

Relaxoreigenschaften von Strontium-Barium-Niobat

Von der naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von
Peer Lehnen
aus
Kempen

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Kleemann
Koreferent: PD Dr. Axel Carl
Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2001

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung.....	1
Kapitel 2 Theoretische Grundlagen..... 5	
2.1 Ferroelektrizität.....	5
2.2 Kontinuierliche Phasenübergänge in der Ginzburg-Laudau-Theorie	7
2.2.1 Räumliche Fluktuationen und kritische Exponenten.....	10
2.2.2 Gültigkeit der Ginzburg-Landau-Theorie.....	12
2.3 Relaxoreigenschaften von Ferroelektrika	13
2.3.1 Das Zufallsfeld-Ising-Modell (<i>RFIM</i>)	15
2.4 Ferroelektrische Domänen	16
Kapitel 3 Das Kristallsystem Strontium-Barium-Niobat (SBN)	
21	
Kapitel 4 Meßprinzipien und Versuchsaufbauten	
25	
4.1 Lineare Doppelbrechung (<i>LB</i>).....	25
4.2 Optische Frequenzverdopplung (<i>SHG</i>)	28
4.2.1 <i>SH</i> -Intensität und Phasenanpassung	31
4.3 Rasterkraftmikroskopie (<i>AFM</i>)	35
4.3.1 Piezoelektrische Kraftmikroskopie (<i>PFM</i>).....	39
4.3.2 Elektrostatische vs. Piezoelektrische Kraftmikroskopie.....	41
Kapitel 5 Der Phasenübergang	
47	
5.1 Kritisches Verhalten der spontanen und der Precursor-Polarisation.....	47
5.2 Bestimmung der Korrelationslänge.....	56
5.3 Zusammenfassung.....	62

Kapitel 6 Domänenbeobachtungen.....	63
6.1 Piezoelektrische Kraftmikroskopie (<i>PFM</i>)	63
6.2 Zusammenfassung.....	72
Kapitel 7 Domänen- und Relaxoreigenschaften	73
7.1 Lineare Doppelbrechung (<i>LB</i>).....	73
7.1.1 <i>LB</i> -Hysterese.....	73
7.1.2 Feldinduzierte Relaxationen	78
7.2 Optische Frequenzverdopplung (<i>SHG</i>)	83
7.2.1 <i>SH</i> -Hysterese	84
7.2.2 <i>SH</i> -Beugung.....	89
7.3 Zusammenfassung.....	93
Kapitel 8 Zusammenfassung	95
Anhang.....	99
Literaturverzeichnis.....	105
Danksagung.....	111

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Relaxoreigenschaften von Strontium-Barium-Niobat $\text{Sr}_{1-w}\text{Ba}_w\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) untersucht. SBN gehört zur Familie der ferroelektrischen Wolfram-Bronzen und ist eine sehr gute experimentelle Realisierung des dreidimensionalen Zufallsfeld-Ising-Modells (3d *random-field Ising model, RFIM*). Die eingefrorenen Zufallsfelder (*random fields, RF*) haben ihren Ursprung in der Ladungsunordnung des Systems und können durch eine Dotierung mit Ce^{3+} -Ionen erhöht werden. Sie sind verantwortlich für die Bildung von polaren Nanoclustern in der paraelektrischen Phase.

Um das kritische Verhalten von SBN zu untersuchen wurde die Temperaturabhängigkeit der linearen Doppelbrechung (*Linear Birefringence, LB*) und der optischen Frequenzverdopplung (*Second Harmonic Generation, SHG*) gemessen. Mit einer Ornstein-Zernike Analyse der *LB*-Daten wurde die Autokorrelationsfunktion, $\langle P^2 \rangle$, bestimmt. Eine Auswertung der *SHG*-Daten ergab die dipolare Korrelationslänge. Aufgrund seiner intrinsischen Unordnung gehört reines SBN nicht mehr der 3d Ising Universalitätsklasse an. Dotierung mit Ce^{3+} -Ionen erhöht die Relaxoreigenschaften des Systems. Die kritischen Exponenten g und n von SBN:Ce verschieben sich zu den Werten des 3d *RFIM*.

Die Domänen-Morphologie von SBN:Ce wurde mit Hilfe der piezoelektrischen Kraftmikroskopie (*Piezoelectric Force Microscopy, PFM*) untersucht. Nullfeld-gekühlte Nanodomänen mit fraktaler Gestalt wurden beobachtet. Ihre Größenverteilung entspricht einem Potenzgesetz mit exponentiellem Abbruch. Dies steht im Einklang mit dem *RFIM* und wurde das erste Mal an einem *RF*-System gemessen. Die temperatur- und feldinduzierte Entwicklung von Domänen wurde mit *PFM*, *LB* und *SHG* untersucht. Selbst oberhalb von T_C zeigen sich noch sehr langsame Relaxationen. Dies deutet auf die starken Pinningkräfte aufgrund der eingefrorenen *RFs* hin. Sie sind auch verantwortlich für die beobachteten Alterungseffekte in gepoltem SBN und die feld-induzierten Clusterperkolationen oberhalb von T_C . Die Domänen wurden als „dickes“ Phasengitter für *SH*-Beugung benutzt. Mit der Bragg-Beugung lassen sich die temperatur- und feldinduzierten Änderungen der mittleren Domänenbreiten des Systems beobachten.

Abstract

In the present thesis the relaxor properties of the tungsten-bronze ferroelectric material strontium-barium niobate $\text{Sr}_{1-w}\text{Ba}_w\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) are investigated. SBN is a very good experimental realization of the three-dimensional random-field Ising model (3d *RFIM*). The quenched random fields (*RF*) originate from charge disorder and can be enhanced by doping with Ce^{3+} . They are responsible for the formation of polar nanoclusters in the paraelectric phase.

In order to study the critical behavior of SBN, linear birefringence (*LB*) and second harmonic generation (*SHG*) have been measured as a function of temperature. Within an Ornstein-Zernike analysis of the *LB* data the autocorrelation function, $\langle P^2 \rangle$, was determined, whereas the dipolar correlation length was obtained from the *SHG* data. They suggest that, due to its intrinsic disorder, pure SBN does not belong to the 3d Ising universality class. Doping with Ce^{3+} ions, which seem to generate *RFs*, enhances the relaxor properties. The critical exponents \mathbf{g} and \mathbf{n} of SBN:Ce shift against those of the 3d *RFIM*.

The domain morphology of SBN:Ce has been investigated by piezoelectric force microscopy (*PFM*). Fractal-like shaped zero-field cooled nanodomains are observed. Their size distribution can be described by a power law with exponential cutoff in accordance with prediction for the *RFIM*. It was measured for the first time in a *RF* system. The temperature and field induced evolution of natural and written domains has been studied with *PFM*, *LB* and *SHG* measurements. It reveals a very slow relaxation from a macrodomain into a depolarized multidomain state (and vice versa) even above T_C . This hints at strong pinning forces due to quenched *RFs*. They are also responsible for the observed aging in poled SBN and the field induced cluster percolation above T_C measured with *SH*-hysteresis. The domains can be considered as a “thick” phase grating for *SH*-diffraction. The Bragg-regime diffraction efficiency reflects the temperature and field induced change of the averaged domain sizes in the system.