

## **Torsten Granzow: Die Existenz von Zufallsfeldern und die Gültigkeit des "random-field" Ising-Modells zur Beschreibung des Phasenübergangs von Relaxor-Ferroelektrika mit tetragonaler Wolfram-Bronze-Struktur. 2003**

In der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, dass 'Relaxor'-Ferroelektrika mit tetragonaler Wolfram-Bronze-Struktur einen kritischen Phasenübergang von der ferroelektrischen Tieftemperaturphase in die paraelektrische Hochtemperaturphase vollziehen. Damit wird erstmals durch direkte Beobachtung der spontanen Polarisierung als Ordnungsparameter der Beweis erbracht, dass es sich bei den untersuchten Relaxor-Systemen nicht um dipolare Gläser, sondern um echte Ferroelektrika handelt. Zwei kritische Exponenten werden experimentell ermittelt, die übrigen vier mittels der Skalen-Beziehungen berechnet. Es wird gezeigt, dass interne elektrische Felder das Phasenübergangs-Verhalten dominieren. Ausgehend davon wird das 'random-field' Ising-Modell zur Beschreibung des Phasenübergangs angewandt. Das Verhalten der Polarisierung  $P$  über der Temperatur  $T$  wird eindeutig aufgespalten in einen von ferroelektrischen Domänen hervorgerufenen Anteil sowie einen Anteil polarer Cluster, die von den internen Feldern stabilisiert werden. Zur Untersuchung des Phasenübergangs wird  $P$  in Einkristallen von Strontium-Barium-Niobat ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), dem Prototyp der Relaxor-Ferroelektrika mit tetragonaler Wolfram-Bronze-Struktur, als Funktion von  $T$  durch Detektion von Oberflächenladungen gemessen. Dabei werden sowohl undotierte Proben mit unterschiedlichem Sr/Ba-Verhältnis als auch mit Cer, Chrom und Rhodium dotierte Kristalle der kongruent schmelzenden Zusammensetzung untersucht. In der Nähe des Phasenübergangs lässt sich  $P(T)$  durch einen kritischen Exponenten  $\beta$  beschreiben. Die ermittelten Werte von  $\beta=0,134\pm 0,006$  liegen bei dem in 'random-field' Ising-Systemen beobachteten Wert. Mit abnehmender makroskopischer Ordnung der ferroelektrischen Domänen vollzieht das System einen Übergang vom Zufallsfeld-dominierten Ising-Verhalten ( $\beta=0,13$ ) zum ungestörtem dreidimensionalen Ising-Verhalten ( $\beta=0,325$ ). Die Stabilität ferroelektrischer Domänen wird von internen elektrischen Feldern beeinflusst. Diese Felder werden durch thermische, optische und elektrische Behandlung gezielt manipuliert, um stabile Domänenbereiche herzustellen und so Hinweise auf die Quellen der internen Felder zu gewinnen. Durch Messungen von  $P(T)$  unter der Einwirkung eines externen elektrischen Feldes  $E$  kann erstmals auch der kritische Exponent  $\delta=1,98\pm 0,18$  gemessen werden. Durch Ableitung aller übrigen kritischen Exponenten aus den Skalen-Beziehungen wird das kritische Verhalten eindeutig bestimmt. Die Aufspaltung der Polarisierung in die Anteile der ferroelektrischen Domänen sowie der polaren Cluster und der Einfluss der internen Felder auf die Dynamik der lokalen Dipole wird im ferroelektrischen sowie im paraelektrischen Temperaturbereich zeitabhängig untersucht. Im Übergangsbereich folgt die Dynamik der ferroelektrischen Domänen einer gestreckten Exponentialfunktion nach Kohlrausch, Williams und Watts, während die Dynamik der polaren Cluster durch eine verallgemeinerte Potenzfunktion nach Curie und von Schweidler beschrieben wird. Die beobachtete Alterung der ferroelektrischen Hysterese wird auf interne elektrische Felder zurückgeführt, die die Bewegung der Wände ferroelektrischer Domänen unterbinden und polare Cluster in der paraelektrischen Phase stabilisieren. Beim Übergang von der ferroelektrischen in die paraelektrische Phase findet ein Wechsel von nicht-aktivierter Domänen-Dynamik zu thermisch aktivierter Cluster-Dynamik statt. Die Ergebnisse werden durch optische Messungen der Brechwerte und der holographischen Streulichtverteilung gestützt. Dadurch ist es erstmals möglich, bisher in der Literatur bestehende Widersprüche bezüglich des auf SBN anzuwendenden Phasenübergangsmodells aufzulösen und im Rahmen des 'random-field' Ising-Modells zu erklären. Die gewonnenen Ergebnisse werden im Hinblick auf mögliche Quellen der internen Felder diskutiert.

---

In the present work it is shown that 'relaxor' ferroelectrics with tetragonal tungsten bronze structure undergo a critical phase transition from the ferroelectric low temperature phase into the paraelectric high temperature phase. Thus, it is proven for the first time by direct examination of the spontaneous

polarization as order parameter that the examined relaxor systems are not dipolar glasses, but real ferroelectrics. Two critical exponents are determined experimentally, the other four are calculated using the scaling relations. It is shown that the phase transition behaviour is dominated by internal electric fields. Starting from this observation, the 'random-field' Ising-model is applied to describe the phase transition. The behaviour of the polarization  $P$  over the temperature  $T$  is unambiguously divided into a part caused by ferroelectric domains and a contribution of polar clusters that are stabilised by the internal fields.

To examine the phase transition,  $P$  is measured as a function of  $T$  by detection of surface charges in single crystals of Strontium-Barium-Niobate ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), the prototypical system for relaxor ferroelectrics with tetragonal tungsten bronze-type structure. In this study, both samples with varying Sr/Ba-ratio and samples of the congruently melting composition doped with Cerium, Chromium and Rhodium are examined. In the vicinity of the phase transition  $P(T)$  can be described with a critical exponent  $\beta$ . The observed values of  $\beta=0,134\pm 0,006$  are close to those observed in 'random-field' Ising-systems. With decreasing macroscopic ordering of the ferroelectric domains the system undergoes a transition from a 'random-field'-dominated Ising-behaviour ( $\beta=0,13$ ) to an undisturbed three-dimensional Ising-behaviour ( $\beta=0,325$ ). The stability of the ferroelectric domains is influenced by internal electric fields. Those fields are manipulated by thermal, optical electrical treatment to produce stable domain configurations and thus get information about the origin of the internal fields. Measurement of  $P(T)$  under the influence of an external electric field  $E$  for the first time allows the determination of the critical exponent  $\delta=1,98\pm 0,18$ . The critical behaviour is then determined by extraction of all other critical exponents from the scaling relations.

The separation of the polarization in contributions of the ferroelectric domains and of the polar clusters as well as the influence of the internal fields on the dynamics of the local dipoles is examined by time-dependent measurements in the ferroelectric and the paraelectric temperature range. In the transition range, the dynamics of the ferroelectric domains follow a stretched exponential law as described by Kohlrausch, Williams and Watts, while the dynamics of the polar clusters is described by a generalised power law according to Curie and von Schweidler. The observed ageing of the ferroelectric hysteresis is traced to internal electric fields which hinder the movement of ferroelectric domain walls and stabilise polar clusters in the paraelectric phase. The transition from the ferroelectric into the paraelectric phase is marked by a change from non-activated domain dynamics to thermally activated cluster dynamics. The results are backed by measurements of the refractive indices and the distribution of holographically scattered light. With these measurements, it is possible for the first time to resolve apparent contradictions in the literature concerning the model applicable to the phase transition in SBN and to explain them in the context of the 'random-field' Ising-model. The results are discussed