterese wiederfinden, wenn man diese mehrfach durchläuft. Die rote Kurve in Abb. 7.2.2(a) stellt die Neukurve dar, die schwarze Kurve ist die erste vollständige Schleife, die grüne die zweite. Deutlich zu erkennen ist, daß die Schleifen bei den negativen Feldstärken nicht schließen, d.h. die Hysterese wird mit jedem Durchlauf flacher.

Bei höheren Temperaturen, $T = 319$ K $\approx T_C - 10$ K (Abb. 7.2.2b), aber immer noch unterhalb von T_C , wird die Hysterese schmaler. Die Sättigungswerte, die nur unwesentlich kleiner sind als bei $T = 300$ K, werden schon bei kleineren Feldstärken erreicht. Das deutet darauf hin, daß die Dynamik der Domänen beim Umpolvorgang erhöht ist. Dies bezieht sich aber nur auf die wenigen schaltbaren Domänen, da die oben beschriebenen Pinningeffekte aufgrund der Vorpolarung des Systems immer noch bestehen. Auch hier existieren bei mehrmaligem Durchfahren der Hysterese weiterhin Alterungseffekte. Sie sind allerdings aufgrund der erhöhten Dynamik der Domänen im Vergleich zu denen bei $T = 300$ K wesentlich kleiner.

In der Nähe des Phasenübergangs, bei $T = 328$ K $\approx T_C$ (Abb. 7.2.2c), deutet sich schon das paraelektrische Verhalten an. Wie schon aus Abb. 7.2.1(c) und (d) bekannt, äußert sich dieses in einer parabelförmigen SH -Intensität und dominiert das Verhalten bei kleinen Feldstärken. Bei hohen Feldstärken ist das System, bedingt durch das Feld, ferngeordnet. Die SH -Intensität zeigt hier die Tendenz zur Sättigung, ebenso wie in Abb. 7.2.2(a) und (b). Die Asymmetrie bezüglich des elektrischen Feldes deutet auf die

Vorpolung des Systems hin. Auch die Alterungseffekte bei mehrmaligem Durchlauf sind im Vergleich zwischen der grünen und der schwarzen Hystereseschleife noch zu erkennen. Allerdings sind die Änderungen sehr klein.

Noch deutlicher ist die Asymmetrie aufgrund der Vorpolung bei Temperaturen oberhalb T_C , $T = 338$ K (Abb. 7.2.2d), zu erkennen. Wie in Abb. 7.2.1(c) und (d) zu sehen ist, sollte die paralelektrische SH -Intensität einigermaßen symmetrisch zum Nullfeld sein. Die Verschiebung der Kurven zu positiven Feldern zeigt die Vorpolung, ca. -150 kV/m, an. Die unterschiedlichen SH -Intensitäten bei hohen Feldstärken sind ebenfalls auf die Vorpolung zurückzuführen. Bei ca. -190 kV/m ist ein breites Maximum zu erkennen, welches wiederum QPM -Verhalten anzeigt. Die Hysterese der einzelnen Äste und der Anstieg der SH -Intensität bei mehrmaligem Durchlauf (1. Schleife schwarz, 2. grün, 3. blau) ist auf die auftretenden Pinningkräfte aufgrund der eingefrorenen Zufallsfelder in der Relaxorphase zurückzuführen. Der Alterungseffekt bei $T > T_C$ erhöht allerdings die SH -Intensität im Gegensatz zur Alterung bei $T < T_C$, was mit der Größe der Cluster in der paralelektrischen Phase zu tun hat (siehe oben).

7.2.2 SH -Beugung

Um die Domänenänderungen genauer zu untersuchen, wurde SH -Beugung gemessen. Die Domänen bilden dabei ein Phasengitter, an dem das SH -Feld kohärent gestreut wird. Das Beugungsprofil wurde hinter den Kristall aufgenommen. Dazu wurde ein beweglicher Spalt (siehe Abb. 4.2.1) mit einer Breite von ca. $0,5$ mm vor der abbildenden Linse senkrecht zum Strahlengang verschoben und somit das SH -Beugungsprofil gemessen. Eingestrahlt wurde wieder in $x(zz)x$ -Streugeometrie, also senkrecht zur Domänenstruktur mit der Polarisation parallel zu den Domänenwänden. Durch Variation eines äußeren elektrischen Feldes bzw. der Temperatur läßt sich die mittlere Domänenbreite, also die mittlere Gitterkonstante, $\langle d \rangle$, beeinflussen. Als Folge davon erwartet man eine Verschiebung der Winkel J der Beugungsmaxima gemäß

$$\sin(\mathbf{J}) = \frac{I_{2w}}{\langle d \rangle}. \quad (7.2.2)$$

Abb. 7.2.4(a) zeigt die SH -Intensitäten einer $SBN:Ce_{0,0066}$ Probe in Abhängigkeit vom Beugungswinkel \mathbf{J} für verschiedene Temperaturen. Bei $T = 338 \text{ K} = T_C + 10 \text{ K}$ wird lediglich das Maximum nullter Ordnung beobachtet. Weil im paraelektrischen Bereich keine Domänen existieren und die Cluster nur einen kleinen Teil des Kristallvolumens ausmachen, ist hier kein Maximum erster Ordnung zu erwarten. Anders ist dies ab Phasenübergang ($T = 328 \text{ K} \approx T_C$), wo sich die Domänen bilden. Bei $T = 318 \text{ K}$ ist eine ausgeprägte Schulter, also ein Beugungsmaximum erster Ordnung zu erkennen. Aufgrund der Asymmetrie des Beugungsprofils liegt die Vermutung nah, daß es sich hier um ein „dickes Phasengitter“ mit Bragg-Beugung handelt.^[102] Bei leicht schräger Inzidenz, hervorgerufen durch eine Winkelabweichung beim Kristallschnitt oder der Kristallausrichtung beim Einbau in den Probenhalter, wird bei der Beugung eine Richtung selektiert (vgl. Abb. 7.2.3).^[103,104] Diese unbeabsichtigte Winkelabweichung beträgt erfahrungsgemäß bis zu 3° .

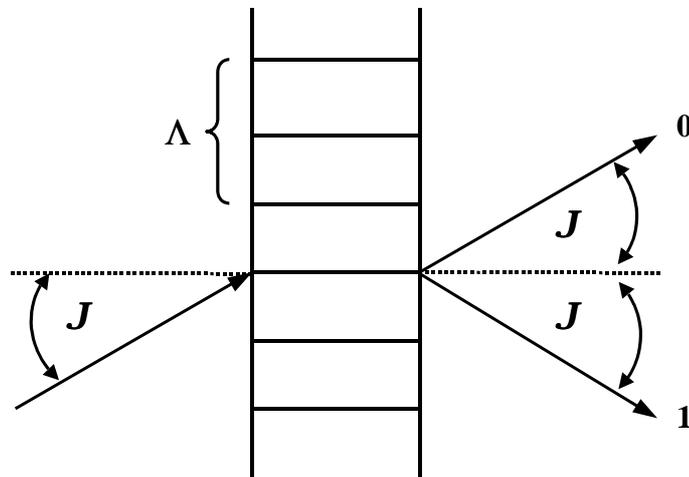


Abbildung 7.2.3: Schematische Darstellung der Bragg-Beugung am „dicken Phasengitter“ bei schräger Inzidenz.

Unterhalb von T_C , bei $T = 300$ K, ist das Maximum bei $J \approx 1,5^\circ$ noch wesentlich deutlicher ausgeprägt. Dies entspricht nach Gl. 7.2.2 einer mittleren Domänenbreite $\langle d \rangle \approx 20$ μm . Eine Verschiebung des Maximums aufgrund der Vergrößerung der Domänen ist hier nicht zu beobachten. Nach unseren bisherigen Erfahrungen spricht dies dafür, daß nach Unterschreiten von T_C praktisch kein Domänenwachstum mehr stattfindet. Aus diesem Grund wurde bei $T = 300$ K ein äußeres elektrisches Feld angelegt (Abb. 7.2.4b). Wie bereits bei der *SH*-Hysterese gesehen (Abb. 7.2.1a) steigt die *SH*-Intensität bei geeigneten Feldstärken aufgrund des *QPM* stark an. Dies erklärt auch hier den Anstieg der *SH*-Beugungsintensität mit zunehmender Feldstärke. Man beachte die Änderung der Intensitätsskala gegenüber Abb. 7.2.4. Allerdings ist eine Verschiebung des Maximums erster Ordnung bei einer Feldstärke von 64 kV/m nicht zu beobachten.

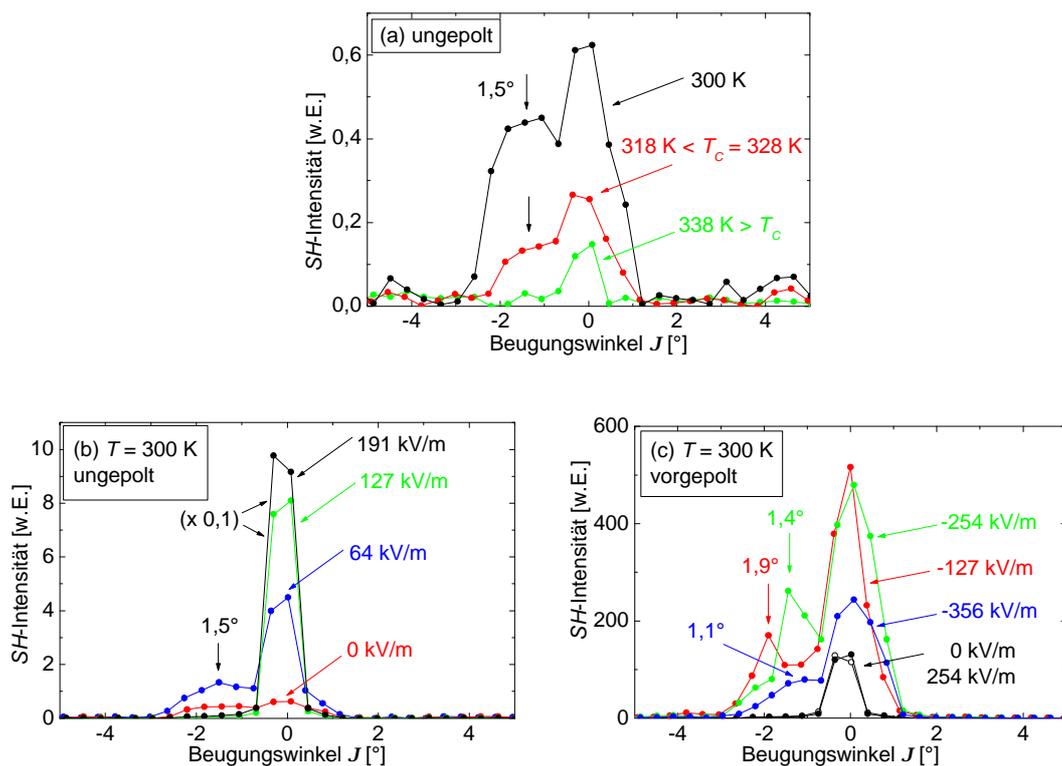


Abbildung 7.2.4: (a) *SH*-Beugung an SBN:Ce_{0,0066} bei Temperaturen $T = 300, 318$ und 338 K. (b) zeigt das Beugungsverhalten der ungepolteten Probe bei $T = 300$ K für verschiedene Felder und (c) das der vorgepolteten Probe.

Bei höheren Feldstärken, 127 kV/m und 191 kV/m, verschwindet das Beugungsmaximum, d.h., es ist weitgehend schon ein Eindomänenzustand erreicht. Allerdings ist zu erwarten, daß diese Methode nicht sehr sensitiv auf die tatsächliche Verteilung der Domänen ist, sondern eher einen Mittelwert bzw. dessen Änderung abbildet. Aus den Beugungsprofilen läßt sich daher keine eindeutige Koerzitivfeldstärke ablesen, lediglich ein starkes Ungleichgewicht von auf- und abpolarisierten Domänen als Übergang zum eindomänigen Zustand.

Um die Änderung der mittleren Domänenbreiten und damit die Verschiebung des Beugungsmaximums untersuchen zu können, wurde das System vorgepolt (Abb. 7.2.4c). Dazu wurde ein Feld von ca. +150 kV/m angelegt und die Probe auf unterhalb T_C abgekühlt, um die Vorpolung einzufrieren. Wie bereits bei den *SH*-Hysteresen beobachtet wurde hat dies den Vorteil, daß die Dynamik der Domänen stark reduziert ist. Eine Änderung der Domänenzustände in Abhängigkeit vom äußeren elektrischen Feld läßt sich dann leichter aus den Beugungsprofilen ablesen.

Ohne ein Feld bzw. bei einer Feldstärke von +254 kV/m ist die Probe aufgrund der Vorpolung in einem eindomänigen Zustand. Es läßt sich daher kein Beugungsmaximum feststellen. Bei negativen Feldstärken allerdings, $E = -127, -254$ und -356 kV/m, zeigt sich jeweils ein eindeutiges Beugungsmaximum bei den Winkeln $\mathbf{J} = 1,9^\circ, 1,4^\circ$ und $1,1^\circ$. Dies entspricht nach Gl. 7.2.2 den mittleren Domänenbreiten $\langle d \rangle = 16, 22$ und $28 \mu\text{m}$. Wie erwartet wurde das System durch die hohen negativen Felder umgepolt. Die mittleren Domänenbreiten werden dabei mit steigenden Feldstärken größer, da das System zunehmend wieder in die Eindomänigkeit getrieben wird.

7.3 Zusammenfassung

Die feldinduzierten *LB*-Relaxationen bestätigen die breite Domänenweitenverteilung aus den Domänenbeobachtungen (Kapitel 6) in SBN. Der dort gefundene „Gedächtniseffekt“ zeigt sich ebenfalls sehr deutlich bei den feldinduzierten Relaxationen. Ist das System einmal durch ein Feld in die Eindomänigkeit gezwungen worden, zerfällt es anschließend, nach Abschalten des Feldes, nicht wieder vollständig in den ursprünglichen Nanodomänenzustand. Interessant wären auch die *SH*-Relaxationen, weil sie ausschließlich Informationen über die polaren Eigenschaften enthalten. Leider verhindert das ausgeprägte *QPM*-Verhalten von SBN eine Auswertung der Kurven.

Dieses *QPM*-Verhalten beobachtet man besonders gut in den *SH*-Hysteresekurven von ungepoltem SBN. Oberhalb von T_C zeigen sie ein durch kleine elektrische Felder induziertes „ferroelektrisches“ Ordnungsvermögen. Dies verdeutlicht die sehr starken Pinningkräfte durch die eingefrorenen Zufallsfelder im System. Sie sind auch für die Alterung des Systems bei mehrmaligem Durchlaufen der Hystereseschleifen verantwortlich. Die feldinduzierte Änderung der Domänenzustände läßt sich gut mit der *SH*-Beugung verfolgen. Bei den Domänen handelt es sich um ein sogenanntes „dickes“ Phasengitter. Bei schräger Inzidenz erhält man mit Bragg-Beugung die beobachteten asymmetrischen Beugungsprofile mit mittleren Domänenbreiten von 16 – 28 μm .