

---

## Kapitel 8

### Zusammenfassung

---

In der vorliegenden Arbeit wird der Frage nach der Ursache der Relaxoreigenschaften ungeordneter ferroelektrischer Mischkristalle nachgegangen. Für die Untersuchungen wurde das uniaxiale  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) ausgewählt, da der Ordnungsparameter nur eine Komponente aufweist. Es läßt sich daher vermuten, daß man SBN auf ein Zufallsfeld-Ising-System (*RFIM*) abbilden kann. Aus diesem Grund wurde das kritische Verhalten genauer untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der linearen Doppelbrechung (*LB*) läßt sich mit einer Ornstein-Zernike-Näherung die Autokorrelationsfunktion der Polarisierung,  $\langle P^2 \rangle$ , bestimmen und die Auswertung der optischen Frequenzverdopplung (*SHG*) ergibt die Temperaturabhängigkeit der dipolaren Korrelationslänge. Aufgrund der verwendeten Ornstein-Zernike-Näherung kann man aus der *LB*-Analyse allerdings nur Tendenzen im kritischen Verhalten bestimmen. Anders ist dies bei den *SH*-Daten. Die Analyse des kritischen Verhaltens ergibt, daß das reine SBN aufgrund seiner intrinsischen Unordnung nicht mehr der dreidimensionalen (3d) Ising-Universalitätsklasse ( $g = 1,30$ ,  $n = 0,64$ ) anzugehören scheint. Es wurde ein kritischer Exponent  $n = 0,90 \pm 0,03$  für die dipolare Korrelationslänge gefunden. Wahrscheinlich liegt hier ein Crossover-Verhalten zum 3d *RFIM* vor. Erhöht man nun die Ladungsunordnung und damit auch die Relaxoreigenschaften des Systems durch eine geeignete Dotierung auf  $\text{Sr}^{2+}$ - oder  $\text{Ba}^{2+}$ -Gitterplätzen, z.B. durch  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen, dann nehmen die kritischen Exponenten für die dielektrische Suszeptibilität und die Korrelationslänge deutlich zu und tendieren zu den Werten für das 3d *RFIM* ( $g = 1,75 \pm 0,25$ ,  $n = 1,19 \pm 0,08$ )<sup>[70]</sup>. Für  $\text{SBN}:\text{Ce}_{0,0066}$  wurde ein kritischer Exponent  $n = 1,18 \pm 0,05$  für die Korrelationslänge gefunden. Er entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem Wert für das 3d *RFIM*. Eine Dotierung auf einem  $\text{Nb}^{5+}$ -Gitterplatz, z.B.  $\text{Cr}^{3+}$ - bzw.  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen, ändert dagegen nichts am kritischen Verhalten. Sie reduziert lediglich die lokalen

polaren Momente in der ferroelektrischen Phase. Dies belegt, dass die lokalen *RFs* die mikroskopische Ursache für das Relaxorverhalten im Precursorbereich sind.

Bei  $T < T_C$  wird ein ferroelektrischer Domänenzustand angetroffen. Domänenwandaufrauhungen aufgrund der Wechselwirkung mit den *RFs* verhindern hier die Bestimmung des kritischen Verhaltens des Ordnungsparameters. Diese ferroelektrischen Domänen wurden mit der piezoelektrischen Kraftmikroskopie (*PFM*) untersucht. Beim Erhöhen der Temperatur auf  $T > T_C$  zeigt sich eine thermisch getriebene Aufrauhung der Domänenwände und die Bildung von quasistatischen Nanodomänen bzw. Clustern verursacht durch die eingefrorenen *RFs*. Dies wurde gleichermaßen an natürlichen und eingeschriebenen Domänen beobachtet. Beim Kühlen,  $T < T_C$ , zeigt sich ein ausgeprägter Gedächtniseffekt. Die ursprüngliche Vorzugspolarisation wird aber von lokalen metastabilen Domänen unterbrochen, hervorgerufen durch lokale *RF*-Fluktuationen. Dieses Verhalten ist typisch für ein 3d *RFIM*-System. Auch bei sehr kleinen Abkühlraten läßt sich dieses Einfrieren in einen metastabilen Domänenzustand nicht verhindern. In einem Nullfeld-gekühlten System entspricht die Domänenverteilung einem Potenzgesetz mit exponentiellem Abbruch,  $N_D(A_D) \propto A_D^{-d} \cdot \exp(-A_D/A_\infty)$ . Sie ist erstmals an einem *RFIM*-System gemessen worden. Der Exponent der fraktalen Flächenverteilung  $d = 1,53 \pm 0,13$  stimmt sehr gut mit Simulationen am 2d *RFIM* überein.<sup>[29]</sup> Die im Mittel größte zu erwartende Domänengröße  $A_\infty \approx 73 \text{ nm}^2$  legt die obere Grenze für die dipolare Korrelationslänge fest (siehe oben).

Diese breite Domänenverteilung beeinflusst natürlich nachhaltig das Relaxorverhalten von SBN. Die polare Clusterbildung in der paraelektrischen Phase läßt sich aufgrund ihrer gebrochenen Inversionssymmetrie gut mit der *SHG* nachweisen. Dieser Precursorbereich erstreckt sich über einen Temperaturbereich von ca. 100 K oberhalb von  $T_C$ . Bei Messungen isothermer Relaxationen von feldgekühlten Makrodomänen mit der *PFM* beobachtet man einen gestreckten exponentiellen Zerfall in einen *RF*-induzierten Domänenzustand. Oberhalb von  $T_C$  wird ein potenzgesetzartiger Zerfall in einen Multicluster-Zustand beobachtet. Die feldinduzierten *LB*-Relaxationen bestätigen auch den gefundenen Gedächtniseffekt (siehe oben). Dort beobachtet man nach Abschalten des äußeren Feldes, daß der Zerfall aus der Eindomänigkeit nicht wieder im ursprünglichen Nanodomänenzustand vor Einschalten des Feldes endet. Die feldinduzierte Änderung der Domänenverteilung läßt sich sehr gut mit der *SHG* beobachten.

Über das sogenannte Quasi-Phase-Matching Verhalten stellt man eine feldinduzierte Clusterperkolation in der *SH*-Hysterese oberhalb von  $T_C$  fest. Dieses „ferroelektrische“ Ordnungsvermögen tritt schon bei sehr kleinen Feldern,  $< 80$  kV/m, auf und verdeutlicht die sehr starken Pinningkräfte durch die eingefrorenen *RFs* im System. Erst bei  $T_C + 50$  K erhält man die reine paraelektrische *SH*-Hysterese. Bei mehrmaligem Durchlaufen der *SH*-Hystereseschleifen beobachtet man am vorgepolten SBN Alterungseffekte. Sie sind auf das Pinning der Domänenwände aufgrund der *RFs* zurückzuführen. Bei der *SH*-Beugung werden die Domänen als „Phasengitter“ benutzt. Die Lage des ersten Beugungsmaximums gibt Auskunft über die feld- bzw. temperaturinduzierte Änderung der mittleren Domänenbreite. An vorgepoltem SBN wurden durch Variation des äußeren Feldes mittlere Domänenbreiten von 16 - 28  $\mu\text{m}$  gefunden. Durch Heizen auf  $T > T_C$  bzw. Polen der Probe bis zur Eindomänigkeit wird die Domänenstruktur zerstört und die Beugung an ihr verhindert.

Es hat sich herausgestellt, daß der uniaxiale ferroelektrische Relaxor Strontium-Barium-Niobat eine sehr gute experimentelle Realisierung des 3d *RFIM* darstellt. Die eingefrorenen elektrischen *RFs* haben ihren Ursprung in der Ladungsunordnung des Systems, die durch eine Dotierung mit  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen noch erhöht werden kann. Sie sind verantwortlich für die polaren Nanocluster in der paraelektrischen Phase und führen zur Bildung der ferroelektrischen Nanodomänen beim Abkühlen unter  $T_C$ .