

**Lineare und nichtlineare dielektrische  
Spektroskopie am Relaxor-Ferroelektrikum  
Bleimagnesiumniobat**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Oliver Kircher**

geboren in Wiesbaden

Mainz 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.2001

*„Wahrnehmung wird nicht allein durch Reizmuster determiniert; sie ist vielmehr eine dynamische Suche nach der besten Interpretation der vorliegenden Daten.“*

Richard Gregory, *Eye and Brain*, 1966

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Kapitel 1: Relaxor-Ferroelektrika</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Ferroelektrika</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Physikalische Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika</b>	<b>5</b>
1.2.1 Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften	5
1.2.2 Strukturelle Eigenschaften	8
1.2.3 Technische Anwendungen von Relaxor-Ferroelektrika	9
1.2.4 Modelle für Relaxor-Ferroelektrika	10
<b>Kapitel 2: Dielektrische Spektroskopie an ungeordneten Materialien</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Physikalische Grundlagen</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Dielektrische Relaxation</b>	<b>15</b>
2.2.1 Debye-Relaxation und Stufenantwort	16
2.2.2 Nicht-exponentielle Relaxation und Verteilung von Relaxationszeiten	18
2.2.3 Lineare Antwort und Fluktuations-Dissipations-Theorem	19
<b>2.3 Nichtresonantes dielektrisches Lochbrennen</b>	<b>20</b>
2.3.1 Pulsfolge und Phasenzklus	22
<b>2.4 Modelle für das Dielektrische Lochbrennen</b>	<b>24</b>
2.4.1 Asymmetrisches Doppelmuldenpotential (ADWP-Modell)	24
2.4.2 Phänomenologisches Modell von Ratengleichungen	26
2.4.3 Vergleich der Modelle	28
<b>2.5 Nichtlineare dielektrische Suszeptibilitäten</b>	<b>32</b>
<b>2.6 Stochastische dielektrische Anregung</b>	<b>33</b>
2.6.1 Klassifizierung von Rauschprozessen	33
2.6.2 Weißes Rauschen durch periodische Galois-Folgen	34
2.6.3 Experimentelle Umsetzung und Pulsfolge	36
2.6.4 Fourierspektrum der Impulsantwort	37
<b>Kapitel 3: Experimentelle Details</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Verwendete Meßaufbauten</b>	<b>41</b>
3.1.1 Experimente im Frequenzgebiet	42
3.1.2 Experimente im Zeitgebiet	42
3.1.3 Experimentelle Steuerung und Datenaufnahme bei stochastischen Messungen	44
<b>3.2 Verwendete Proben und deren Präparation</b>	<b>47</b>

<b>Kapitel 4: Dielektrisches Lochbrennen an PMN-10PT</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Voruntersuchungen</b>	<b>49</b>
4.1.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie	49
4.1.2 Gepulste dielektrische Spektroskopie	52
4.1.3 Nichtlineare Messungen	53
<b>4.2 Darstellung und Reproduzierbarkeit der Lochbrennergebnisse</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Variation der Brennfrequenz</b>	<b>57</b>
4.3.1 Einfluß der Frequenz auf die Lochform	61
4.3.2 Einfluß mehrerer Pumpzyklen	61
4.3.3 Simultane Anregung bei zwei Frequenzen	62
<b>4.4 Einfluß der Größe von Pump- und Stufenfeld</b>	<b>63</b>
4.4.1 Zeitliche Verschiebung im nichtlinearen Bereich	65
4.4.2 Änderung der Lochform mit dem Pumpfeld	66
<b>4.5 Temperaturabhängigkeit der spektralen Löcher</b>	<b>67</b>
<b>4.6 Vergleich des Lochbrenneffektes mit der nichtlinearen Suszeptibilität</b>	<b>68</b>
<b>4.7 Wartezeitexperimente</b>	<b>70</b>
4.7.1 Recovery bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen	70
4.7.2 Recovery bei verschiedenen Pumpfeldern	74
4.7.3 Vergleich mit modifiziertem Ratengleichungsmodell	76
<b>Kapitel 5: Alterungseffekte in PMN-10PT</b>	<b>81</b>
<b>5.1 Isothermes Altern nach Abkühlen im Nullfeld</b>	<b>82</b>
5.1.1 Skalierung mit der Frequenz	85
5.1.2 Altern nach Abkühlen mit verschiedenen Kühlraten	87
<b>5.2 Isothermes Altern nach Abkühlen im Feld</b>	<b>90</b>
<b>5.3 Temperaturzyklen</b>	<b>93</b>
5.3.1 Memory-Effekt nach Altern bei einer Temperatur	93
5.3.2 Altern bei zwei Temperaturen – negative und positive Temperaturzyklen	95
<b>5.4 Loch-Recovery, ein Alterungseffekt?</b>	<b>100</b>
<b>Kapitel 6: Stochastische dielektrische Anregung an PMN-10PT</b>	<b>103</b>
<b>6.1 Test an einem RC-Glied</b>	<b>103</b>
<b>6.2 Feld-Polarisations-Kreuzkorrelation in PMN-10PT</b>	<b>104</b>
6.2.1 Kreuzkorrelation bei verschiedenen Pulsfeldstärken $E_p$	106
6.2.2 Kreuzkorrelation bei verschiedenen Temperaturen	107

6.2.3 Integration der Kreuzkorrelationsfunktion .....	108
6.2.4 Frequenzspektrum der Kreuzkorrelation .....	109
<b>6.3 Abschließende Bemerkungen .....</b>	<b>111</b>
<b>Kapitel 7: Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>113</b>
7.1 Dielektrisches Lochbrennen .....	113
7.2 Alterungsexperimente .....	118
<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>Anhang</b>	<b>123</b>
A.1 Energieabsorption im Modell Phänomenologischer Ratengleichungen .....	123
A.2 Verteilung von Relaxationszeiten .....	126
A.3 Auswertung nichtlinearer Suszeptibilitäten bei harmonischer Anregung mittels einer Fourieranalyse .....	126
A.4 Feld-Polarisations-Kreuzkorrelationsfunktion bei Anregung mit einer Galois-Folge .....	128
A.5 Beispielprogramm zur Erzeugung einer Galois-Folge .....	129
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Relaxor-Ferroelektrikums Bleimagnesiumniobat-Bleititanat (PMN-10PT) mittels linearer und nichtlinearer dielektrischer Spektroskopie. Das in den letzten Jahren steigende Interesse an relaxor-ferroelektrischen Materialien liegt einerseits in den zahlreichen möglichen technischen Anwendungen, u.a. als keramische Vielschichtkondensatoren oder elektromechanischen Aktoren und Sensoren, begründet. Andererseits ist die Untersuchung von Relaxor-Ferroelektrika vom Standpunkt der Grundlagenforschung als Beispiel für ungeordnete Materialien sehr interessant, um die zum Teil ungewöhnlichen Eigenschaften in solchen Systemen besser zu verstehen. In Relaxor-Ferroelektrika entsteht eine strukturelle Unordnung durch die zufällige Besetzung äquivalenter Gitterplätze durch Ionen unterschiedlicher chemischer Valenzen und Radien (in PMN-10PT durch  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$  bzw.  $\text{Ti}^{4+}$ ). Daraus resultiert eine Zerstörung des ferroelektrischen Phasenübergangs und die Entstehung neuer physikalischer Phänomene.

Trotz zahlreicher experimenteller Untersuchungen sind die mikroskopischen Ursachen der zum Teil ungewöhnlichen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika aber nach wie vor ungeklärt und werden in der Literatur heftig diskutiert. Im Vergleich zu „reinen“ Ferroelektrika zeigen Relaxor-Ferroelektrika einen extrem breiten Peak in der dielektrischen Permittivität  $\epsilon'$ , der häufig als „diffuser“ Phasenübergang bezeichnet wird. Die Maxima sowohl der dielektrischen Permittivität als auch des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$  weisen zudem eine starke Frequenzabhängigkeit auf. Außerdem wird das Fehlen eines Curie-Weiss-Verhaltens in der Permittivität oberhalb des Maximums von  $\epsilon'$  beobachtet. Letzteres ist ein typisches Merkmal für ein Ferroelektrikum.

Um die ungewöhnlichen dynamischen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika zu erklären, wurden in der Vergangenheit zahlreiche Modelle entwickelt. Bis zum jetzigen Zeitpunkt bleibt die Frage offen, ob es sich bei Relaxor-Ferroelektrika (a) um ungeordnete Ferroelektrika handelt, in denen sich durch die vorhandene Unordnung lediglich sehr kleine Nanodomänen ausbilden, oder (b) – analog dem Verhalten in Spin- oder Dipol-Gläsern – ein glasartiges Einfrieren mit zufällig wechselwirkenden polaren Regionen vorliegt. In Szenario (a) ist die dipolare Dynamik geprägt durch die Bewegung von Domänenwänden, die, bedingt durch die Unordnung, sehr stark an sogenannten *Pinning*-Barrieren festhaften. In beiden Szenarien spielen lokale elektrische Zufallsfelder, welche durch die lokale Verletzung der Stöchiometrie entstehen, eine wesentliche Rolle. Um mittels dielektrischer Spektroskopie zu entscheiden, welches der theoretischen Modelle der Realität näher kommt, ist die alleinige Analyse linearer Eigenschaften ungeeignet. Während reine Ferroelektrika ein kritisches Verhalten in der linearen Permittivität  $\epsilon'$  zeigen, beobachtet man in vielen glasartigen Systemen ein solches Verhalten in den nichtlinearen Komponenten der Permittivität  $\epsilon'_{nl}$  [HKL90, FiHe91]. Daher wurde in den letzten Jahren ein Schwerpunkt auf die Untersuchung der nichtlinearen dielektrischen Suszeptibilität gelegt. Ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika und die in der Literatur diskutierten Modelle wird im ersten Kapitel gegeben.

Die in dieser Arbeit zur Untersuchung von PMN-10PT angewandte Methode des *Nichtresonanten Dielektrischen Lochbrennens* [SBLC96] kombiniert sowohl lineare als auch nichtlineare Aspekte der dielektrischen Spektroskopie. Nach Anregung mit einem großen sinusför-

migen elektrischen Wechselfeld der Frequenz  $\omega$  wird mit einer kleinen elektrischen Feldstärke die modifizierte Polarisationsantwort  $P^*(\omega)$  gemessen. Durch die Frequenzselektivität dieser Methode können einzelne spektrale Subensembles, die auf unterschiedlichen Zeitskalen relaxieren, getrennt modifiziert und deren zeitliche Entwicklung analysiert werden. Die Ergebnisse der Lochbrennexperimente werden in Kapitel 4 präsentiert. Neben den experimentellen Untersuchungen werden im zweiten Kapitel außerdem zwei einfache theoretische Modelle für das dielektrische Lochbrennen ausführlich diskutiert und verglichen.

Relaxor-Ferroelektrika zeigen durch ihr ausgeprägtes nicht-ergodisches Verhalten starke Alterungseffekte. Diese äußern sich z.B. durch die stetige Abnahme der dielektrischen Suszeptibilität bei einer festen Temperatur. Die Analyse dieser Alterungseffekte im linearen und schwach nichtlinearen Bereich bietet einen weiteren Ansatzpunkt, zwischen den beiden oben beschriebenen Szenarien als möglichen Relaxationsmechanismen in Relaxor-Ferroelektrika zu unterscheiden. An Spin- und Dipol-Gläsern wurden in der Vergangenheit bereits zahlreiche Alterungsexperimente durchgeführt. Im fünften Kapitel sollen diese Ergebnisse mit denen aus analog an PMN-10PT im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten verglichen werden.

Eine weitere vielversprechende experimentelle Methode zur Untersuchung linearer und nichtlinearer Eigenschaften ungeordneter Festkörper ist die Analyse fluktuierender oder rauschender Größen. Prinzipiell besteht dabei die Möglichkeit, thermisches Rauschen oder die Antwort auf eine Rauschanregung zu untersuchen. Ein elektrisches Feld, das entsprechend den Werten einer sogenannten *Galois-Folge* in zufälliger Abfolge einen positiven oder negativen Wert annimmt, stellt in sehr guter Näherung ein *weißes Rauschen* dar. Im sechsten Kapitel wird gezeigt, daß man durch die Bildung der Kreuzkorrelationsfunktion zwischen dem elektrischen Feld  $E(t)$  und der induzierten Polarisation  $P(t)$  bei Anregung mit einem weißen Rauschen einen direkten Zugang zur Impulsantwortfunktion hat.



# Kapitel 1

## Relaxor-Ferroelektrika

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika, speziell am Beispiel des in dieser Arbeit untersuchten Bleimagnesiumniobat  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), geben. Dem Anspruch auf Vollständigkeit kann hier nicht Rechnung getragen werden, dafür sei auf entsprechende Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen [siehe z.B. Smol70, Cross87, Cross94, DoYu90]. Es wird aber sowohl auf die in der Literatur viel diskutierten physikalischen Ursachen des dielektrischen Relaxationsmechanismus und die unterschiedlichen vorgeschlagenen Modelle als auch auf mögliche technische Anwendungen von Relaxor-Ferroelektrika eingegangen.

Mehr als vierzig Jahre nach ihrer Entdeckung durch Smolenskii und Agronovskaja [SmAg58] sind die Ursachen vieler ihrer Eigenschaften nach wie vor unverstanden. Dies ist deshalb erstaunlich, da es sich bei Relaxor-Ferroelektrika meist um zusammengesetzte Systeme handelt, die bei nur leicht veränderter Stöchiometrie die sehr wohl bekannten und gut verstandenen Eigenschaften von *Ferroelektrika* zeigen.

### 1.1 Ferroelektrika

Ferroelektrische Materialien weisen unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten *Curie-Temperatur*  $T_C$ , ohne Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes eine spontane Polarisation  $P$  auf. Oberhalb von  $T_C$  folgt die dielektrische Permittivität  $\epsilon'$  (siehe Kap. 2.1) einem Curie-Weiss-Gesetz

$$\epsilon' - 1 = \mathbf{c}' = C(T - T_C)^{-1}, \quad (1.1)$$

der Kristall befindet sich in der *paraelektrischen* Phase. Bei  $T = T_C$  setzt ein (meist scharfer) struktureller Phasenübergang in die *ferroelektrisch geordnete* Phase ein (siehe Vergleich mit einem Relaxor-Ferroelektrikum in Abb. 1.1). Ein solcher Phasenübergang kann sowohl erster Ordnung (diskontinuierlich) als auch zweiter Ordnung (kontinuierlich) sein.

Ferroelektrische Kristalle werden im allgemeinen in zwei Gruppen eingeteilt, in die (i) Ordnungs-Unordnungs-Gruppe und in die (ii) Verschiebungsgruppe. Kristalle der ersten Gruppe zeigen am Phasenübergang eine einsetzende Ordnung von fluktuierenden Ladungen – z.B. von Protonen in wasserstoffbrückengebundenen Kristallen – in einem Doppel- oder Mehrfach-Muldenpotential. Bei Substanzen der zweiten Gruppe erfolgt am Phasenübergang eine Verschiebung polarer Untergitter des Kristalls, so daß die verschobenen Ionen ein Dipolmoment hervorrufen. Ferroelektrika mit einer *Perovskitstruktur*, wie z.B. Bariumtitanat

BaTiO<sub>3</sub> oder Bleititanat PbTiO<sub>3</sub>, gehören zu dieser Substanzklasse. Auch sehr viele Relaxor-Ferroelektrika, u.a. das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte PMN-10PT, in dem 10 % der Magnesium- bzw. Niobionen durch Titanionen ersetzt sind, zeigen eine solche Perovskitstruktur.

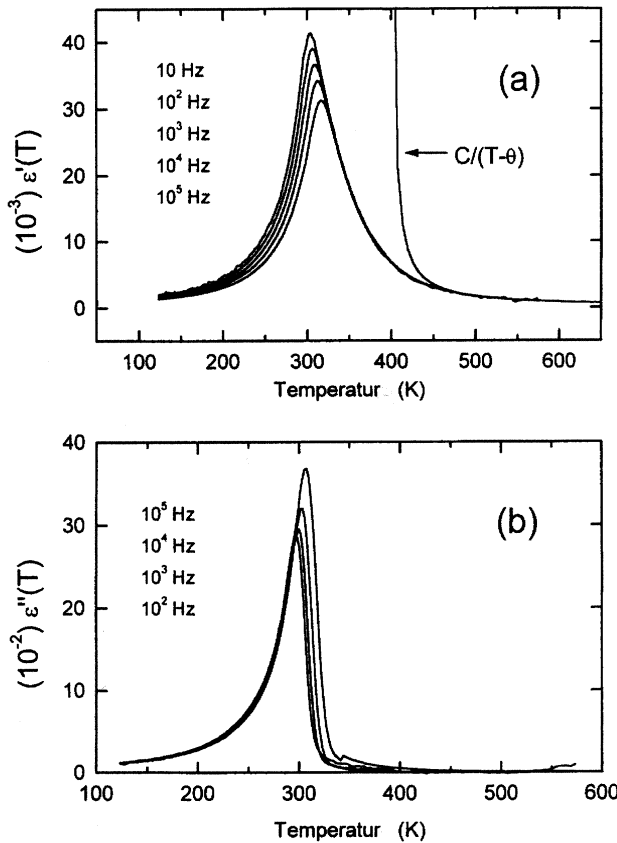


Abb. 1.1: Real- (a) und Imaginärteil (b) der dielektrischen Konstante beim Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT. In (a) ist zusätzlich ein scharfer Phasenübergang eines Ferroelektrikums eingezeichnet mit  $T_C = q \gg 400$  K. Daten aus [MFY98].

In der ferroelektrischen Phase gibt es je nach Kristallsymmetrie mehrere stabile spontane Polarisationsrichtungen. Das führt dazu, daß sich im Kristall unterschiedlich polarisierte Bereiche nebeneinander ausbilden, innerhalb derer die elektrische Polarisation jeweils die gleiche Richtung hat. Diese Gebiete einheitlicher Polarisation bezeichnet man als *ferroelektrische Domänen*. Benachbarte Domänen weisen dabei meist unterschiedliche Polarisationsrichtungen auf. Die gesamte Polarisation des Kristalls kann sich dabei entweder durch Neubildung von Domänen oder Wanderung von Domänenwänden ändern. Die Bildung von Domänen in ferroelektrischen Kristallen führt bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zu starken Hystereseeffekten zwischen der Polarisation und dem Feld. Deshalb kann die Richtung der Polarisation erst durch Anlegen eines ausreichend starken Feldes in die entgegengesetzte Richtung umgekehrt werden. Dieses Feld wird als *Koerzitivfeld* bezeichnet. Die Polarisation, die nach Anlegen eines Feldes im Nullfeld verbleibt, nennt man *remanente Polarisation*.

Viele Eigenschaften von Ferroelektrika sind von technischem Interesse. Dazu gehören die oft sehr hohen und stark temperaturabhängigen Werte des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Konstanten ( $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ ), der piezoelektrische und elektrooptische Effekt und die Tatsache, daß einige Ferroelektrika optische Frequenzverdopplung zeigen. Die hohen Werte von  $\epsilon'$  vieler Ferroelektrika werden z.B. zum Bau von Chips für schnellere [Hönl99] oder neuerdings sogar nichtflüchtige [AHD00] Arbeitsspeicher in Computersystemen ausgenutzt.

Wie im folgenden gezeigt wird, besitzen Relaxor-Ferroelektrika lediglich einige der oben erwähnten Eigenschaften, welche dann meistens aber sehr viel stärker ausgeprägt sind.

## 1.2 Physikalische Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika

Relaxor-Ferroelektrika zeigen charakteristische Unterschiede zu den oben beschriebenen Ferroelektrika. Typische Eigenschaften sind (i) die sehr hohe dielektrische Permittivität  $\epsilon'$ , (ii) das Fehlen eines scharfen Phasenüberganges in eine ferroelektrisch geordnete Phase, (iii) die starke Frequenzdispersion sowohl in der dielektrischen Permittivität  $\epsilon'$  als auch im dielektrischen Verlust  $\epsilon''$  für Temperaturen um deren Maximum und (iv) das Fehlen jeglicher optischer Anisotropie, wie z.B. Doppelbrechung [Cross87].

### 1.2.1 Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften

Der im Gegensatz zu Ferroelektrika nicht vorhandene scharfe Phasenübergang in Relaxor-Ferroelektrika wird häufig als "diffuser" Phasenübergang bezeichnet. In Abb. 1.1 ist ein solch verbreiteter Phasenübergang am Beispiel von PMN-10PT<sup>1</sup> im Vergleich zu einem scharfen Phasenübergang eines Ferroelektrikums dargestellt. Die Abweichung des Realteils der dielektrischen Permittivität  $\epsilon'$  von einem Curie-Weiss-Verhalten (Gl. (1.1)) für Temperaturen bereits deutlich oberhalb des Maximums in  $\epsilon'$  ist zu erkennen. Extrapoliert man die Werte von  $\epsilon'$  von hohen Temperaturen (Curie-Weiss-Verhalten) zu tieferen Temperaturen, so erhält man für PMN-10PT eine Curie-Weiss-Temperatur  $T_C$  von 398 K [VJCW92]. Außerdem erkennt man eine starke Frequenzdispersion von  $\epsilon'$  unterhalb und im Bereich des Maximums. Dabei folgt die Frequenz  $\nu(T_{\max})$ , bei der  $\epsilon'$  bzw.  $\epsilon''$  ihre Maxima annehmen, in PMN [VJCW90] sowie in vielen anderen Relaxor-Ferroelektrika (z.B. PST [ViLi94], PLZT [KFPLFM99]) einem Vogel-Fulcher-Gesetz

$$n(T_{\max}) = n_0 \exp[-B/(T_{\max} - T_{VF})], \quad (1.2)$$

wobei  $n_0$ ,  $B$ , und  $T_{VF}$  Konstanten sind. Dies ist ein typisches Verhalten für relaxierende Materialien, das z.B. auch in Orientierungs- oder Dipol-Gläsern beobachtet wird. Häufig wird angenommen, daß ein Verhalten nach Gl. (1.2) ein Einfrieren der dipolaren Reorientierung bei der Temperatur  $T_{VF}$  andeutet [VJCW90, GiTa98].

Für Temperaturen deutlich unterhalb von  $T_{\max}$  ist es möglich, durch Anlegen eines ausreichend großen elektrischen Gleich-Feldes (im folgenden als DC-Feld bezeichnet) aus einer relaxorferroelektrischen eine ferroelektrische Phase zu induzieren [SYK93, BLHM96]. Diese läßt sich z.B. durch die mittels Röntgenstreuung [ASSS88, CHY95, VKD97] beobachtete Änderung der Kristallstruktur oder durch das Auftreten optischer Doppelbrechung [YeSc93, Ye95, WKG92] nachweisen. Durch diese Experimente wurde gezeigt, daß bei Anlegen eines elektrischen DC-Feldes die Kristallstruktur in PMN von kubisch zu rhomboedrisch wechselt (siehe z.B. [YeSc93]). Das deutet darauf hin, daß dann eine makroskopische spontane Polarisation vorliegt. Der Peak in  $\epsilon'$  bei der Phasenübergangstemperatur  $T_C$  zeigt dabei analog dem Verhalten in einem Ferroelektrikum keine Dispersion in der Meßfrequenz und folgt oberhalb

<sup>1</sup> Die Zahl bei solchen dotierten Systemen gibt im folgenden immer den Anteil der Dotierung an (hier 10% PT).

von  $T_C$  einem Curie-Weiss-Gesetz nach Gl. (1.1). Dieser induzierte ferroelektrische Zustand ist nach Abschalten des DC-Feldes in PMN für Temperaturen unterhalb ca. 210 K stabil, oberhalb 210 K lediglich metastabil [CKOV95, YeSc93].

Dotiert man PMN mit dem Ferroelektrikum  $\text{PbTiO}_3$  (Bleititanat, PT), so sind mit steigendem Anteil an Bleititanat immer kleinere DC-Felder nötig, um eine ferroelektrische Phase zu induzieren. Ab einer Konzentration von ca. 33 % PT tritt schließlich ohne Einwirkung eines äußeren Feldes ein Phasenübergang in eine ferroelektrische Phase auf [CYV98]. Dabei werden die Peaks in  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  schmaler und wandern zu höheren Temperaturen. Entsprechend kann man in PMN-PT (PT < 33 %) je nach PT-Konzentration bereits bei höheren Temperaturen als in reinem PMN eine ferroelektrische Phase induzieren [BLHCM96]. Ein solches Phasendiagramm am Beispiel von PMN-PT ist in Abb. 1.2 zu sehen.

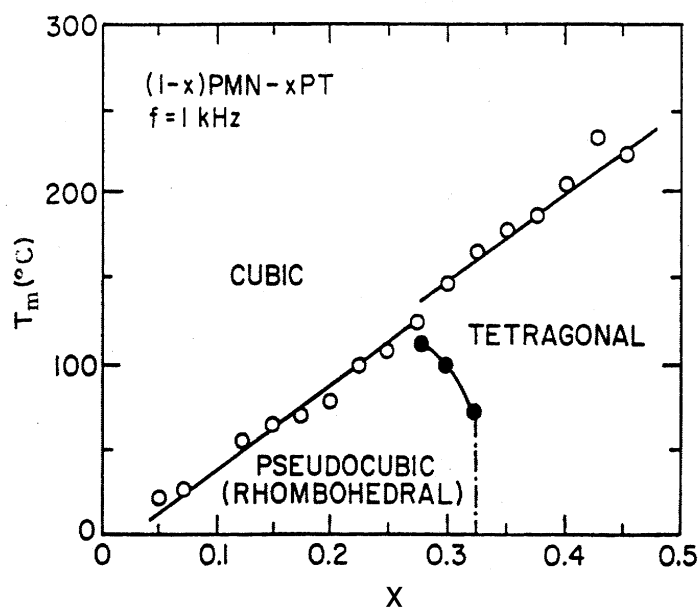


Abb. 1.2: Phasendiagramm einer PMN-PT Keramik bei Normaldruck und einer Frequenz von 1 kHz (ohne DC-Feld) in Abhängigkeit der Konzentration  $x$  des Anteils PT.  $T_m$  bezeichnet die Temperatur des Maximums in  $\epsilon'$  Aus [CSJB89].

Andererseits ist es möglich, in zusammengesetzten Substanzen wie PMN-PT oder PZN-PT nahe der *morphotropen* Phasengrenze durch Erhöhung des Druckes aus dem bei Atmosphärendruck vorhandenen Ferroelektrikum ein Relaxor-Ferroelektrikum zu induzieren. Dabei bezeichnet die morphotrope Phasengrenze (gestrichelte Linie in Abb. 1.2) diejenige Zusammensetzung, bei der durch eine kleine Änderung der Konzentration der einen Komponente (z.B. PMN) gegenüber der anderen Komponente (z.B. PT) das physikalische Verhalten von ferroelektrisch nach relaxorferroelektrisch (oder umgekehrt) wechselt.<sup>2</sup> So ist  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PZN) mit einer Dotierung von 9,5%  $\text{PbTiO}_3$  (diese Zusammensetzung liegt nahe der morphotropen Phasengrenze) bei einem Druck von 1 bar ein Ferroelektrikum. Erhöht man den Druck auf 10 kbar oder darüber, so zeigt PZN-9,5PT die typischen Eigenschaften eines Relaxor-Ferroelektrikums [SVS00].

<sup>2</sup> Eine detaillierte Untersuchung der dielektrischen, pyroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften von PMN-PT in der Nähe der morphotropen Phasengrenze (Konzentration von PT  $\approx 30\%$ ) findet man z.B. bei Choi *et al.* [CJB96].

Neben den dielektrischen Eigenschaften besteht für einige technische Anwendungen (siehe Kapitel 1.2.3) ein großes Interesse an den piezoelektrischen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika. Generell tritt Piezoelektrizität und Elektrostriktion in allen Isolatoren auf. Bei diesem Phänomen verursacht das Anlegen eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  eine mechanische Verzerrung  $\vec{S}$ , deren Komponenten gegeben sind durch<sup>3</sup>

$$S_i = d_{ik} E_k + q_{ikl} E_l E_k + \dots \quad (1.3)$$

Dabei bezeichnet  $d_{ik}$  den piezoelektrischen und  $q_{ikl}$  den elektrostriktiven Tensor. Nach der Einstein-Konvention ist dabei über gleiche Indizes in Gl. (1.3) zu summieren. Piezoelektrische Effekte (d.h. Verzerrungen, die linear im angelegten Feld sind) beobachtet man aus Symmetriegründen nur in Isolatoren, die mindestens eine polare Achse besitzen [Kopi89]. Bei Relaxor-Ferroelektrika treten die größten Effekte für Temperaturen um das Maximum in der dielektrischen Konstanten  $T_{\max}$  auf. Einige Relaxor-Ferroelektrika, wie z.B. PZN-PT oder PMN-PT zeigen die höchsten piezoelektrischen Koeffizienten für Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze, z.B.  $d_{33} = 2,5 \text{ nmV}^{-1}$  in PZN-8PT [PaSh97]. Dabei bieten Einkristalle gegenüber Keramiken mit Blick auf mögliche technische Anwendungen den entscheidenden Vorteil, daß sie praktisch keine Hysterese zwischen mechanischer Verzerrung und elektrischem Feld zeigen [PaSh97, UNCNJ81].

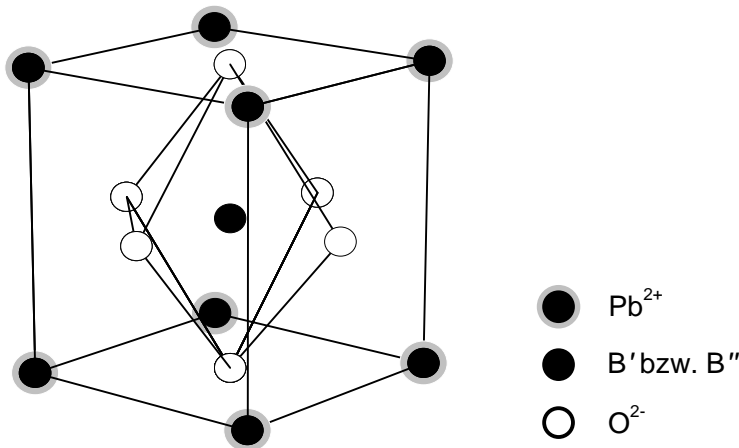


Abb. 1.3: Perovskitstruktur eines Relaxor-Ferroelektrikums der Zusammensetzung  $Pb(B'_x B''_{1-x})O_3$ .

Die hohen piezoelektrischen Koeffizienten nahe der morphotropen Phasengrenze vieler Relaxor-Ferroelektrika und die damit verbundenen großen feldinduzierten Verzerrungen können mit einem diffusen, feldabhängigen und räumlich nicht homogenen Phasenübergang erklärt werden [PaSh97, Bell00]. In einem solchen Szenario zeigen unterschiedliche polare Bereiche in der Probe bei unterschiedlich großen äußeren Feldern einen Übergang von der rhomboedrischen in eine tetragonale Phase.

<sup>3</sup> Die Komponenten  $S_i$  der mechanischen Verzerrung  $\vec{S}$  sind definiert als die relativen Längenänderungen  $\Delta l_i/l_i$  der Probe entlang jeder Koordinate  $i$ .

### 1.2.2 Strukturelle Eigenschaften

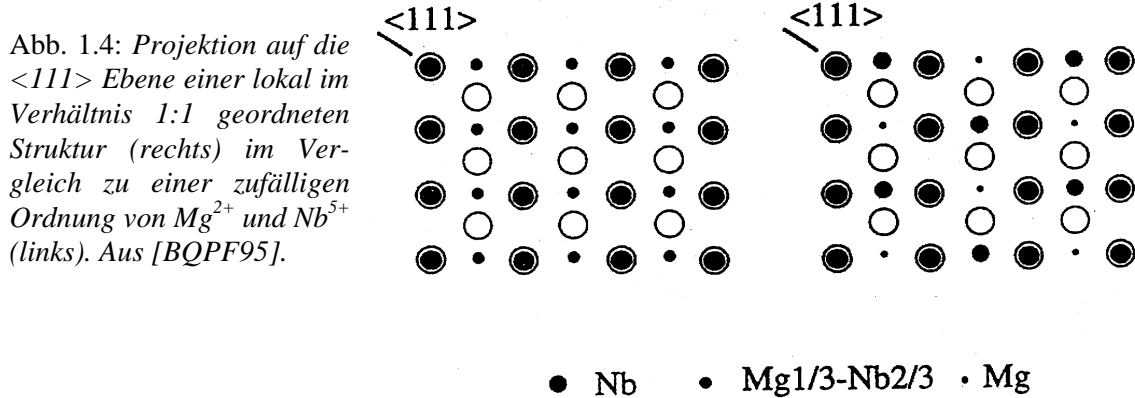
PMN sowie viele andere Relaxor-Ferroelektrika kristallisieren in einer Perovskitstruktur mit der allgemeinen stöchiometrischen Formel  $A(B'_x B''_{1-x})O_3$ . Die Kationen ( $A$  und  $B$ ) ordnen sich auf einem einfach kubischen Gitter an, während die Sauerstoffionen sich oktaedrisch um die  $B'$ - bzw.  $B''$ - Ionen anordnen (siehe Abb. 1.3). In auf Blei basierenden Zusammensetzungen  $Pb(B'_x B''_{1-x})O_3$  gibt es z.B. folgende Verbindungen mit Relaxoreigenschaften:  $B' = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$  und  $B'' = Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Dabei unterscheidet man zwischen solchen Verbindungen, deren Kationen  $B'$  und  $B''$  im Verhältnis 1:1 die entsprechenden Gitterplätze besetzen, z.B.  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  (PST), oder im Verhältnis 1:2 wie in PMN bzw. PMN-PT.

Durch die Verletzung der Stöchiometrie in der Einheitszelle besitzen die oben beschriebenen Perovskite lediglich eine makroskopische kubische Struktur. Lokal ist das kubische Gitter durch die Ladungsfluktuationen der  $B'$ - bzw.  $B''$ - Ionen verzerrt. Für tiefe Temperaturen, d.h.  $T \ll T_{max}$ , wurde für  $Pb(B'_x B''_{1-x})O_3$  eine rhomboedrische Struktur gefunden [Chen00, MHC91, BGCH91]. Wie bereits in Kap. 1.1.2 beschrieben, kann durch Anlegen eines elektrischen DC-Feldes oder durch Veränderung der Zusammensetzung (z.B. Erhöhung der Konzentration PT) eine ferroelektrische Phase induziert werden. Ist dies der Fall, wechselt die Struktur zu tetragonal. Einige zusammengesetzte Systeme, die keine Relaxoreigenschaften zeigen, gehen durch Dotierung mit einem weiteren Metall in eine Relaxorphase über. So ist reines PZT z.B. ein Ferroelektrikum, dotiert man es jedoch mit geringen Mengen Lanthan, zeigt das entstandene PLZT typische Relaxoreigenschaften [HeLa71].

Im folgenden soll etwas genauer auf die Struktur in PMN eingegangen werden. In diesem typischen Relaxor-Ferroelektrikum des Perovskit-Types besetzen  $Nb^{5+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Ionen den vom Sauerstoffoktaeder umgebenen Gitterplatz im Verhältnis 2:1, so daß im Mittel dieser Gitterplatz eine vierfach positive Ladung trägt. Ladungsneutralität ist für eine Anzahl an Einheitszellen von 3, 6, 9, ... gegeben. Sowohl Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen [BGCH91] als auch Transmissions-Elektronenmikroskopie [HBR90] haben gezeigt, daß sich offensichtlich lokal eine 1:1 Ordnung zwischen  $Mg^{2+}$  und  $Nb^{5+}$  ausbildet. Diese zeigt sich durch Übergitterstrukturreflexe an den Positionen  $(h + 1/2, k + 1/2, l + 1/2)$ . In diesen geordneten Bereichen, die eine Ausdehnung von ca. 3 bis 5 nm haben [BQP95, CCH89] kommt es also zu einer Verdopplung der Einheitszelle mit der Zusammensetzung  $Pb_2MgNbO_6$ . Da diese negativ geladen sind, muß eine positiv geladene Nb-reiche "Matrix" mit der Zusammensetzung  $PbNbO_3$  für den Ladungsausgleich sorgen. Die Ausbildung dieser lokalen 1:1 Ordnung ist in Abb. 1.4 im Vergleich zu einer ungeordneten Struktur gezeigt.

In der durch die lokale 1:1 Ordnung gekennzeichneten Struktur werden die elektrostatischen und mechanischen Wechselwirkungen zwischen den  $Mg^{2+}$  und den  $Nb^{5+}$  Ionen durch Zugabe von  $Ti^{4+}$  Ionen (PMN-PT) so abgeschwächt, daß die Tendenz der lokalen 1:1 Ordnung von  $Mg^{2+}$  und  $Nb^{5+}$  durch die einsetzende Ordnung der  $Ti^{4+}$  Ionen reduziert wird. Ab einer Konzentration von ca. 33 % PT zeigt PMN-PT dann eine makroskopische Ordnung wie das ferroelektrische PT. Außer der oben diskutierten lokalen 1:1 Ordnung werden für die Anordnung der  $Mg^{2+}$  und  $Nb^{5+}$  in PMN noch weitere Möglichkeiten diskutiert [siehe z.B. BQP95].

Eine Berechnung sowohl der elektrostatischen Energie als auch der Madelung-Energie<sup>4</sup> der möglichen Anordnungen ergab [BQPF95], daß die Madelung-Energie für die oben beschriebene Struktur minimal wird, während eine hexagonale Struktur vom elektrostatischen Gesichtspunkt etwas stabiler ist.



Die Untersuchungen der Phasendiagramme verschiedener Relaxor-Ferroelektrika, die eine auf Blei basierende Perovskitstruktur aufweisen, haben gezeigt, daß das Verhältnis der Radien der beiden Kationen  $B''$  und  $B'$  eine entscheidende Rolle dafür spielt, ob das entsprechende Material Relaxoreigenschaften zeigt oder stärker dazu tendiert, eine ferroelektrische oder antiferroelektrische Phase auszubilden [Chen00, ChWa96]. Ein Analogon findet man in magnetischen Systemen, wo konkurrierende ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen zu einem Spin-Glas Verhalten führen.

### 1.2.3 Technische Anwendungen von Relaxor-Ferroelektrika

Obwohl die zugrundeliegenden physikalischen Ursachen der ungewöhnlichen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika nur vage verstanden sind und weiterhin heftig diskutiert werden, finden einige Materialien bereits technische Anwendungen. Meist sind es die zusammengesetzten Systeme nahe oder oberhalb der morphotropen Phasengrenze (siehe Kap. 1.1.2), deren hohe piezoelektrische Koeffizienten und dielektrische Konstanten man sich zu Nutze macht.

So werden Systeme, die z.B. auf PMN und PZN basieren, nicht nur wegen ihrer sehr hohen dielektrischen Permittivität  $\epsilon'$  sondern auch aufgrund der Tatsache, daß sie in einem weiten Temperaturbereich um das Maximum in  $\epsilon'$  nahezu temperaturunabhängige Eigenschaften aufweisen, als Materialien für kompakte Chip-Kondensatoren weiterentwickelt [Uchi94, KMF99]. Das steigende Interesse an kompakten passiven Bauelementen mit hoher Komponentendichte erfordert Materialien hoher dielektrischer Permittivität mit hohen elektrischen Durchbruchfeldern (bis zu 1 MV/cm) und langer Lebensdauer. Technisch werden z.B. Chip-Kondensatoren in Form von Vielschichtkondensatoren realisiert, in denen Elektroden und keramische Schichten kammerartig ineinandergreifen [KMF99].

<sup>4</sup> Bei der Berechnung der Madelung-Energie geht die sogenannte Madelung-Konstante  $\mathbf{a} = -\sum_j \frac{r_0}{r_{ij}}$  ein.  $r_0$

bezeichnet dabei den Abstand der nächsten Nachbarn und  $r_{ij}$  den Abstand des  $i$ -ten vom  $j$ -ten Ion [Kopi89].

Die extrem ausgeprägten piezoelektrischen Eigenschaften bieten ein weites Anwendungsfeld für relaxorferroelektrische Materialien. So werden sie z.B. als Ultraschallquelle in der Medizin und HiFi-Technik benutzt. Für die medizinischen Anwendungen ist es erforderlich, die akustische Impedanz der Schallquelle und der zu durchstrahlenden Substanz aneinander anzupassen (zu „matchen“), um kurze Schallpulse von hoher räumlicher Auflösung erzeugen zu können. Als schallgebende Materialien kommen dabei u.a. keramisches PZT, einkristallines PZN-PT, das Polymer PVDF oder ein PZT Keramik-Polymer-Komposit zum Einsatz [GuPa98]. Relaxor-Ferroelektrika kommen aber ebenso als Piezo-Aktoren in elektromechanischen Schaltern und piezoelektrischen Vibratoren zum Einsatz. Ein Überblick über weitere Anwendungsmöglichkeiten findet man z.B. in [Uchi94] oder [Xu91].

### 1.2.4 Modelle für Relaxor-Ferroelektrika

Einige Modelle für Relaxor-Ferroelektrika, die auf unterschiedlichen physikalischen Konzepten beruhen, wurden bzw. werden in der Literatur diskutiert. Bisher ist keines der vorgeschlagenen Modelle in der Lage, alle Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika widerspruchsfrei zu beschreiben. Zudem werden die meisten Modelle auf die gleichen experimentellen Ergebnisse gestützt. Einige der bisher diskutierten Modelle sollen in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden.

#### i) Superparaelektrisches Modell

In diesem von Cross [Cross87] eingeführten Modell werden Relaxor-Ferroelektrika als Ensembles von nichtwechselwirkenden polaren Regionen betrachtet, die, jede für sich genommen, ein Verhalten wie ein Ferroelektrikum zeigen. Die unterschiedlichen Bereiche unterscheiden sich in ihrer Übergangstemperatur  $T_C$ , so daß auf makroskopischer Ebene ein abgerundeter (diffuser) Phasenübergang zu beobachten ist. Dabei kann die spontane Polarisation jeder Region unterschiedliche Orientierungen annehmen, die durch eine Energiebarriere  $E_b$  getrennt sind. Diese Energie soll nach Cross mit dem Volumen der jeweiligen polaren Region skalieren und in der Größenordnung der thermischen Energie liegen. So läßt sich jeder Region via  $\tau = \tau_0 \exp(E_b / k_B T)$  eine charakteristische Relaxationszeit zuordnen. Durch die stöchiometrische Unordnung sind die Energiebarrieren unterschiedlich groß, so daß eine Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt. Kühlt man die Substanz von hohen Temperaturen kommend ab, so frieren die einzelnen polaren Regionen bei unterschiedlichen Temperaturen in einem ihrer Orientierungszustände ein. Es kommt dann zur beobachteten Frequenzdispersion des Maximums sowohl von  $\epsilon'$  als auch von  $\epsilon''$ .

#### ii) Dipol-Glas Modell

In diesem Modell, das von mehreren Autoren [VJCW90, VKNOT89, DoYu90, CKOV92] vorgeschlagen wurde, werden Relaxor-Ferroelektrika als Gläsern ähnliche Materialien angesehen, wie z.B. magnetische Spin- [BiYo86] oder elektrische Dipol-Gläser [HKL90]. Im Gegensatz zum superparaelektrischen Modell zeigen die polaren Regionen Wechselwirkungen untereinander, die mit abnehmender Temperatur immer stärker werden. Dieses kooperative Verhalten führt dazu, daß bei ausreichend tiefer Temperatur die ursprünglich dynamisch ungeordneten polaren Regionen in einen metastabilen Zustand mit zufällig orientierten Polarisationsrichtungen einfrieren.

In Spin- oder Dipol-Gläsern wurde beobachtet, daß ein kritisches Verhalten nicht in der linearen dielektrischen Permittivität  $\epsilon'_1$ , sondern in der nichtlinearen Komponente dritter Ord-



nung  $\epsilon'_3$  an der Glasübergangstemperatur  $T_g$  auftritt [FiHe91, Mydo93, HKL90, HRLB96]. Untersuchungen von  $\epsilon'_3$  an PMN [CKOV92, LKFP98] haben allerdings gezeigt, daß es schwierig ist, ein kritisches Verhalten analog dem in Spin- oder Dipol-Gläsern nachzuweisen. Ähnlich wie im Temperaturverlauf von  $\epsilon'$  ist das Maximum in  $\epsilon'_3$  durch dynamische Effekte stark abgerundet.

### iii) Unordnung durch elektrische Zufallsfelder

Die vorhandene Unordnung in PMN legt es nahe, den Einfluß von elektrischen Zufallsfeldern als Ursache der Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika mit in Betracht zu ziehen. Diese Zufallsfelder entstehen einerseits durch die lokale Verletzung der Stöchiometrie und der daraus resultierenden Unordnung. Andererseits können sie auf Grund der Wechselwirkung zwischen benachbarten polaren Regionen entstehen.

Ein Modell, das den Effekt von elektrischen Zufallsfeldern berücksichtigt, wurde z.B. von Vugmeister et al. [VuRa97, VuRa98] entwickelt. Der Ausgangspunkt ähnelt dem superparaelektrischen Modell, mit dem Unterschied, daß die die Polarisation jeder polaren Region erzeugenden Dipole sich in einem durch die elektrischen Zufallsfelder gestörten Potential bewegen.

Von Westphal *et al.* [WKG92] und Kleemann [Klee93] wurde vorgeschlagen, daß der Phasenübergang in eine geordnete ferroelektrische Phase in Relaxor-Ferroelektrika durch elektrische Zufallsfelder unterdrückt wird. Bei Temperaturen deutlich unterhalb des Maximums in  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  (für PMN bei  $T \leq 210\text{K}$ ) soll ein Übergang dynamisch ungeordneter polarer Regionen in einen ferroelektrischen Zustand mit eingefrorenen Nanodomänen stattfinden. Die Aussage, daß bei tiefen Temperaturen eher ein Zustand ferroelektrischer Nanodomänen als eine glasartige Phase vorliegt, wird durch in PMN beobachtete Barkhausen-Sprünge und durch feldinduzierte Peaks in  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  gestützt [WKG92].

### iv) Modell beweglicher Domänenwände

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen und Interpretationen von Westphal *et al.* [WKG92] entwickelten Glazounov und Tagantsev [Glaz97, GlTa98, TaGl98] ein Modell, in dem bewegliche Domänenwände eine entscheidende Rolle für den Relaxationsmechanismus in PMN spielen. Danach ist PMN im Temperaturbereich oberhalb 220 K gekennzeichnet durch polare Regionen, die in einer nicht-polaren Matrix eingebettet sind. Wie die polaren Regionen angeordnet sind und welche Größe sie haben, ist durch die räumliche Verteilung von Pinning-Zentren bestimmt, an denen die Grenzflächen der polaren Regionen, sogenannte Domänenwände, festhaften. Die Oberfläche solcher Grenzflächen in ungeordneten Systemen ist nach Nattermann *et al.* [NSV90] nicht glatt. Tatsächlich zeigt sie auf einer Längenskala  $L_C$  eine gewisse Rauigkeit, die durch die Verteilung der Pinning-Zentren und die elastischen Eigenschaften der Grenzfläche gegeben ist [NSV90]. Das Anlegen eines äußeren Feldes übt einen Druck auf die Grenzfläche aus, was dazu führt, daß sich die Domänenwand auf der Längenskala  $L_C$  bewegt und die entsprechende Domäne und die mit ihr verbundene Polarisation wächst. Glazounov *et al.* haben gezeigt, daß dieses Modell mit der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der nichtlinearen Komponenten der Polarisation kompatibel ist.

### v) Weitere Modelle

Neben den bisher diskutierten Modellen findet man in der umfangreichen Literatur über Relaxor-Ferroelektrika noch weitere Ansätze und Modelle zur Erklärung ihrer Eigenschaften.

Das von Blinc *et al.* vorgestellte sphärische "Random-Bond Random-Field" Modell [BDGZFKLP99, PiBl99] kombiniert sowohl die Aspekte eines Szenarios von elektrischen Zufallsfeldern (Random-Fields) als auch die Eigenschaften eines Spin- oder Dipol-Glases (Random-Bonds). Dieses sphärische Glas-Modell beschreibt z.B. den Temperaturverlauf der nichtlinearen Größe  $a_3 = c_3 / c_1^4$  in PMN quantitativ sehr gut.

In eine völlig andere Richtung geht das von Khachaturyan [Khach93] diskutierte Modell. Er zeigt am Beispiel von PMN, daß man ein Relaxor-Ferroelektrikum als *Kolloid-Kristall* beschreiben kann. Die geordneten Bereiche mit 1:1 Ordnung zwischen  $Mg^{2+}$ - und  $Nb^{5+}$ - Ionen bilden negativ geladene Nanopartikel. Der kolloidale Zustand soll verloren gehen, wenn Kationen der gleichen Valenz (z.B.  $Ti^{4+}$ ) die  $Mg^{2+}$ - und  $Nb^{5+}$ - Ionen ersetzen, weil dann das lokale Ladungsungleichgewicht verloren geht und es zu einer Vergrößerung der Struktur bis hin zu einer langreichweitigen Ordnung kommt.

## Kapitel 2

# Dielektrische Spektroskopie an ungeordneten Materialien

Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über die theoretischen und experimentellen Grundlagen der dielektrischen Meßtechnik geben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl breitbandige lineare und nichtlineare dielektrische Messungen (Experimente im Frequenzgebiet) als auch nichtresonantes dielektrisches Lochbrennen und stochastische dielektrische Anregungen (Experimente im Zeitgebiet) als Untersuchungsmethoden benutzt.

## 2.1 Physikalische Grundlagen

In Materialien, die den elektrischen Strom nicht oder nur sehr schwach leiten – sogenannte *Isolatoren* – kann ein elektrisches Feld ausreichender Stärke durchgreifen. Dadurch wird in dem entsprechenden Material eine elektrische *Polarisation*  $P$  erzeugt. Diese Polarisation ist eine makroskopisch meßbare Größe. Sie ist definiert als Summe der Dipolmomente der Probe pro Volumen:

$$\vec{P} = \sum_i \vec{m}_i / V = \sum_i q_i \vec{r}_i / V . \quad (2.1)$$

Die Größen  $q_i$  bezeichnen hierbei die elektrischen Ladungen und  $\vec{r}_i$  deren jeweiligen Ortsvektor bezüglich eines – falls Ladungsneutralität vorliegt – frei wählbaren Koordinatenursprungs.<sup>1</sup> In welchem Maße, d.h. wie stark und wie schnell die lokalisierten Dipolmomente auf ein äußeres Feld reagieren, bestimmt die dielektrischen Eigenschaften eines Materials. Das äußere elektrische Feld und die dadurch hervorgerufene Polarisation  $P$  sowie die dielektrische Verschiebung  $D$  sind wie folgt über die Materialkonstanten  $\mathbf{c}$  bzw.  $\mathbf{e}$  miteinander verknüpft:<sup>2</sup>

$$\vec{P} = \mathbf{c} \mathbf{e}_0 \vec{E} \quad (2.2)$$

$$\vec{D} = \mathbf{e} \mathbf{e}_0 \vec{E} = \mathbf{e}_0 \vec{E} + \vec{P} . \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $\mathbf{e}_0 = 8,8542 \text{ pF/m}$  die elektrische Influenzkonstante. Die Größe  $\mathbf{e}$  wird als *dielektrische Konstante* und  $\mathbf{c} = \mathbf{e} - 1$  als *dielektrische Suszeptibilität* bezeichnet. Im allgemeinen hän-

<sup>1</sup> Liegt eine kontinuierliche Ladungsverteilung vor, so ist die Summe durch ein Integral zu ersetzen.

<sup>2</sup> Im allgemeinen ist die Materialkonstante  $\mathbf{e}$  ein Tensor dritter Stufe  $\mathbf{e}_{ik}$ . Nach einer Transformation auf Hauptachsen erhält man analog Gl. (2.3) für die  $i$ -te Komponente  $D_i / \mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_i E_i$ , wobei die Hauptdielektrizitätskonstanten  $\mathbf{e}_i$  als Eigenwerte der Matrix  $\mathbf{e}_{ik}$  gegeben sind. Hier und im folgenden sollen nur isotrope Dielektrika betrachtet werden, so daß sich der Tensor  $\mathbf{e}_{ik}$  auf die skalare Größe  $\mathbf{e}$  reduziert.

gen  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{e}$  von Druck, Temperatur und der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes ab. Befindet ein System sich nicht im thermischen Gleichgewicht, so können  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{e}$  auch eine starke Zeitabhängigkeit zeigen (siehe Kap. 5). Ein statischer Wert stellt sich dann erst im Limes  $t \rightarrow \infty$  ein. Im nichtlinearen Bereich muß zusätzlich eine Abhängigkeit von der Größe des angelegten äußeren Feldes berücksichtigt werden, und die Gln. (2.2) und (2.3) gelten in dieser einfachen Form nicht mehr.

Obwohl die Polarisation eine makroskopisch meßbare Größe ist, ist ihre Ursache auf mikroskopische Prozesse zurückzuführen. Sie entsteht als Reaktion *elektrischer Dipole* auf *lokale Felder* im Dielektrikum, welche sich im allgemeinen vom äußeren angelegten Feld  $E$  unterscheiden, da die Ausrichtung benachbarter Dipole zu einem Zusatzfeld am Ort eines beliebig herausgegriffenen Dipols führt. Für das lokale Feld in einem Festkörper, der ein Kristallgitter mit kubischer Symmetrie besitzt, ergibt sich z.B. [Kopi89]:  $E_{\text{lokal}} = E + P/3\epsilon_0$ . Daraus erhält man die bekannte *Clausius-Mossotti-Beziehung* zwischen der makroskopischen Größe  $\mathbf{e}$  und den mikroskopischen Polarisierbarkeiten<sup>3</sup>  $\mathbf{a}_i$  einer Einheitszelle

$$\frac{\mathbf{e} - 1}{\mathbf{e} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0 V} \sum_i \mathbf{a}_i. \quad (2.4)$$

Hierbei kennzeichnet  $V$  das Volumen der entsprechenden Einheitszelle, welche polarisiert wird.

In einem Dielektrikum unterscheidet man grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Polarisationsmechanismen:

- $\mathbf{a}_{\text{elektronisch}}$  : Anteil, der von der Deformation der Elektronenorbitale und der Verschiebung der Elektronenhülle gegen den Kern herrührt.
- $\mathbf{a}_{\text{ionisch}}$  : Beitrag, der durch die Verschiebung der Ionen untereinander entsteht.
- $\mathbf{a}_{\text{Orientierung}}$  : Beitrag durch permanente Dipolmomente in Molekülen oder Untergruppen der Einheitszelle, die sich im lokalen Feld ausrichten.

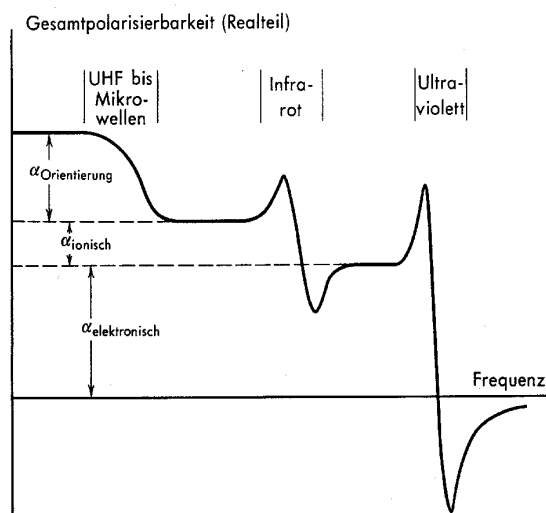


Abb. 2.1: Frequenzabhängigkeit der unterschiedlichen Beiträge zur Polarisierbarkeit  $\mathbf{a}$  in einem Dielektrikum (aus [Kitt93]).

<sup>3</sup> Die Polarisierbarkeit ist dabei definiert als das Verhältnis zwischen Dipolmoment und lokalem Feld,  $\mathbf{a} = p / E_{\text{lokal}}$ .

Eine Orientierungspolarisation stellt sich im Vergleich zu den elektronischen und ionischen Beiträgen sehr langsam ein (typischerweise auf Zeitskalen von  $10^{-11}$  bis  $10^6$  s, siehe Abb. 2.1). Von der Perspektive dieser "langsamen" Relaxationsprozesse aus betrachtet (nur um diese geht es in der vorliegenden Arbeit) tritt die elektronische und ionische Polarisation "instantan" auf. Während in Gasen der Ausrichtung von Dipolen lediglich die thermische Bewegung entgegenwirkt, können in einem Festkörper zusätzlich Gitterkräfte die Umorientierung der Dipole behindern. Ist die thermische Energie<sup>4</sup>  $k_B T$  sehr groß gegenüber der Energie eines Dipols  $n\mathbf{E}$  im äußeren Feld  $E$  und den ihn beeinflussenden Gitterkräften, so erhält man einen einfachen Zusammenhang zwischen Polarisation und elektrischem Feld:

$$P_{or} = \frac{n\mathbf{m}^2}{3k_B T} E = \frac{C}{T} E \quad (2.5)$$

Die Anzahldichte der Dipole ist dabei durch  $n$  gegeben. Die Konstante  $C$  wird als Curie-Konstante bezeichnet (vgl. hierzu Gl. (1.1)).

## 2.2 Dielektrische Relaxation

In den bisher diskutierten Gleichungen (2.1) bis (2.5) tauchen die Polarisation und die Suszeptibilität nur als statische Größen auf, d.h. für den Grenzfall, daß ein äußeres elektrisches Feld vor sehr langer Zeit eingeschaltet wurde. Wie im folgenden gezeigt wird, ist es mit der dielektrischen Spektroskopie möglich, die Zeit- oder die Frequenzabhängigkeit dieser Größen – also deren *Dynamik* – zu untersuchen. Im einfachsten Fall kann man z.B. verfolgen, was passiert, unmittelbar nachdem ein Feld ein- (oder aus-) geschaltet wird. Außerdem beobachtet man häufig das Verhalten eines Dielektrikums, wenn das äußere Feld ständig ein- und ausgeschaltet wird, d.h. wenn ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz  $\omega$  vorgegeben wird. Es wird sich dann erst nach einer gewissen Zeit bzw. nur für hinreichend kleine Frequenzen ein *Gleichgewichtszustand* einstellen. Dieser Vorgang, hervorgerufen durch das Ein- oder Ausschalten einer äußeren Störung (hier des elektrischen Feldes), wird als *Relaxation* bezeichnet.

Bevor das Beispiel eines einfachen Relaxators genauer betrachtet wird, sei hier noch die wichtige Anmerkung gemacht, daß alle Aussagen in den folgenden Abschnitten von Kap. 2.2 nur für den Bereich der *linearen Antwort* gelten. Dieser Bereich ist dadurch gekennzeichnet, daß die durch ein äußeres Feld erzeugte Polarisation direkt proportional zum angelegten Feld ist. Nur dann sind die Materialkonstanten  $\epsilon$  und  $\mathbf{c}$  unabhängig von der Größe des Feldes. Ist dies nicht mehr der Fall, liegen nichtlineare Effekte vor. Hierauf wird in Kap. 2.5 eingegangen.

---

<sup>4</sup> Dabei bezeichnet  $k_B$  die Boltzmannkonstante ( $= 1,38062 \cdot 10^{-23}$  J/K).

### 2.2.1 Debye-Relaxation und Stufenantwort

Wir betrachten im folgenden einen sogenannten Debye-Relaxator. Debye nahm an, daß sich die Orientierungspolarisation  $P_{or}(t)$  umso schneller ändert, je weiter die momentane Polarisation von ihrem Gleichgewichtswert  $P_s$  entfernt ist:

$$\frac{dP_{or}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}[P_{or}(t) - P_s] \quad (2.6)$$

Für diesen einfachen Fall ist der zeitliche Verlauf gegeben durch Lösung der Differentialgleichung (2.6)

$$P(t) = P_\infty + \Delta P[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2.7a)$$

gegeben. Hier bezeichnet  $P_\infty$  den instantanen Beitrag (d.h.  $P(t = 0)$ ) und  $\Delta P$  den Unterschied zwischen  $P_\infty$  und dem statischen Wert  $P_s$ . Dieselbe Formulierung kann zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der "Materialkonstanten"<sup>5</sup>  $\mathbf{e}(t)$  herangezogen werden, da sowohl  $P(t)$  als auch  $\mathbf{e}(t)$  die (teilweise) Ausrichtung der Dipole im Feld beschreiben:

$$\mathbf{e}(t) = \mathbf{e}_\infty + \Delta \mathbf{e}[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (2.7b)$$

$\Delta \mathbf{e} = \mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty$  heißt Relaxationsstärke, wobei  $\mathbf{e}_s$  der statische Grenzwert ( $t \rightarrow \infty$ ) und  $\mathbf{e}_\infty$  der instantane Beitrag ( $t \rightarrow 0$ ) ist. Die Konstante  $\tau$  wird als *Relaxationszeit* des Debye-Relaxators bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie schnell die Ausrichtung der Dipole in dem untersuchten System erfolgt.

Der zeitabhängige Verlauf der Orientierungspolarisation wird vollständig durch die sogenannte *Antwortfunktion* beschrieben. Schaltet man zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein elektrisches Feld auf einen endlichen Wert  $E$  (elektrische Feldstufe), so sprechen wir im folgenden von der *Stufenantwortfunktion*  $\Phi(t)$ , häufig auch als integrierte Antwortfunktion bezeichnet. Diese gibt den zeitlichen Verlauf der Polarisation  $P$  oder von  $\mathbf{e}$  wieder:

$$P(t) = \epsilon_0 \epsilon_s E[1 - \Phi(t)], \quad (2.8)$$

wobei  $\epsilon_s = \epsilon_s - 1$  die statische Suszeptibilität bezeichnet. Die Stufenantwort ist so normiert, daß  $\Phi(t \rightarrow 0) = 1$  und  $\Phi(t \rightarrow \infty) = 0$  ergibt. Die entsprechende Relaxationszeit erhält man durch Integration über die Zeit:

$$\tau = \int_0^\infty \Phi(t) dt. \quad (2.9)$$

---

<sup>5</sup> Obwohl  $\mathbf{e}$  von einigen Größen abhängt, wird häufig der Begriff dielektrische (Material-) Konstante benutzt.

Die negative Ableitung der Stufenantwortfunktion nach der Zeit  $-d\Phi/dt$  wird als *Impulsantwortfunktion*  $\mathbf{j}$  bezeichnet. Mit dem *Boltzmannschen Superpositionsprinzip* läßt sich anhand dieser Funktion die Polarisation für eine beliebige Feldsequenz berechnen:

$$P(t) = \epsilon_0 \epsilon_s \int_{-\infty}^t \mathbf{j}(t-t')E(t')dt' . \quad (2.10)$$

Die Polarisationsantwort ergibt sich somit aus der Überlagerung der Teilantworten auf einzelne Feldänderungen einer an die untersuchte Probe angelegten Feldsequenz.

Analog der Zeitabhängigkeit von  $\mathbf{e}$  läßt sich auch die Frequenzabhängigkeit analysieren. Wir betrachten dazu eine harmonische Zeitabhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes, z.B.  $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ . Wie bereits erwähnt, ist bei einer hinreichend schnellen Änderung des Feldes die Polarisation nicht im Gleichgewicht mit dem angelegten Feld. Die dielektrische Verschiebung zeigt zwar auch eine harmonische Zeitabhängigkeit, eilt dem Feld aber um den Phasenwinkel  $\mathbf{d}$  hinterher, d.h.  $D(t) = D_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{d})]$ . Damit erhält man nicht den durch Gl. (2.3) beschriebenen (im statischen Fall gültigen) Zusammenhang zwischen  $D$  und  $E$ , sondern:

$$D(t) = \epsilon_0 \mathbf{e}^*(\omega) E_0 \exp(i\omega t) = \epsilon_0 \mathbf{e}'(\omega) E_0 \cos(\omega t) + i \epsilon_0 \mathbf{e}''(\omega) E_0 \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

Die Dielektrizitätskonstante  $\mathbf{e}^*$  ist nun komplex und hängt, wie bereits oben erwähnt, von der Frequenz ab. Der Realteil  $\mathbf{e}'$  ist ein Maß dafür, wie groß die in-Phase-Polarisation bei vorgegebenem äußeren Feld ist, d.h. wie stark die Dipole ausgerichtet werden können. Der Imaginärteil  $\mathbf{e}''$  beschreibt, wie stark die dielektrische Verschiebung mit der Anregung durch das äußere Feld außer Phase ist und wird auch als *dielektrischer Verlust* bezeichnet. Die Größe  $\tan \mathbf{d} = \mathbf{e}'' / \mathbf{e}'$  wird deshalb *Verlustfaktor* genannt. Die komplexe Dielektrizitätskonstante für eine harmonische Anregung ist somit gegeben durch

$$\mathbf{e}^*(\omega) = \frac{D^*(\omega)}{\epsilon_0 E^*(\omega)} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} (\cos \mathbf{d} - i \sin \mathbf{d}) = \mathbf{e}'(\omega) - i \mathbf{e}''(\omega) . \quad (2.12)$$

Um die explizite Frequenzabhängigkeit von  $\mathbf{e}^*(\omega)$  zu bestimmen, kann man für ein harmonisches Wechselfeld Gl. (2.6) unter Berücksichtigung von Gl. (2.2) lösen. Mit  $\mathbf{e}^* = 1 + \mathbf{c}^*$  erhält man für Real- und Imaginärteil:

$$\mathbf{e}'(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta \epsilon \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.13a)$$

$$\mathbf{e}''(\omega) = \Delta \epsilon \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.13b)$$

Trägt man  $\mathbf{e}''$  wie in Abb. 2.2 gegen den Logarithmus der Frequenz auf, so erhält man eine symmetrische Kurve mit einer Breite von 1,14 Dekaden, die als Lorentzkurve bezeichnet

wird. Aus der Frequenzlage des Maximums  $\omega_{\max}$  von  $\epsilon''$  erhält man die Relaxationszeit dieses Relaxationsprozesses über die Beziehung  $t = 1 / \omega_{\max}$ .

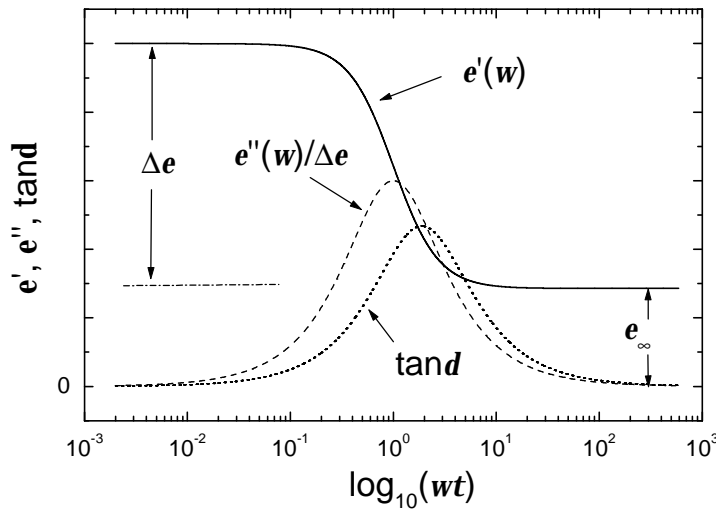


Abb. 2.2: Realteil  $\epsilon'$  und Imaginärteil  $\epsilon''$  der dielektrischen Konstanten sowie der Verlustfaktor  $\tan\delta$  für das Debye-Modell.

### 2.2.2 Nicht-exponentielle Relaxation und Verteilung von Relaxationszeiten

Die meisten Dielektrika weichen allerdings mehr oder weniger stark von dem im letzten Abschnitt beschriebenen Debye-Verhalten ab. Das äußert sich einerseits darin, daß der Kurvenverlauf von  $\epsilon''(\omega)$  nicht einer Debye-Kurve folgt, sondern eine Verbreiterung aufweist und sehr häufig nicht mehr symmetrisch um das Maximum verläuft. Außerdem folgt die Annäherung an den Gleichgewichtszustand nach einer Störung im Zeitgebiet (z.B. durch Anlegen einer elektrischen Feldstufe) nicht mehr einem exponentiellen Zeitgesetz nach den Gln. (2.7a) und (2.7b).

Mit einer Verteilung von unterschiedlichen Relaxationszeiten lassen sich solche verbreiterten Relaxationsspektren bzw. nicht-exponentielle Zeitfunktionen gut beschreiben. Geht man von einer Verteilung von einzelnen Debye-Relaxatoren aus, so läßt sich das Relaxationsspektrum beschreiben durch

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(\ln t)}{1 + i\omega t} d \ln t . \quad (2.14)$$

Zur empirischen Beschreibung solch verbreiteter dielektrischer Relaxationsspektren wird im Frequenzgebiet häufig sehr erfolgreich die *Havriliak-Negami-Funktion* [HaNe66] verwendet:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega t)^{1-a}]^g} , \quad 0 < a, g < 1 . \quad (2.15)$$

Während der Breitenparameter  $a$  zu einer symmetrischen Verbreiterung der Debye-Verlustkurve führt, sorgt der Asymmetrieparameter  $g$  für eine asymmetrische Verbreiterung



auf der Niederfrequenzseite, d.h. längere Relaxationszeiten werden mit kleiner werdendem  $g$  stärker betont.

Analog Gl. (2.14) wird oft auch für den Relaxationsverlauf im Zeitgebiet eine Verteilung von Debye-Relaxatoren angenommen. Zur Beschreibung von experimentellen Daten hat sich hier die *Kohlrausch-Funktion* [Kohlr47] in den meisten Fällen als sehr nützlich erwiesen:

$$\Phi = \exp[-(t/t_K)^{b_K}]. \quad (2.16)$$

Der Parameter  $b_K$  wird Dehnungsexponent genannt und liegt zwischen null und eins. Die mittlere Relaxationszeit berechnet sich nach Gl. (2.9) für die Kohlrauschfunktion zu

$$\langle t \rangle = t_K \Gamma(1/b_K) / b_K, \quad (2.17)$$

wobei  $\Gamma$  die Eulersche Gammafunktion bezeichnet.

Neben der Kohlrauschfunktion werden in einigen Fällen Relaxationsfunktionen sehr gut durch Potenzgesetze, auch bekannt unter dem Namen *Curie-von Schweidler-Gesetz*, beschrieben [Cham98]. Diese haben die Form

$$\Phi(t) = \text{const.} \left( \frac{t}{t} \right)^{-a}, \quad a > 0. \quad (2.18)$$

Während das Relaxationsverhalten bei längeren Zeiten in den meisten ungeordneten Materialien durch die Kohlrauschfunktion beschrieben wird, wird ein Curie-von Schweidler-Gesetz häufig bei kurzen Zeiten beobachtet [KACB97].

### 2.2.3 Lineare Antwort und Fluktuations-Dissipations-Theorem

Den Ausführungen in den vorherigen Abschnitten folgend, könnte man leicht zu der Annahme kommen, daß die Störung durch ein äußeres elektrisches Feld einen großen Einfluß auf die Bewegungsprozesse im Dielektrikum hat. Dies ist jedoch nicht der Fall, da mit und ohne äußeres Feld im Bereich der linearen Antwort die gleichen Bewegungsprozesse ablaufen. Eine Berechnung des Energiegewinns  $nE$  der Ausrichtung der Dipole im Feld gegenüber der thermischen Energie  $k_B T$  zeigt, daß ein Feld den thermischen Fluktuationen nur eine sehr geringe Vorzugsrichtung der Dipole aufprägt (vorausgesetzt man befindet sich im Bereich der linearen Antwort). Durch das Anlegen eines Feldes wird tatsächlich nur eine sehr kleine Störung verursacht, deren Rückkehr ins thermodynamische Gleichgewicht, wie in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben, als Relaxation bezeichnet wird. Somit läßt die Messung der Relaxation einen Rückschluß auf die im Dielektrikum vorhandenen thermischen Fluktuationen zu. Dieser Zusammenhang ist begründet durch das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (FD-Theorem) [KTH85]

$$c''(\omega) = \frac{\omega}{2k_B T} S_{AA}(\omega) = \frac{\omega}{2k_B T} \int_0^{+\infty} \langle A(t)A(0) \rangle \exp(i\omega t) dt, \quad (2.19)$$

wobei  $S_{AA}(\omega)$  die Spektraldichte bezüglich der fluktuierenden Größe  $A$  ist. Nach dem FD-Theorem ist also der Imaginärteil der Suszeptibilität  $\epsilon''$ , welcher die durch eine äußere Störung in das System dissipierte Energie beschreibt, direkt proportional zur Fouriertransformierten der Zeit-Autokorrelation interner Fluktuationen des Systems ohne Anwesenheit einer äußeren Störung. Das FD-Theorem gilt nur im Bereich der linearen Antwort. In der dielektrischen Spektroskopie ist die zu betrachtende fluktuierende Größe die Polarisierung, d.h.  $A(t) = P(t)$ .

Für die *gepulste dielektrische Spektroskopie* [BSJC95] z.B. ist die Beschränkung auf den Bereich der linearen Antwort von elementarer Bedeutung, da sich nur dann die Antwortfunktion (bzw. die Polarisierung) nach einer beliebigen Sequenz von elektrischen Feldpulsen als Überlagerung der Antwortfunktionen auf die einzelnen Pulse nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip (siehe Gl. (2.10)) ergibt.

## 2.3 Nichtresonantes dielektrisches Lochbrennen

In Kap. 2.2 wurde bereits erwähnt, daß eine im Zeitgebiet nicht-exponentielle Antwortfunktion durch eine Überlagerung exponentieller debyescher Elementarrelaxatoren beschrieben werden kann (vgl. Gl. (2.14)). In diesem Fall spricht man von einer Verteilung von Relaxations- oder Reorientierungszeiten. Eine nicht-exponentielle Antwortfunktion der gesamten Probe ergibt sich aber auch, wenn alle Elementarrelaxatoren<sup>6</sup> dieselbe Nichtexponentialität zeigen und mit der gleichen Relaxationszeit reorientieren. Diese beiden extremen Szenarien, in der Literatur als *heterogen* (Verteilung debyescher Relaxatoren) bzw. *homogen* bezeichnet, sind sowohl für die Zeit- als auch die Frequenz-Domäne in Abb. 2.3 dargestellt.

Eine nicht-exponentielle Antwortfunktion – dies entspricht einem gegenüber der Debye Form verbreiterten Verlustspektrum im Frequenzgebiet – beobachtet man allerdings auch, wenn eine Überlagerung aus *intrinsisch nicht-exponentiellen* Relaxationsfunktionen vorliegt.

Um zu entscheiden, welches der oben beschriebenen Szenarien vorliegt, ist ein Experiment erforderlich, mit dem man einzelne spektrale Komponenten einer Substanz getrennt beobachten oder aus dem Spektrum *selektieren* kann. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, wurden in jüngster Zeit einige Experimente entwickelt. Neben mehrdimensionaler Kernresonanzspektroskopie [ScSp91] haben sich u.a. optische Methoden (z.B. optisches Bleichen [CiEd95]) als Methoden bewährt, um Selektionsexperimente durchzuführen. (Eine gute Übersicht über Heterogenitäten am Glasübergang und deren Nachweis durch Selektionsexperimente findet man z.B. in [Sill99].)

Eine recht einfache Möglichkeit, nach unterschiedlichen Zeitskalen zu selektieren, bietet das *Nichtresonante dielektrische Lochbrennen* [SBL96]. Bei dieser Methode handelt es sich um ein sogenanntes *Pump, Wait* und *Probe* Experiment. Durch Anlegen eines großen elektrischen Wechselfeldes wird das Relaxationsspektrum der zu untersuchenden Probe in Abhängigkeit von Amplitude und Frequenz des Feldes modifiziert (Pump). Nach einer kurzen Wartezeit (Wait) wird die Polarisierung als lineare Antwort auf eine elektrische Feldstufe gemessen (Probe). Dadurch ist es möglich, die Dynamik von einzelnen Subensembles, die auf unter-

---

<sup>6</sup> Im folgenden wird die Elementarrelaxation auch als intrinsische Relaxation bezeichnet.

schiedlichen Zeitskalen relaxieren, genauer zu untersuchen. Durch die Verwendung von relativ hohen elektrischen Wechselfeldern verläuft das Experiment im nichtlinearen Bereich. Dennoch wird der zeitliche Verlauf der Polarisation im Bereich der linearen Antwort gemessen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, wird in Kap. 4.2 ff gezeigt.

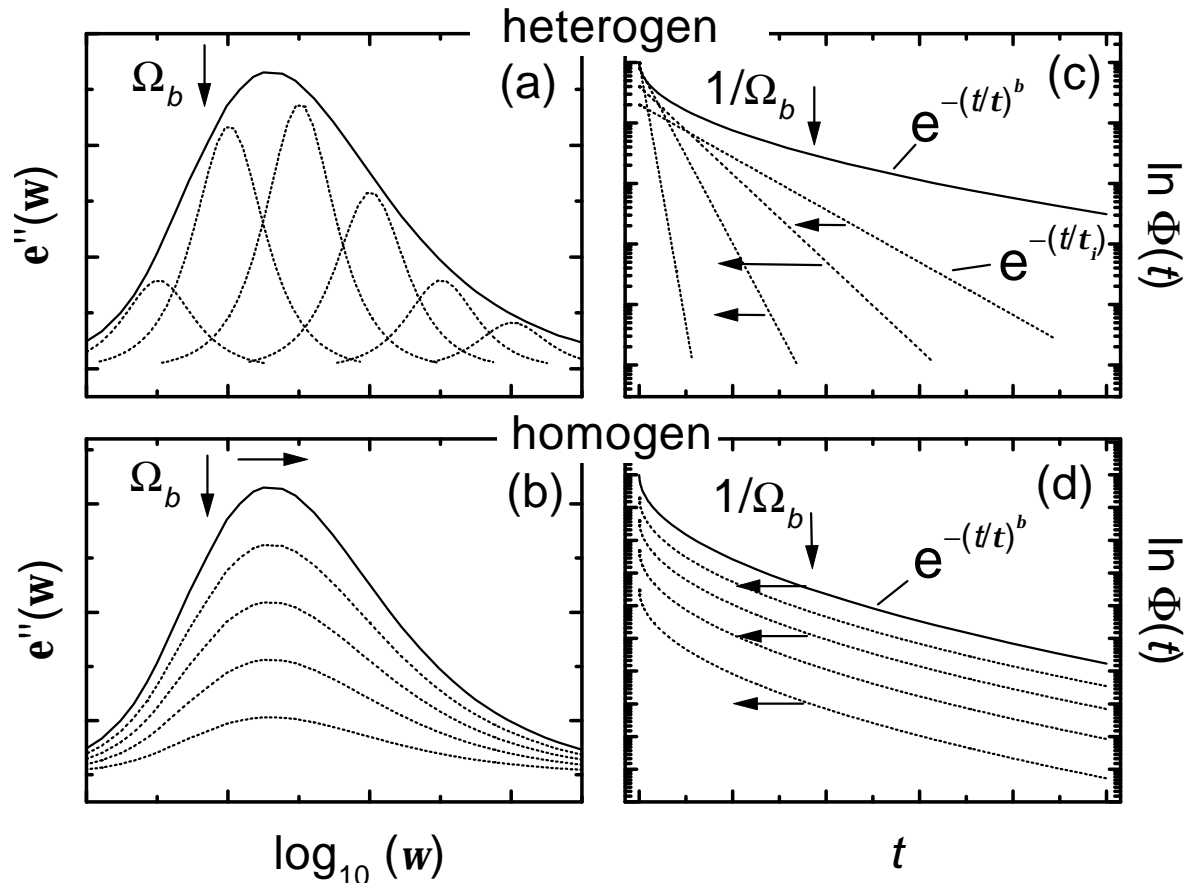


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des heterogenen und homogenen Szenario im Frequenz- (a,b) und Zeitbereich (c,d). Im heterogenen Fall können durch eine frequenzselektive Anregung einzelne Komponenten im Spektrum unterschiedlich stark angesprochen werden. Im homogenen Szenario werden alle spektralen Komponenten gleich stark angeregt. Im Zeitbereich kommt es deshalb zu einer Verschiebung der gesamten Antwortfunktion zu schnelleren Zeiten, unabhängig von der Anregungsfrequenz.

### 2.3.1 Pulsfolge und Phasenzyklus

In Abb. 2.4 ist die für das dielektrische Lochbrennen benutzte Pulsfolge dargestellt. Nach Anregung mit einem oder mehreren Zyklen eines sinusförmigen elektrischen Wechselfeldes der Frequenz<sup>7</sup>  $\mathbf{n}_b = \Omega_b/2\mathbf{p}$  und einer zusätzlichen Wartedauer  $t_w$  wird eine elektrische Feldstufe an die Probe angelegt und die erzeugte Orientierungspolarisation  $P(t)$  gemessen. Die Feldstufe ist dabei meist wesentlich kleiner als die Amplitude des anregenden Wechselfeldes (i. a. um den Faktor 10, siehe Kap. 4.4), da die Polarisationsmessung im Bereich der linearen Antwort erfolgen soll. Durch den Pumpvorgang verursacht, verbleibt zu Beginn der Feldstufe eine nichtverschwindende Polarisation. Dieser durch das Wechselfeld erzeugte lineare Beitrag in der Polarisation wird durch eine weitere Messung mit negativer Feldstufe (bei zuvor gleichem Pumpvorgang) und anschließender Differenzbildung eliminiert. Die *modifizierte Polarisationsantwort*  $P^*(t)$  ergibt sich somit zu

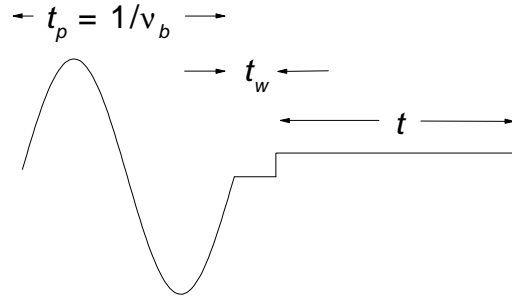


Abb. 2.4: Pulsfolge beim dielektrischen Lochbrennen (siehe Text).

$$P^*(t) = \{P^*_+(t) - P^*_-(t)\}/2. \quad (2.20)$$

Analog Gl. (2.20) ergibt sich die *Polarisationsantwort*  $P(t)$  durch Messung der Orientierungspolarisation ohne vorheriges Pumpen, d.h. durch Anlegen einer positiven und negativen Feldstufe und anschließender Differenzbildung, also  $P(t) = \{P_+(t) - P_-(t)\}/2$ . Die durch den Pumpvorgang hervorgerufene spektrale Modifikation in der Antwortfunktion erhält man durch Bildung der Differenz zwischen  $P(t)$  und  $P^*(t)$

$$\Delta P(t) = P^*(t) - P(t). \quad (2.21)$$

Die spektrale Modifikation  $\Delta P(t)$  wird auch als *dielektrisches* oder *spektrales Loch* bezeichnet.

Ein minimaler Phasenzyklus beim dielektrischen Lochbrennen besteht somit aus vier Meßzyklen. Um zu überprüfen, ob das Vorzeichen des Wechselfeldes einen Einfluß auf das Resultat hat, werden zwei weitere Meßzyklen mit entgegengesetzten Vorzeichen des Wechselfeldes hinzugefügt und für die Berechnung von  $P^*(t)$  mit berücksichtigt (Abb. 2.5). Somit ergibt sich:

$$P^*_+(t) = \{P_{++}(t) + P_{-+}(t)\}/2 \quad (2.22a)$$

$$P^*_-(t) = \{P_{+-}(t) + P_{--}(t)\}/2 \quad (2.22b)$$

<sup>7</sup> Im folgenden wird die Brennfrequenz entweder mit  $\mathbf{n}_b$  oder mit  $\Omega_b$  bezeichnet. Mit  $\Omega_b = 2\mathbf{p}\mathbf{n}_b$  ist dann immer die „Kreisfrequenz“ gemeint.

Durch eine weitere Messung der Gleichgewichtspolarisation  $P(t)$  am Ende des Phasenzyklus soll zusätzlich sichergestellt werden, daß der Verlauf von  $P(t)$  sich während der gesamten nun acht Zyklen qualitativ nicht geändert hat. Eine solche Änderung trat in den Experimenten auf, wenn der zeitliche Abstand zweier aufeinander folgender Zyklen, die sogenannte Wiederholzeit  $t_{\text{rep}}$ , nicht ausreichend groß gewählt wurde. Für die durchgeführten Experimente an PMN-10PT haben sich je nach Temperatur und Frequenz des Pumpfeldes Wiederholzeiten zwischen 240 s und 480 s als ausreichend erwiesen.

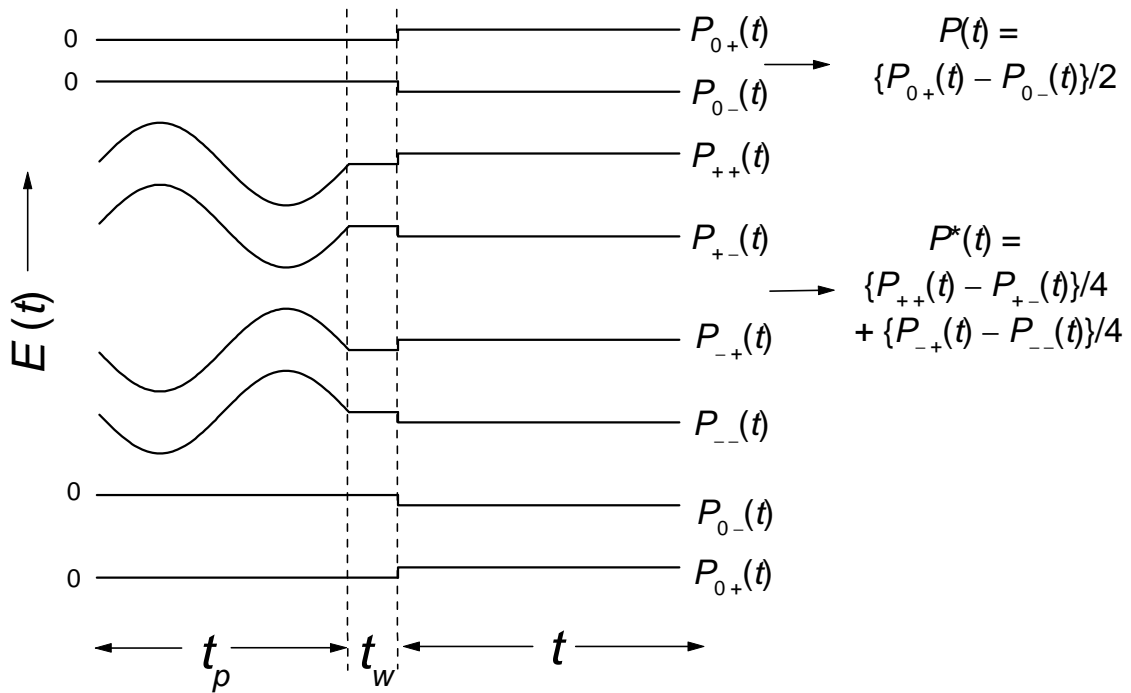


Abb. 2.5: Benutzer Phasenzyklus beim dielektrischen Lochbrennen. Die Gleichgewichtspolarisationen aus den letzten beiden Phasenzyklen werden nicht in die Berechnung von  $\Delta P$  einbezogen. Sie dienen lediglich als Überprüfung, ob zwischen den Zyklen ausreichend lange gewartet wurde.

Neben der oben beschriebenen Methode, die durch den Pumpvorgang erzielte Modifikation der Antwortfunktion als Polarisationsdifferenz  $\Delta P$  bei identischen Zeiten  $t$  der Gleichgewichtsantwort  $P(t)$  und der modifizierten Antwort  $P^*(t)$  zu betrachten, besteht außerdem die Möglichkeit, die Differenz zwischen  $P$  und  $P^*$  entlang der Zeitachse zu bilden. Bedenkt man, daß diejenigen spektralen Subensembles, die durch den Lochbrennprozeß angesprochen werden, in ihrer Relaxation *beschleunigt* werden, so ist diese Auswertung ebenso naheliegend wie die Betrachtung der Polarisationsdifferenz. Die *Zeitdifferenz* muß bei konstanten Polarisationen  $P(t) = P^*(t^*)$  berechnet werden und wird im folgenden als

$$\Delta(t) = \Delta \log_{10}(t/s) = \log_{10}(t/s) - \log_{10}(t^*/s) \quad (2.23)$$

bezeichnet. Vor allem bei der Untersuchung von unterkühlten Flüssigkeiten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die durch das Lochbrennen erzielten Modifikationen neben der Auswertung als Polarisationsdifferenz  $\Delta P$  auch als Zeitdifferenz  $\Delta(t)$  darzustellen [SCDB97, Schi97]. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT ist die Auswertung der Zeitdifferenz  $\Delta(t)$  aufgrund den im Vergleich zu den unterkühlten Flüssigkeiten sehr großen Modifikationen jedoch weniger geeignet als die Auswertung der Polarisationsdifferenz  $\Delta P$ . Bedingt durch die extrem breite Verteilung von Relaxationszeiten in PMN-10PT entstehen Zeitdifferenzen  $\Delta(t)$  von bis zu 1,5 Dekaden. Hierauf wird in Kap. 4.3 noch einmal näher eingegangen.

## 2.4 Modelle für das dielektrische Lochbrennen

Um die Ergebnisse des dielektrischen Lochbrennens zu beschreiben und zu veranschaulichen, haben wir zum einen ein Modell phänomenologischer Ratengleichungen benutzt, wie es bereits bei der Analyse der Resultate der unterkühlten Flüssigkeiten eingesetzt wurde [SCDB97]. Da in diesem Modell zwar einige recht plausible aber auf mikroskopischer Ebene nicht unmittelbar zwingende Annahmen gemacht werden, wurde untersucht, inwieweit die Resultate dieses Modells mit denen eines Standardmodells der dielektrischen Relaxation übereinstimmen. Dazu haben wir das von Fröhlich [Fröh49] eingeführte *asymmetrische Doppelmuldenpotential* analytisch gelöst<sup>8</sup>. Die Asymmetrie spiegelt dabei die Verzerrung der lokalen Symmetrie in der Einheitszelle durch elektrische Zufallfelder wieder, die in Relaxor-Ferroelektrika durch die lokal vorhandenen Ladungsungleichgewichte entstehen.

### 2.4.1 Asymmetrisches Doppelmuldenpotential (ADWP-Modell)

Bei PMN und anderen Relaxor-Ferroelektrika, die ebenfalls eine Perovskitstruktur und eine 2:1 Besetzung eines Gitterplatzes mit unterschiedlichen Atomen aufweisen, kann man in einer vereinfachenden Annahme davon ausgehen, daß das Dipolmoment der Einheitszelle entlang einer der vier Raumdiagonalen zeigt.<sup>9</sup> Nimmt man die 180° Symmetrie jeder Diagonalen noch in Betracht, so ergeben sich acht mögliche Einstellungen für das Dipolmoment. Um der Realität möglichst nahe zu kommen, müßte man über diese Einstellmöglichkeiten ein Pulvermittel durchführen. Sieht man von diesen Details zunächst einmal ab, so hat man für die in Abb. 2.6 dargestellte asymmetrische Doppelmulde die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahlen  $n_1$  und  $n_2$  für den in Kap. 2.3.1 beschriebenen Phasenzyklus des dielektrischen Lochbrennens zu lösen. Dabei kann man  $n_1$  und  $n_2$  mit der lokalen Ausrichtung des Dipolmoments parallel bzw. antiparallel zum äußeren Feld identifizieren. Der Doppelmulde ist über die Höhe der Energiebarriere  $V$  und die Asymmetrie  $\Delta$  eine Relaxationszeit  $t$  zugeordnet,

---

<sup>8</sup> Diese Modell wurde vor einiger Zeit von Kliem et al. [WaKI99] bereits numerisch gelöst und die Resultate mit den experimentellen Lochbrennergebnissen an unterkühlten Flüssigkeiten [SCDB97] verglichen.

<sup>9</sup> An PMN und anderen Relaxor-Ferroelektrika wurde gezeigt [BGCHGHM91, CLW96], daß auch Verschiebungen des Sauerstoffoktaeders zum Dipolmoment der Einheitszelle beitragen. Für das hier diskutierte ADWP-Modell ist es aber nicht entscheidend, wie viele Richtungen das Dipolmoment tatsächlich einnehmen kann.

$$\mathbf{t} = \frac{1}{w_{12} + w_{21}} = \mathbf{t}_0 \frac{\exp(V/k_B T)}{\cosh(\Delta/2k_B T)}, \quad (2.24)$$

wobei  $w_{ij}$  die Übergangsrate von Mulde  $i$  nach Mulde  $j$  und  $\mathbf{t}_0$  die sogenannte Anklopffrequenz ist. Führt man die Hilfsvariablen  $N = n_1 + n_2$  und  $n(t) = n_1 - n_2$  sowie  $\mathbf{x}_+(t) = [+ \Delta/2 + \mathbf{mE}(t)]/(k_B T)$  und  $\mathbf{x}_-(t) = [- \Delta/2 + \mathbf{mE}(t)]/(k_B T)$  ein, wobei  $\mathbf{mE}(t)$  den Betrag der potentiellen dipolaren Energie im elektrischen Feld  $E$  bezeichnet, so erhält man für positive Asymmetrien die folgende Bewegungsgleichung:

$$n_+(t) = \mathbf{t}^{-1} [N \sinh \mathbf{x}_+(t) - n_+(t) \cosh \mathbf{x}_+(t)]. \quad (2.25)$$

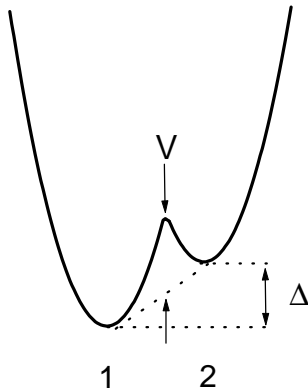


Abb. 2.6: Asymmetrische Doppelmulde mit Asymmetrie  $\mathbf{D}$  und Barrierenhöhe  $V$ . In die Rechnungen wurden stets 2 Doppelmulden, je eine mit positiver und negativer Asymmetrie, einbezogen (siehe Text).

Für negative Asymmetrien  $\Delta$  gilt eine entsprechende Gleichung. Da sich bei verschwindendem äußeren Feld im Gleichgewicht keine Polarisation ergeben darf, werden positive und negative Asymmetrien immer gleichzeitig berücksichtigt, so daß sich für die Polarisation ergibt:  $P(t) \propto n_+(t) + n_-(t)$ . Numerisch ist die Differentialgleichung (2.25) sehr einfach lösbar. Betrachtet man den Grenzfall kleiner Felder  $|\mathbf{x}| \ll k_B T$  und beschränkt die Berechnung auf Beiträge bis zur zweiten Ordnung im Pumpfeld  $E_{\text{pump}}$  und zur ersten Ordnung im Stufenfeld  $E_{\text{probe}}$ , so läßt sich die durch einen sinusförmigen Pumpvorgang  $E_{\text{pump}}(t) = E_{\text{pump}} \sin(\Omega_b t)$  erzeugte Modifikation der Polarisation  $\Delta P$  analytisch wie folgt berechnen [KCDB00, BöDi01]:

$$\Delta P(t, t_w) = C \mathbf{e}''(\Omega_b \mathbf{t}) \mathbf{e}''(2\Omega_b \mathbf{t}) \{1 - \exp(-2\mathbf{p}q/\Omega_b \mathbf{t})\} \frac{t}{\mathbf{t}} \exp\{-(t + t_w)/\mathbf{t}\} \quad (2.26a)$$

$$C = \frac{3}{2} E_{\text{probe}} E_{\text{pump}}^2 \frac{q \mathbf{m}^4}{40(k_B T)^3} \sinh^2(\Delta/2k_B T) \{1 - \sinh^2(\Delta/2k_B T)\}. \quad (2.26b)$$

Hierbei bezeichnet  $q$  die Anzahl der Perioden des anregenden sinusförmigen elektrischen Feldes und  $\mathbf{e}''(\Omega_b \mathbf{t})$  den dielektrischen Verlust nach Gl. (2.13b). Der Ausdruck für  $\Delta P$  zeigt, daß die Modifikation proportional zum Quadrat der Pumpfeldamplitude  $E_{\text{pump}}$  und  $\mathbf{e}''(\Omega_b \mathbf{t})$  – d.h. proportional zur absorbierten Energie – verläuft.

Die Gleichgewichtspolarisation  $P_{st} = P(t \rightarrow \infty)$  für die asymmetrische Doppelmulde ergibt sich durch analytische Lösung von Gl. (2.25) zu  $P_{st} = \frac{N}{V} \mathbf{m} \tanh[(\frac{\Delta}{2} + \mathbf{mE})/k_B T]$ . Entwickelt man die Polarisation in eine Potenzreihe des elektrischen Feldes analog Gl. (2.35) in Kap. 2.5

und berechnet die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $c_n$ , so ist zu erkennen, daß der Vorfaktor  $C$  in  $\Delta P$  proportional zur statischen nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $c_{3,st} = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} m^4 / (k_B T)^3$  ist. Das ist insofern keine Überraschung, da zur Berechnung von Gl. (2.26) entsprechende Terme bis zur quadratischen Ordnung im Pumpfeld und bis zur linearen Ordnung im Stufenfeld berücksichtigt wurden. Zusammen ergibt das einen kubischen Effekt im Feld.

Die Modifikation  $\Delta P(t)$  ist am größten für  $t = t$ . Nach Gl. (2.26a) erhält man für den Frequenzverlauf der maximalen Modifikation  $\Delta P_{\max}$  für verschwindende Wartezeit  $t_w = 0$ :

$$\Delta P_{\max}(\Omega_b, t, t_w = 0) = C e''(\Omega_b t) e''(2\Omega_b t) \{1 - \exp(-2pq / \Omega_b t)\} \equiv f(\Omega_b, t). \quad (2.27)$$

Die Abhängigkeit von der Wartezeit ist sehr einfach. Die erzeugte Modifikation  $\Delta P$  verschwindet mit der intrinsischen Zeitskala  $t$  der Dipole in der asymmetrischen Doppelmulde. Außerdem ist zu erkennen, daß der "gepumpte Freiheitsgrad" gerade die Asymmetrie  $\Delta$  ist, da für  $\Delta = 0$  die Modifikation  $\Delta P$  identisch verschwindet.

Die bisher gemachten Aussagen gelten natürlich nur für *eine* Relaxationszeit  $t$ . In Kap. 2.4.3 wird gezeigt, welche Konsequenzen eine Verteilung von Relaxationszeiten für die Modifikation der Polarisierung  $\Delta P$  hat. Außerdem erfolgt dort ein Vergleich mit dem im folgenden Abschnitt beschriebenen phänomenologischen Ratengleichungsmodell.

## 2.4.2 Phänomenologisches Modell von Ratengleichungen

Im Modell phänomenologischer Ratengleichungen wird angenommen, daß der Pumpprozeß eine lokale Erhöhung der Energie einzelner spektraler Bereiche verursacht. Diesen Bereichen wird eine lokale *fiktive Temperatur*  $T_{fi}$  zugeordnet, wobei der Index  $i$  Bereiche gleicher Relaxationszeit kennzeichnet. Der Begriff einer fiktiven Temperatur wird häufig bei glasartigen Systemen unterhalb und im Bereich des Glasübergangs verwendet (siehe z.B. [HaBi01] und Referenzen darin). Durch Alterungsprozesse befinden sich glasartige Systeme in diesem Temperaturbereich nicht sofort (d.h. oft erst nach einer sehr langen Wartezeit) im Gleichgewicht. Durch Einführung einer fiktiven Temperatur, die sich der thermodynamischen Temperatur nur sehr langsam annähert, soll diesem Verhalten Rechnung getragen werden. Dieses Konzept bietet sich wegen der Anschaulichkeit des Modells zur Beschreibung des dielektrischen Lochbrennens an. Das Modell kam bereits bei der Analyse der Lochbrennergebnisse an unterkühlten Flüssigkeiten [SCDB97] und Spin-Gläsern [Cham99] zum Einsatz.

Die Änderung der fiktiven Temperatur durch Absorption der Energie  $Q$  ergibt sich mit der Wärmekapazität  $\Delta c_p$  zu  $\Delta T_{fi} = Q(\omega) / \Delta c_p$ .<sup>10</sup> Damit der durch den Pumpprozeß erzeugte Nichtgleichgewichtszustand wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehren kann, muß eine Kopplung an ein Wärmebad berücksichtigt werden. Um die Rechnungen nicht zu kompliziert zu gestalten, wird eine Kopplung lokaler Bereiche  $i$  untereinander nicht berücksichtigt. Somit ergibt sich folgende Ratengleichung für die Änderung von  $T_{fi}$ :

<sup>10</sup> Hierbei wird die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich  $\Delta c_p$  während des Pumpzyklus nicht ändert und insbesondere nicht frequenzabhängig ist.



$$\frac{dT_{f,i}}{dt} = \frac{1}{\Delta c_p} \frac{dQ_i}{dt} - \mathbf{k}_i (T_{f,i} - T_B) . \quad (2.28)$$

Dabei bezeichnet  $T_B$  die Temperatur des Wärmebades und  $\mathbf{k}_i$  die Rate des Energietransfers zwischen dem entsprechenden Subensemble  $i$  und dem Wärmebad. Die Änderung der fiktiven Temperatur wiederum hat eine Änderung der Relaxationszeit zur Folge, die über die *Tool-Narayanaswamy-Gleichung*  $\ln \mathbf{t}_i(t) = A + B / [k_B T_{f,i}(t)]$  [Hodge94] beschrieben werden kann. Für kleine Änderungen von  $T_{f,i}$  (wie es beim dielektrischen Lochbrennen der Fall ist) ergibt sich wegen  $\Delta \ln \mathbf{t}_i \equiv \ln \mathbf{t}_i - \ln \mathbf{t}_i^* \approx \Delta T_{f,i} B / (k_B T_B^2)$  in guter Näherung für die modifizierte Relaxationszeit

$$\mathbf{t}_i^*(t) \approx \mathbf{t}_i \exp\{-\Delta T_{f,i}(t) B / (k_B T_B^2)\}, \quad (2.29)$$

wobei  $B$  eine Energiebarriere ist und  $\mathbf{t}_i = \mathbf{t}_i(0)$  die intrinsische Relaxationszeit im Gleichgewicht. Die Änderung der fiktiven Temperatur  $T_f$  während des Pumpzyklus ist bestimmt durch die zu jedem Zeitpunkt absorbierte Energie  $Q(t)$ , bzw. deren Zeitableitung  $\dot{Q}(t)$ . Diese ist gegeben durch [Jacks83]

$$\dot{Q}(t) = E(t) \dot{D}(t) . \quad (2.30)$$

Darin ist  $D$  die dielektrische Verschiebung nach Gl. (2.3). Die Rückkehr ins Gleichgewicht jedes spektralen Bereiches  $i$  erfolgt über eine exponentielle Relaxation von  $T_{f,i}$  hin zur Badtemperatur  $T_B$ :

$$\Delta T_{f,i}(t_w) \equiv T_{f,i}(t_w) - T_B = \{T_{f,i}(t_w = 0) - T_B\} \exp[-t_w / \mathbf{t}_{i,0}] . \quad (2.31)$$

Im allgemeinen Fall ist die analytische Lösung von Gl. (2.28) nicht einfach. Die dielektrische Verschiebung in Gl. (2.30) ist über Gl. (2.3) selbst wieder mit der Polarisation  $P(t)$  verknüpft. Unter Annahme eines Debye-Modells für  $P(t)$  erhält man folgende Differentialgleichung

$$\dot{P}_i(t) = \mathbf{c} \epsilon_0 \mathbf{t}_i^{-1}(t) E(t) - \mathbf{t}_i^{-1}(t) P_i(t) , \quad (2.32)$$

wobei  $\mathbf{t}_i(t)$  die während des Pumpzyklus sich einstellende Relaxationszeit des  $i$ -ten spektralen Elementes ist (nicht zu verwechseln mit der *intrinsischen* Relaxationszeit  $\mathbf{t}_i = \mathbf{t}_i(0)$  im Gleichgewicht). Da  $\mathbf{t}_i(t)$  über  $\dot{Q}(t)$  (Gln. (2.28) und (2.30)) eine Funktion des Pumpfeldes  $E(t)$  ist, sind die beiden Differentialgleichungen (2.28) und (2.32) aneinander gekoppelt. Im Anhang A.1 ist beschrieben, wie man diese Differentialgleichungen in quadratischer Ordnung für das Pumpfeld löst. Für eine sinusförmige Anregung  $E_{\text{pump}}(t) = E_{\text{pump}} \sin(\Omega_b t)$  mit  $q$  Pumpzyklen ergibt sich unter Berücksichtigung eines exponentiellen Verlaufes der Antwortfunktion  $\Phi(t)$ :

$$\Delta\Phi_i(t, t_w) = \frac{B e_0 E_{\text{pump}}^2}{\Delta c_p k_B T_B^2} e''(\Omega_b t_i) e''(2\Omega_b / k_i) [\Omega_b / (k_i q)]^2 (k_i t_i)^{-1} \quad (2.33)$$

$$\times [1 - \exp(-2p k_i q / \Omega_b)] [1 - \exp(-k_i t)] \exp(-t / t_i) \exp(-k_i t_w)$$

Hierzu muß angemerkt werden, daß für die Berechnung von (2.33) der sogenannte *reversible* Anteil der Änderung der fiktiven Temperatur  $T_f$  während des Pumpvorganges nicht berücksichtigt wurde. Unter reversibel ist dabei der Anteil zu verstehen, der einfach aufgrund des „Nachfolgens“ der Dipole mit dem elektrischen Feld zustande kommt, d.h. der proportional zu  $e'(\Omega_b t_i)$  ist. Durch den reversiblen Anteil ist theoretisch eine Absenkung der fiktiven Temperatur während des Pumpprozesses möglich. Dieser Ansatz erscheint zunächst sehr willkürlich ist aber im Rahmen dieses Modells physikalisch sinnvoll (siehe Anhang A.1).

Setzt man  $k_i = t_i^{-1}$  (was im einfachsten Ansatz für kleine Pumpfelder gerechtfertigt ist), so ist Gl. (2.33) dem entsprechenden Ausdruck für die asymmetrische Doppelmulde nach Gl. (2.26a) sehr ähnlich. Der Ausdruck (2.33) für das Ratengleichungsmodell ist aber zusätzlich gewichtet mit dem Quadrat der Pumpfrequenz  $\Omega_b$ . Außerdem wird die Modifikation im Gegensatz zum ADWP-Modell nicht bei  $t = t$  sondern bei  $t = t_i \ln 2 \approx 0,7 t_i$  am größten. In diesem Fall liefert Gl. (2.33)

$$\Delta\Phi_{\text{max}}(\Omega_b, t_i = k_i^{-1}, t_w = 0) = \frac{B e_0 E_{\text{pump}}^2}{\Delta c_p k_B T_B^2} e''(\Omega_b t_i) e''(2\Omega_b t_i) [\Omega_b t_i / q]^2 \quad (2.34)$$

$$\times [1 - \exp(-2pq / \Omega_b t_i)]$$

Die Rückkehr ins Gleichgewicht erfolgt nach Gl. (2.33) für jedes Ensemble  $i$  auf der intrinsischen Zeitskala  $t_i$  analog dem Szenario im ADWP-Modell. Im folgenden Kapitel wird die Auswirkung einer Verteilung von Relaxationszeiten auf die Rückkehrdynamik analysiert und mit dem ADWP-Modell verglichen.

### 2.4.3 Vergleich der Modelle

Normiert man die frequenzabhängigen Verläufe der maximalen Modifikation für das Ratengleichungsmodell  $\Delta\Phi_{\text{max}}(\Omega_b, t)$  und die asymmetrische Doppelmulde  $\Delta P_{\text{max}}(\Omega_b, t)$  (siehe Gln. (2.27) und (2.34)) auf ihre Maxima, so ergeben sich, wie in Abb. 2.7 zu sehen, ähnliche Kurvenverläufe. Die Selektion einzelner Subensembles unterscheidet sich in beiden Modellen qualitativ nur wenig. Die Absorptionskurve für das Ratengleichungsmodell ist auf der Hochfrequenzseite breiter als die des ADWP-Modells. Das ist in dem zusätzlichen Faktor  $\Omega_b^2$  in  $\Delta\Phi$  und  $\Delta\Phi_{\text{max}}$  begründet. Die maximale Absorption für eine Relaxationszeit von  $t = 1$  s liegt im ADWP-Modell bei  $\Omega_b \approx 0,7 \text{s}^{-1}$  und im Ratengleichungsmodell bei  $\Omega_b \approx 2,8 \text{s}^{-1}$ . Der frequenzabhängige Verlauf dieser *Anregungsfunktionen* belegt die Frequenzselektivität des dielektrischen Lochbrennens, d.h. es können unterschiedlich schnell relaxierende Subensembles direkt angesprochen werden. Ein Vergleich mit der debyeschen Absorptionsfunktion ( $\propto e''$ , siehe Abb. 2.7) zeigt, daß die Halbwertsbreite für das Ratengleichungsmodell etwas kleiner und für die Doppelmulde deutlich kleiner ist. Dies ist dadurch zu verstehen, daß  $\Delta P_{\text{max}}(\Omega_b, t)$  und  $\Delta\Phi_{\text{max}}(\Omega_b, t)$  nicht nur von  $e''(\Omega_b t)$  abhängen, sondern auch von der zweiten Harmonischen  $e''(2\Omega_b t)$ . Außerdem hängen die Halbwertsbreiten auch von der Anzahl der Zyklen des

sinusförmigen Pumpfeldes ab. Diese beiden Tatsachen führen dazu, daß keine monochromatische Anregung vorliegt. Im Ratengleichungsmodell sorgt der Faktor  $\Omega_b^2$  allerdings dafür, daß die Halbwertsbreite sich nur unwesentlich von einer Debye-Kurve unterscheidet.

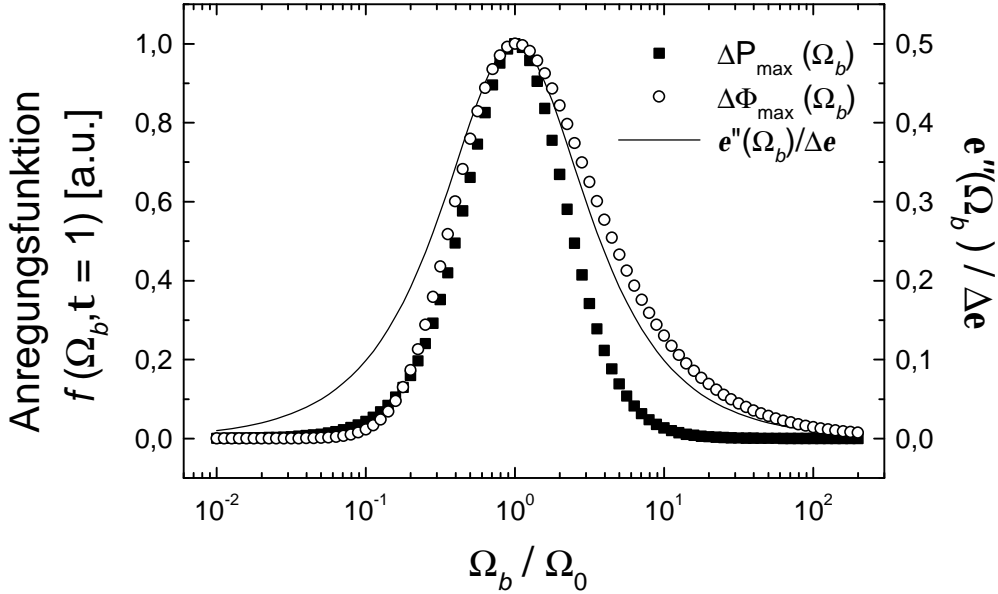


Abb. 2.7: Normierte maximale Modifikation in Abhängigkeit der Pumpfrequenz für die asymmetrische Doppelmulde und für das Modell phänomenologischer Ratengleichungen.  $\Omega_0$  definiert die Frequenz, bei der  $f(\Omega_b, t = 1)$  maximal wird. Zum Vergleich ist der dielektrische Verlust  $e''$  für einen Debye Relaxator abgebildet.

Systeme, die ein nicht-exponentielles Relaxationsverhalten zeigen, lassen sich wie in Kap. 2.2 bereits angedeutet mit einer Verteilung von Relaxationszeiten beschreiben. Für das ADWP-Modell heißt dies, daß Gl. (2.25) für viele Relaxationszeiten  $t_i$  gelöst werden muß und die Lösungen  $\Delta P_i(t)$ , mit der entsprechenden Verteilungsfunktion  $g_i(t)$  gewichtet, zur resultierenden Modifikation  $\Delta P(t)$  aufsummiert werden. Da sich eine einfache analytische Lösung nur für Asymmetrien  $\Delta \ll k_B T$  ergibt, liegt es nahe, die Barrierenhöhen  $V_i$  zu verteilen. Diese sind über Gl. (2.24) mit den Relaxationszeiten  $t_i$  verknüpft. Die Barrierenhöhen  $V_i$  sind im folgenden über eine gaußsche Normalverteilung mit Zentrum bei  $V_0 = 28 k_B T$  und einer Breite  $s = 10 k_B T$  verteilt (siehe Anhang A.2). Daraus ergibt sich eine breite Verteilung von Relaxationszeiten  $t_i$  von 0,066 ms bis 32000 s, und ein daraus resultierender logarithmischer Abfall der Gleichgewichtsantwort  $\sum g_i(t_i) \exp(-t/t)$  im Zeitbereich  $0,1 \text{ ms} \leq t \leq 1000 \text{ s}$ . Wie in Kap. 4.3 gezeigt wird, beschreibt dies den Verlauf der Gleichgewichtsantwort im Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT sehr gut. Um beide Modelle ohne Einschränkung miteinander vergleichen zu können, wurden die Relaxationszeiten für das phänomenologische Ratengleichungsmodell analog der Verteilung beim ADWP-Modell gewählt.

Aus dieser Verteilung ergeben sich die in Abb. 2.8 gezeigten Modifikationen  $\Delta P(t)$  und  $\Delta \Phi(t)$  für das ADWP- und das Ratengleichungs-Modell, jeweils normiert auf ihr Maximum. Die Modifikation ist für das Ratengleichungsmodell breiter als für die asymmetrische Doppelmulde. Dies ist eine Konsequenz der breiteren Anregungsfunktionen (vgl. Abb. 2.7). Die

Halbwertsbreiten für beide Modelle ergeben sich zu  $\text{FWHM}_{\text{ADWP}}^{11} \approx 1,4$  Dekaden bzw.  $\text{FWHM}_{\text{Ratengln}} \approx 1,6$  Dekaden. Bei einer Pumpfrequenz  $n_b$  von 1 Hz erhält man für die Zeiten der maximalen Modifikation  $t_{\text{max}}(\text{ADWP}) \approx 0,1$  s und  $t_{\text{max}}(\text{Ratengln.}) \approx 0,3$  s. Diese stimmen beide recht gut mit der durch den Pumpprozeß hervorgerufenen Zeitskala  $1/\Omega_b \approx 0,16$  s überein. Variiert man die Pumpfrequenz in einem Bereich zwischen 10 mHz und 10 Hz, so ändern sich in beiden Modellen die Zeiten der maximalen Modifikation  $t_{\text{max}}$  linear mit der inversen Pumpfrequenz,  $t_{\text{max}} \propto 1/\Omega_b$ . Dies ist eine direkte Konsequenz der breiten und damit relativ flachen Verteilung der Relaxationszeiten.

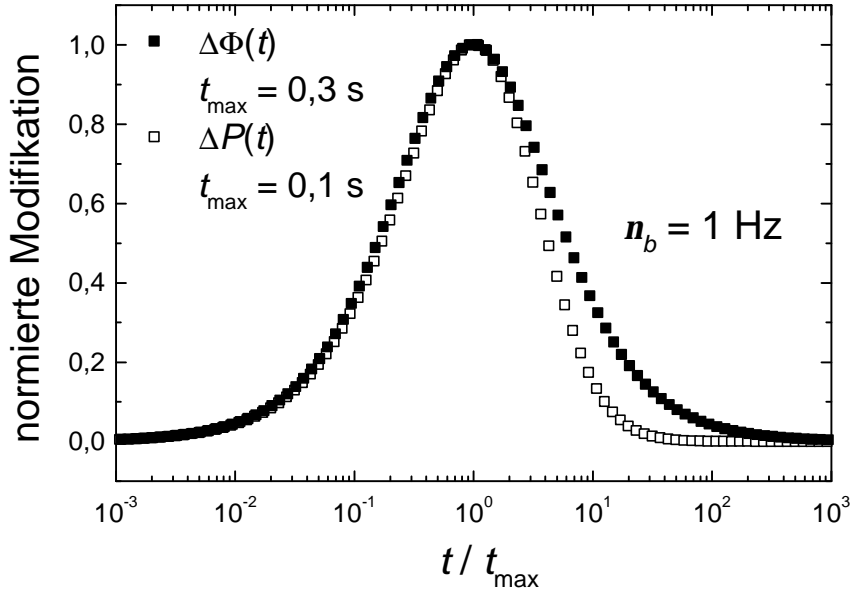


Abb 2.8: Normierte spektrale Modifikationen für das ADWP-Modell ( $\Delta P$ ) und für das Ratengleichungsmodell ( $\Delta\Phi$ ) bei einer Pumpfrequenz von 1 Hz. Die Relaxationszeiten wurden dabei wie im Text beschrieben verteilt. Die Berechnungen erfolgten anhand der Gln. (2.26) und (2.33).

Außerdem ist es interessant, die Auswirkung der Verteilung der Relaxationszeiten auf die Rückkehr der Modifikation ins Gleichgewicht zu untersuchen. Wie schon erwähnt, kehrt jedes spektrale Element  $i$  der Verteilung mit seiner intrinsischen Zeitskala  $t_i$  ins Gleichgewicht zurück (Gln. (2.26a) und (2.33)). Aus Abb. 2.9 ist zu erkennen, daß die *Recovery-Funktionen*<sup>12</sup>  $\Delta P_{\text{max}}(t_w)$  und  $\Delta\Phi_{\text{max}}(t_w)$ , bedingt durch die breite Verteilung der Relaxationszeiten, nicht-exponentiell sind. In guter Näherung folgt ihr Verlauf einer *Kohlrauschfunktion* nach Gl. (2.17) mit den Streckungsparametern  $b_{\text{ADWP}} = 0,81$  und  $b_{\text{Ratengln}} = 0,66$ . Für eine Pumpfrequenz  $n_b$  von 1 Hz erhält man für die mittleren Rückkehrzeiten  $\langle t_{\text{req}} \rangle_{\text{ADWP}} = 0,15$  s und  $\langle t_{\text{req}} \rangle_{\text{Ratengln}} = 1,16$  s. Nimmt man eine Normierung auf die durch den Pumpprozeß angesprochene Zeitskala  $1/\Omega_b$  vor, so erhält man für einen Frequenzbereich zwischen 10 mHz und 10 Hz unabhängig von der Pumpfrequenz ein einheitliches  $\Omega_b \langle t_{\text{req}} \rangle$  sowohl für die asymmetrische Doppelmulde als auch für das Ratengleichungsmodell. Für die Doppelmulde gilt  $\Omega_b \langle t_{\text{req}} \rangle \approx 1$ ,

<sup>11</sup> FWHM = full width at half maximum

<sup>12</sup> Diese beschreiben die Rückkehr der Polarisationsmodifikation  $\Delta P_{\text{max}}$  ins Gleichgewicht mit zunehmender Wartezeit  $t_w$ .

d.h. die Rückkehr ins Gleichgewicht erfolgt auf der Zeitskala, mit der die Modifikation durch den Pumpprozess erzeugt wurde, nämlich der inversen Pumpfrequenz  $1/\Omega_b$ . Dem steht die längere Rückkehrzeit im Ratengleichungsmodell von  $\langle t_{\text{req}} \rangle \approx 7/\Omega_b$  gegenüber. Offensichtlich schlägt sich hier die Tatsache nieder, daß die spektrale Modifikation  $\Delta\Phi(t)$  im Ratengleichungsmodell eine stärkere Gewichtung auf der Niederfrequenzseite (d.h. für Zeiten  $t > t_{\text{max}}$ ) hat (siehe Abb. 2.8). Außerdem ist im Ratengleichungsmodell  $t_{\text{max}}$  mit 0,3 s größer als im ADWP-Modell ( $t_{\text{max}} = 0,1$  s). Inwieweit diese *Verlängerung* mit der Breite der Modifikation  $\Delta\Phi(t)$  zusammenhängt, wird in Kapitel 4.7 anhand der experimentellen Ergebnisse von PMN-10PT weiter diskutiert.

Wie bereits erwähnt, kam das Modell phänomenologischer Ratengleichungen ursprünglich zur Beschreibung der Lochbrennergebnisse an unterkühlten Flüssigkeiten für Temperaturen knapp oberhalb des Glasübergangs zum Einsatz. Dort liegt eine weniger breite Verteilung von Relaxationszeiten als in Relaxor-Ferroelektrika vor. Die Daten lassen sich daher dort recht gut mit diesem Modell anpassen [SCDB97]. Wählt man eine noch breitere Verteilung von Relaxationszeiten wie oben beschrieben, so erzielt man damit allerdings keine Änderung der Gleichgewichtsantwort und der Recovery-Funktion mehr, d.h.  $\mathbf{b}_{\text{Ratengln}}$  beträgt bei der Rückkehr ins Gleichgewicht weiterhin 0,66. Wie in Kapitel 4.3 gezeigt wird, ist damit eine Anpassung der Lochbrenndaten in PMN-10PT mit dem Ratengleichungs-Modell in der Form nicht möglich. Für das Modell der asymmetrischen Doppelmulde gilt dies in gleicher Weise. In Kap. 4.7.3 wird ein modifiziertes Ratengleichungsmodell eingeführt, um die Lochbrenndaten von PMN-10PT anzupassen.

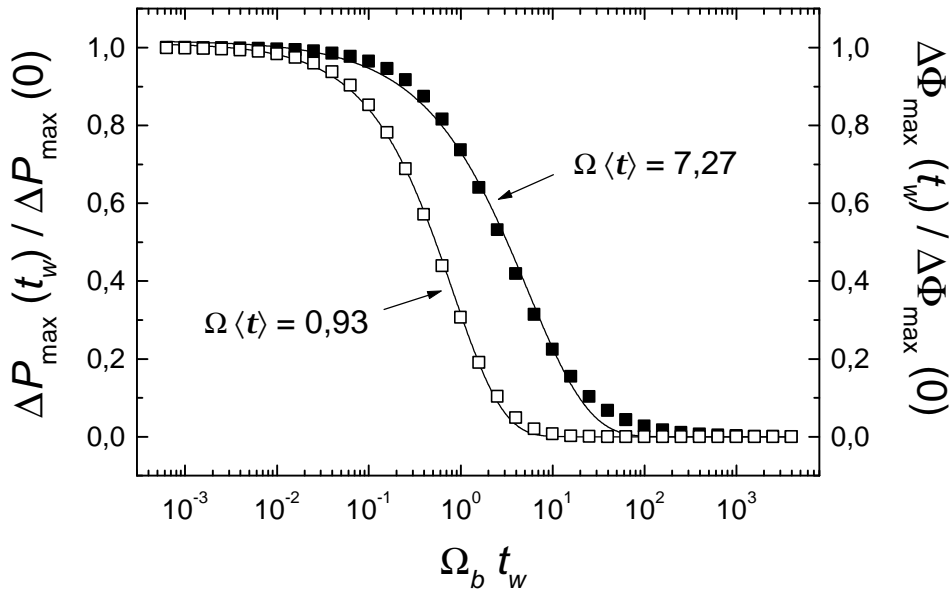


Abb. 2.9: Normierte Rückkehrfunktionen  $\mathbf{DP}_{\text{max}}(t_w)$  für das ADWP-Modell (offene Symbole) und  $\Delta\Phi_{\text{max}}(t_w)$  für das Modell phänomenologischer Ratengleichungen (volle Symbole) bei einer Pumpfrequenz  $\mathbf{n}_b = 1$  Hz und einer Verteilung von Relaxationszeiten über ca.  $8\frac{1}{2}$  Dekaden. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Fits anhand einer Kohlruschfunktion.  $\hat{\mathbf{a}}\hat{\mathbf{t}}\hat{\mathbf{n}}$  berechnet sich nach Gl. (2.17). Für die Doppelmulde erhält man  $\Omega_b \hat{\mathbf{a}}\hat{\mathbf{t}}_{\text{req}} \hat{\mathbf{n}} = 0,93$  und  $\mathbf{b} = 0,81$ . Für das Ratengleichungsmodell  $\Omega_b \hat{\mathbf{a}}\hat{\mathbf{t}}_{\text{req}} \hat{\mathbf{n}} = 7,27$  und  $\mathbf{b} = 0,66$ .

## 2.5 Nichtlineare dielektrische Suszeptibilitäten

Die Proportionalität zwischen angelegtem elektrischem Feld und induzierter Polarisation nach Gl. (2.2) gilt nur im Bereich der linearen Antwort, d.h. für kleine Feldstärken. Bei größeren anregenden Feldstärken tragen nichtlineare Terme zur Suszeptibilität  $\mathbf{c}$  bei. Das äußert sich darin, daß Sättigungseffekte in der Polarisation auftreten. Die Potentialumgebungen der Relaxatoren werden durch das hohe Feld stark verändert, so daß eine lineare Näherung der Rückstellkräfte nicht mehr möglich ist. Die Suszeptibilität  $\mathbf{c}$  wird somit feldabhängig. Dieser Feldabhängigkeit von  $\mathbf{c}$  für den Bereich höherer Felder wird Rechnung getragen, indem man die Polarisation in eine Potenzreihe der elektrischen Feldstärke entwickelt:

$$P = \mathbf{e}_0 \mathbf{c}(E) = \mathbf{e}_0 (\mathbf{c}_1 + \mathbf{c}_2 E + \mathbf{c}_3 E^2 + \dots) E. \quad (2.35)$$

Die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\mathbf{c}_N$  ( $N > 1$ ) sind nicht mehr dimensionslos sondern haben als Einheit  $[\text{m}^{N-1}/\text{V}^{N-1}]$ . Für sehr kleine Felder dominiert die lineare Suszeptibilität  $\mathbf{c}_{lin} = \mathbf{c}_1$ , so daß wieder Gl. (2.2) gilt. In inversionssymmetrischen Systemen wie PMN-10PT verschwinden die Suszeptibilitäten für  $N = 2, 4, \dots$ , da die Bedingung  $P(E) = -P(-E)$  nur für ungerade Suszeptibilitäten erfüllt werden kann. Durch eine  $P(E)$ -Messung lassen sich nichtlineare Suszeptibilitäten z.B. auswerten, indem man die so erhaltenen Daten mit einer Potenzreihe der Form (2.35) anfittet.

Um nichtlineare Suszeptibilitäten im Frequenzgebiet zu bestimmen macht man im allgemeinen eine harmonische Anregung der Form  $E = E_0 \sin(\omega t)$ . Dann läßt sich die Polarisation als Fourierreihe der Form

$$P(E)/\mathbf{e}_0 = A_0 + \sum_{N=1}^{\infty} A_N \sin(\omega N t + N \mathbf{j}_N) + B_N \cos(\omega N t + N \mathbf{j}_N) \quad (2.36)$$

schreiben. Das aus einer  $P(E)$ -Messung mit harmonischer Feldanregung erhaltene Polarisationssignal wird anschließend einer Fourieranalyse unterzogen, um die entsprechenden Fourierkoeffizienten  $A_N$  und  $B_N$  zu bestimmen (Die Vorgehensweise ist im Detail in Anhang A.3 beschrieben.). Berücksichtigt man, daß die  $N$ -te Potenz einer harmonischen Funktion sich als Linearkombination der ersten  $N$  Oberwellen dieser Funktion schreiben läßt, so ergibt ein Koeffizientenvergleich von Gl. (2.36) mit Gl. (2.35) für den verlustfreien Fall (d.h. alle  $\mathbf{c}_N$  sind reell) für die Fourierkoeffizienten (siehe Anhang A.3):

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{2} \mathbf{c}_2 E_0^2 & + \frac{3}{8} \mathbf{c}_4 E_0^4 & + \dots \\ A_1 &= \mathbf{c}_1 E_0 & + \frac{3}{4} \mathbf{c}_3 E_0^3 & + \frac{10}{16} \mathbf{c}_5 E_0^5 + \dots \\ A_2 &= \frac{1}{2} \mathbf{c}_2 E_0^2 & + \frac{4}{8} \mathbf{c}_4 E_0^4 & + \dots \\ A_3 &= & \frac{1}{4} \mathbf{c}_3 E_0^3 & + \frac{5}{16} \mathbf{c}_5 E_0^5 + \dots \\ A_4 &= & \frac{1}{8} \mathbf{c}_4 E_0^4 & + \dots \\ A_5 &= & & \frac{1}{16} \mathbf{c}_5 E_0^5 + \dots \end{aligned} \quad (2.37)$$

Im Experiment taucht aber in der Regel immer eine Phasenverschiebung  $\mathbf{j}_N$  zwischen der Polarisation und der Anregung auf. Bei der Auswertung muß somit die Phasenlage ebenfalls analysiert werden. Die aus (2.37) erhaltenen Suszeptibilitäten  $\mathbf{c}_N$  bilden dann den *Betrag* der Suszeptibilität und deren Real- bzw. Imaginärteil ergeben sich zu

$$\begin{aligned} \mathbf{c}'_N &= \mathbf{c}_N \cos \mathbf{j}_N \\ \mathbf{c}''_N &= \mathbf{c}_N \sin \mathbf{j}_N \end{aligned} \quad (2.38)$$

In den meisten Systemen werden die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\mathbf{c}_N$  für Potenzen  $N > 3$  so klein, daß sie vernachlässigt werden können.  $\mathbf{c}_2$  und  $\mathbf{c}_3$  erhält man dann direkt aus den Fourierkoeffizienten  $A_2$  und  $A_3$ . Ist diese Näherung nicht gerechtfertigt, so lassen sich die Ordnungen der Suszeptibilität  $\mathbf{c}_N$  (für  $N > 1$ ) nicht separat angeben, sondern nur die Beiträge  $A_N$  und die Verschiebungswinkel  $\mathbf{j}_N$  bei der entsprechenden Harmonischen  $N\omega$ .

## 2.6 Stochastische dielektrische Anregung

Die übliche Vorgehensweise bei der Durchführung eines Experimentes besteht darin, die Größe des *Rauschens* gegenüber den gewünschten Signalen zu minimieren, d.h. das *Signal zu Rausch Verhältnis* soll optimiert werden. Gerade bei ungeordneten Materialien besteht aber die Möglichkeit, aus Rauschmessungen Information zu gewinnen. So hat zum Beispiel Israelloff [Isra96, IsGr98] durch Messung des thermischen Strom- oder Spannungsrauschens in der Nähe des Glasübergangs von Glycerin die Gültigkeit des *Fluktuations-Dissipations-Theorems*, welches den Imaginärteil der Suszeptibilität mit der Spektraldichte der thermischen Fluktuationen verknüpft (siehe Kap. 2.2.3), gezeigt.

Neben der Messung des thermischen Rauschens bietet sich weiterhin die Möglichkeit, die Polarisation während einer Anregung mit einer zufälligen elektrischen Feldsequenz zu messen. Regt man das gewählte System mit einem *weißen Rauschen* an, so erhält man, wie im folgenden gezeigt wird, über die Zeitkorrelationsfunktion zwischen anregendem Feld und der gemessenen Polarisation einen direkten Zugang zur *Impulsantwortfunktion*.

### 2.6.1 Klassifizierung von Rauschprozessen

In der Natur findet man viele verschiedene Arten von Rauschprozessen. Das bereits erwähnte *weiße Rauschen* erhielt seinen Namen in Anlehnung an die Optik, da alle Frequenzkomponenten (= Farben) in gleichem Maße enthalten sind (daher weiß). Betrachtet man das Power-Spektrum  $S(\omega)$  von weißem Rauschen, so erhält man einen flachen, frequenzunabhängigen Verlauf:

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \left\{ \left( \int_0^{\infty} x(t) \sin(\omega t) dt \right)^2 + \left( \int_0^{\infty} x(t) \cos(\omega t) dt \right)^2 \right\} = \text{const.} \quad (2.39)$$

Die Abfolge der Funktionswerte eines weißen Rauschens ist demnach nicht vorhersehbar und völlig unabhängig voneinander, man sagt auch völlig *unkorreliert*. Das bedeutet, daß die *Au-*

*tokorrelationsfunktion* (AKF) für ein weißes Rauschen  $x(t)$  für endliche Zeitverschiebungen  $\mathbf{t}$  auf null abfällt:

$$\frac{\langle x(t)x(t+\mathbf{t}) \rangle}{\langle x(t)^2 \rangle} = \mathbf{d}(\mathbf{t}) \quad (2.40)$$

Perfektes weißes Rauschen, das Gl. (2.40) erfüllt, gibt es in der Natur nicht. Ein Beispiel für eine sehr gute Näherung von weißem Rauschen ist die thermische Bewegung der Atome – eine Überlagerung von vielen unabhängigen Ereignissen. In einem perfekten weißen Rauschen treten keine Regelmäßigkeiten, insbesondere keine Perioden auf. Diese Tatsache macht es sehr schwer, weißes Rauschen, besser gesagt eine gute Näherung davon, im Experiment zu erzeugen. Daß dennoch eine recht zufriedenstellende Lösung für die Erzeugung von weißem Rauschen existiert, wird im nächsten Kapitel anhand einer Zahlenfolge mit sehr großer Periodenlänge gezeigt.

Sind zeitlich benachbarte Werte korreliert, d.h. das Signal kann von einem Wert zum nächsten nicht beliebig große Sprünge machen, dann hat das hieraus resultierende Spektrum ein Schwergewicht bei tiefen Frequenzen. Sehr häufig beobachtet man zufällige Signale, deren spektrale Energie zu höheren Frequenzen hin nach einem Potenzgesetz abnimmt, also  $S(\mathbf{w}) \propto 1/\mathbf{w}^\gamma$  ( $\gamma = 1, 2, 3, \dots$ ). Bekanntester Vertreter dieser Signale ist das  $1/f$ -Rauschen, welches z.B. als störendes Rauschen in der Nachrichtentechnik, als Halbleiterrauschen in Transistoren und Chips [AlVa01] oder als Rauschen eines tosenden Wasserfalls auftritt. Aber auch in dem oben beschriebenen Experiment von Israeloff [IsGr98] am Glasbildner Glyzerin wurden die Spannungs- bzw. die Stromfluktuationen im Bereich des Glasübergangs als  $1/f$ -Rauschen identifiziert. Verläuft die Energie des Spektrums mit dem Quadrat der inversen Frequenz, so spricht man von sogenanntem *braunem Rauschen*, bekannt von der *Brownschen Bewegung* von Molekülen in einer Flüssigkeit. Ein noch größeres Gewicht bei tiefen Frequenzen hat das *schwarze Rauschen*, das umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Frequenz verläuft. Durch die im Gegensatz zu weißem oder  $1/f$ -Rauschen relativ starke Korreliertheit, beschreibt schwarzes Rauschen z.B. Flutkatastrophen, Stromausfälle, oder die Börsenkurse nach einem Börsen-Crash. In solchen Szenarien bedingt ein auslösendes Ereignis Folgeereignisse, die sehr viel stärker untereinander korreliert sind als bei einer „normalen“ Abfolge von Ereignissen.

### 2.6.2 Weißes Rauschen durch periodische Galois-Folgen

Im vorherigen Kapitel wurde bereits erwähnt, daß es sehr schwierig ist, weißes Rauschen (z.B. im Computer) zu erzeugen, da es per definitionem keine Perioden besitzt und völlig unkorreliert ist. Über die Berechnung sogenannter *Galois-Folgen* besteht aber die Möglichkeit, in sehr guter Näherung weißes Rauschen zu erzeugen. Solche Folgen werden über *irreduzible Polynome* in sogenannten Galois-Feldern gebildet. Unter einem Galois-Feld der Ordnung  $n$  –  $GF(n)$  – versteht man einen mathematischen Körper, der lediglich aus  $n$  Elementen besteht, wobei  $n$  eine Primzahl sein muß [Lüke92]. Im folgenden soll sich auf  $n = 2$ , d.h. das Zahlenfeld  $GF(2)$  beschränkt werden.  $GF(2)$  besteht folglich z.B. aus den Elementen "0" und "1". Wie in jedem mathematischen Körper gilt das Distributiv- und Assoziativgesetz. Rechenoperationen wie Addition, Subtraktion, Multiplikation und Division sind jedoch nicht



wie in einem unendlich großen Zahlenkörper, sondern *modulo* (*mod*) 2 definiert. Das heißt z.B.:  $0 + 0 = 0$ ,  $0 + 1 = 1$ , aber  $1 + 1 = 0$  !

Unter einem irreduziblen Polynom in  $GF(2)$  versteht man ein Polynom vom Grad  $r$ , welches nicht als Produkt von Polynomen niedrigeren Ranges gebildet werden kann. Am Beispiel von  $r = 2$  soll dies veranschaulicht werden. In diesem Fall existieren genau vier Polynome, und unter Berücksichtigung der Addition und Multiplikation *mod* 2 ergibt sich:

$$\begin{aligned} x^2 &= x \cdot x \\ x^2 + x &= x(x+1) \\ x^2 + 1 &= x^2 + x + x + 1 = (x+1)^2 \\ x^2 + x + 1 &\text{ irreduzibel} \end{aligned} \tag{2.41}$$

Das Polynom  $x^2 + x + 1$  ist somit irreduzibel. Es ist das einzige irreduzible Polynom vom Grad  $r = 2$ , da alle anderen Polynome sich nach Gl. (2.41) als Produkte von Polynomen vom Grad  $r = 1$  schreiben lassen. Einer Aussage der Zahlentheorie nach gibt es für jedes  $r$  in  $GF(2)$  mindestens ein irreduzibles Polynom [Lüke92 und Referenzen darin]. Um ein möglichst "gutes" weißes Rauschen zu erhalten, wurden zur Erzeugung von Galois-Folgen in  $GF(2)$  nur Polynome vom Grad  $r \geq 15$  erzeugt. Die Berechnung der Folgenglieder erfolgt über einen Schiebekettengenerator, der eine Folge der Elemente "0" und "1" mit einer Periode von  $2^r - 1$  erzeugt (ein Beispielprogramm zur Erzeugung einer Galois-Folge mittels eines Schiebekettengenerators findet sich im Anhang A.5). Aus weiter unten ersichtlichen Gründen wird zur Anregung mit weißem Rauschen eine *binäre Galois-Folge* gebildet, d.h. sie besteht aus den Elementen "-1" und "1". Für solch eine binäre Galois-Folge  $x(i)$  berechnet sich die Autokorrelationsfunktion zu

$$\begin{aligned} &1, j = 0 \\ \frac{\langle x(i)x(i-j) \rangle_T}{\langle x(i)^2 \rangle_T} &= \\ &-1/(2^r - 1), j \neq 0, \end{aligned} \tag{2.42}$$

wobei  $\langle \dots \rangle_T$  hier und im folgenden bedeutet, daß über eine Periode  $i = 1, \dots, 2^r - 1$  zu summieren ist. Die AKF fällt also nicht auf null ab, d.h. die einzelnen Elemente einer Galois-Folge sind nicht völlig unkorreliert. Für  $r = 20$  zum Beispiel fällt sie von 1 auf die negative inverse Periodenlänge  $1/(2^r - 1) \approx -10^{-6}$  ab. Der negative Wert der Endkorrelation kommt dadurch zustande, daß in einer Galois-Folge  $2^r/2$  mal "-1" und  $2^r/2 - 1$  mal "1" vorkommt. Im folgenden Kapitel wird sich zeigen, daß es aber unerheblich ist, ob die Autokorrelation auf einen positiven oder negativen Endwert (wie bei einer Galois-Folge) abfällt. Die Endwerte der Korrelation sind im Vergleich zur Anfangskorrelation ohnehin sehr klein, und durch experimentelle Ungenauigkeiten enthält die Endkorrelation sowohl positive als auch negative Werte, wobei die negativen Werte im folgenden nicht dargestellt werden.

Nach meiner derzeitigen Kenntnis existiert keine bessere Darstellung von weißem Rauschen durch periodische Zahlenfolgen.

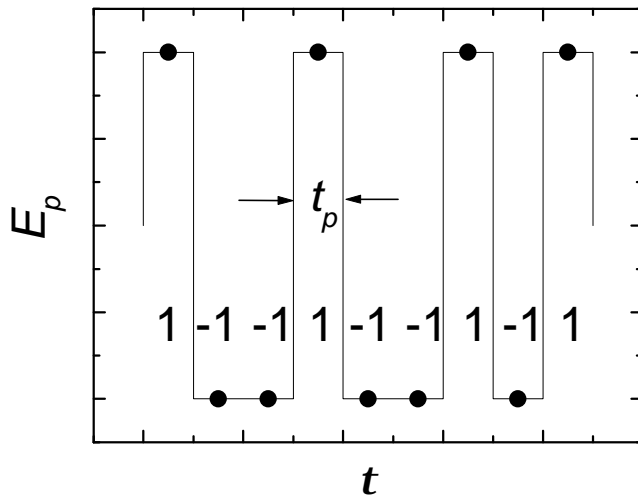


Abb. 2.10: Beginn der Folge von elektrischen Feldpulsen der Länge  $t_p$  bei Anregung mit einem „weißen Rauschen“ anhand einer binären Galois-Folge der Periode  $2^{20} - 1$ . Die Messung der Polarisation erfolgt zu den mit  $\bullet$  markierten Zeiten.

### 2.6.3 Experimentelle Umsetzung und Pulsfolge

Um die zu untersuchende Probe mit einem weißen Rauschen anzuregen, wird zunächst eine binäre Galois-Folge wie in Kap. 2.6.2 beschrieben erzeugt. Die Abfolge der elektrischen Spannungspulse für die stochastische Anregung ergibt sich anhand der Folgenglieder: „1“ steht für einen positiven Spannungspuls der Länge  $t_p$ , „-1“ für einen negativen Spannungspuls gleichen Betrages und gleicher Länge. Folgen mehrmals „1“ oder „-1“ hintereinander, so bleibt die Spannung während dieser Zeit in die entsprechende Richtung geschaltet (Abb. 2.10). In der Mitte jedes Spannungspulses, d.h. zu den Zeiten  $t = j \cdot t_p / 2$  ( $j = 1, 3, \dots$ ), wird die erzeugte Polarisation gemessen. Dadurch umgeht man das Problem, daß die Spannungspulse je nach Pulsdauer keine perfekten Rechteckpulse sind.

Wie bereits erwähnt, ist das so erzeugte weiße Rauschen nicht perfekt. Durch die Periodizität der Galois-Folge und die endliche Pulsdauer erhält man ein konstantes Power-Spektrum  $S(\mathbf{n})$  nach Gl. (2.39) nur für Frequenzen, die größer als die Grundfrequenz  $\mathbf{n}_0 = 1/[(2^r - 1)t_p]$  und kleiner als die sogenannte *Nyquist-Frequenz*  $\mathbf{n}_N = 1/(2t_p)$  sind. Für  $r = 20$  und  $t_p = 300 \mu\text{s}$  ergibt sich somit ein Frequenzbereich  $3,3 \text{ mHz} \leq \mathbf{n} \leq 1,67 \text{ kHz}$ . In Abb. (2.11) ist die für den experimentellen Aufbau gemessene Autokorrelationsfunktion<sup>13</sup>  $\langle E(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  für  $r = 20$  und eine Feldstärke der Pulse von  $E = \pm 37,5 \text{ V/cm}$  dargestellt. Man sieht, daß  $\langle E(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  nicht, wie theoretisch erwartet, auf  $10^{-6}$  sondern lediglich auf ca.  $10^{-5}$  ( $\pm 1$  Größenordnung) abfällt. Ursachen hierfür sind wahrscheinlich nicht perfekt rechteckige Spannungspulse und über die Dauer einer Periode der Galois-Folge kleine Schwankungen der Pulsdauer  $t_p$ .

Wie im Anhang A.4 gezeigt wird, erhält man durch Bildung der *Kreuzkorrelationsfunktion* (KKF) zwischen anregendem elektrischen Feld und gemessener Polarisation  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  die Impulsantwortfunktion  $\mathbf{j}(t)$ . Dies gilt jedoch nur für den Bereich der linearen Antwort. Husimi und Wada haben gezeigt [HuWa75], daß man durch eine Fouriertransformation mit anschließender Phasenkorrektur aus der KKF  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  nach einer Anregung mit weißem

<sup>13</sup> Hierbei ist der Probenkondensator kurzgeschlossen, d.h. die ausgegebene Spannung wird direkt wieder über den analogen Eingang der Meßkarte eingelesen (siehe auch Kap. 3.1).

Rauschen  $E(t)$  den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante  $\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{e}'(\omega) - i\mathbf{e}''(\omega)$  berechnen kann.

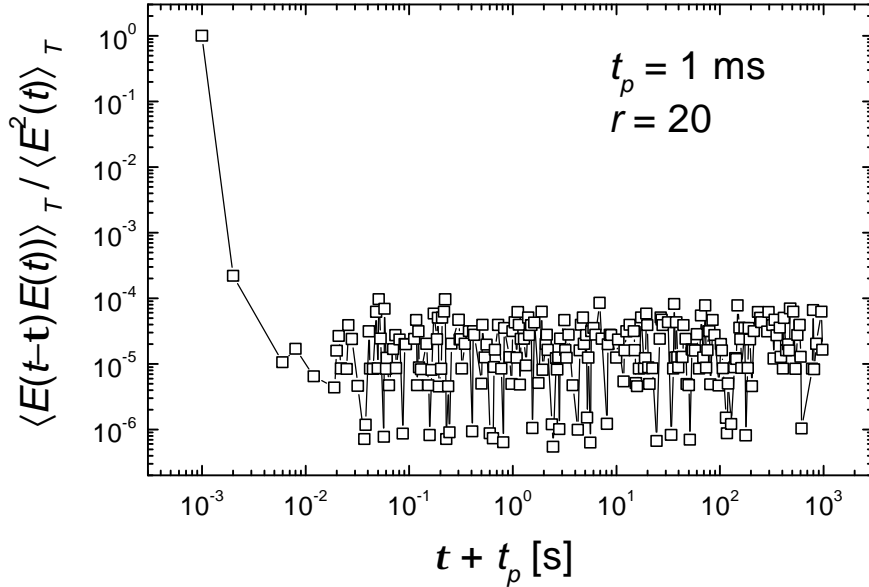


Abb. 2.11: Autokorrelationsfunktion des anregenden Galois-Feldes  $E(t)$ . Die Stärke der elektrischen Feldpulse betrug  $\pm 37,5 \text{ V/cm}$ .

## 2.6.4 Fourierspektrum der Impulsantwort

Wie in Kap. 2.6.3 erwähnt, erhält man durch Bildung der Kreuzkorrelation zwischen der anregenden Galois-Folge und der entsprechenden Polarisation die Impulsantwort  $\mathbf{j}(t)$  des angeregten Systems (Beweis siehe Anhang A.4). Zu dem entsprechenden Frequenzspektrum der Impulsantwort  $H(\mathbf{n})$  gelangt man über eine Fouriertransformation von  $\mathbf{j}(t)$ . Mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Versuchsanordnung zur stochastischen dielektrischen Anregung erfolgt die Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion im Anschluß an die Aufnahme der Polarisationswerte (siehe Kap. 2.6.3 und Kap. 3.1.3). Um direkt eine Fouriertransformation der Korrelationsfunktion durchführen zu können, müßte die Korrelationsfunktion über die gesamte Periodenlänge für Zeitargumente mit äquidistanten Abständen gebildet werden. Bei einer Periodenlänge von  $2^{20} - 1$  würde dies unnötig viel Zeit in Anspruch nehmen.

Deshalb wurde zur Auswertung der Impulsantwort im Frequenzgebiet die Methode verwendet, die in analoger Form zur Analyse von Kreuzkorrelationspektren in der magnetischen Kernresonanz von Blümich [Blüm87] und Paff *et al.* [PBK92] beschrieben wurde. Die Anregung  $x(t)$  (Galois-Folge) und die Systemantwort  $y(t)$  (Polarisation) wurden getrennt fouriertransformiert und die Impulsantwort  $H(\mathbf{n})$  anschließend berechnet. Die Systemantwort im Zeitgebiet  $y(t)$  ergibt sich aus der Faltung der Anregung  $x(t)$  und der Impulsantwort  $\mathbf{j}(t)$ :

$$y(t) = \int_{-\infty}^t \mathbf{j}(t-\mathbf{t})x(\mathbf{t})d\mathbf{t} . \quad (2.43)$$

Die im Zeitgebiet zu bildende Faltung zwischen  $x(t)$  und  $y(t)$  entspricht im Frequenzgebiet einem Produkt, daß wesentlich schneller berechnet werden kann. Aus Gl. (2.43) erhält man

$$Y(\mathbf{n}) = H(\mathbf{n})X(\mathbf{n}) . \quad (2.44)$$

Erweitert man beide Seiten von Gl. (2.44) mit dem komplex konjugierten Wert  $X^*(\mathbf{n})$ , so ergibt sich nach einfacher Umformung für die Impulsantwort im Frequenzgebiet

$$H(\mathbf{n}) = \frac{Y(\mathbf{n})X^*(\mathbf{n})}{|X(\mathbf{n})|^2} .^{14} \quad (2.45)$$

Berechnet man die Fouriertransformation der Impulsantwort  $H(\mathbf{n})$  experimenteller Daten nach Gl. (2.45), ergibt sich in der Regel ein ziemlich verrauschtes Spektrum (vgl. Abb. 6.8 in Kap. 6.2.4). Um das Signal zu Rausch Verhältnis zu verbessern, werden die Zeitfunktionen  $y(t)$  und  $x(t)$  daher in  $i$  Abschnitte unterteilt und getrennt fouriertransformiert. Über die Produkte  $Y_i(\mathbf{n})X_i^*(\mathbf{n})$  und  $|X_i(\mathbf{n})|^2$  wird anschließend ein Scharmittel gebildet und  $H(\mathbf{n})$  berechnet sich zu

$$H(\mathbf{n}) = \frac{\langle Y(\mathbf{n})X^*(\mathbf{n}) \rangle_s}{\langle |X(\mathbf{n})|^2 \rangle_s} , \quad (2.46)$$

wobei  $\langle \dots \rangle_s$  die Bildung des Scharmittels bedeutet. Dies hat allerdings zur Folge, daß der dynamische Bereich der Fouriertransformation kleiner wird. Bei einer Periodenlänge des aufgenommenen Signals von  $2^{20}$  und einer Pulslänge  $t_p = 300 \mu\text{s}$  ergibt sich die kleinste Frequenz bei einer Länge jeder Sequenz  $i$  von  $2^{15}$  zu  $\mathbf{n}_0 = 100 \text{ mHz}$ . Im Vergleich zur kompletten Länge der Fouriertransformation ( $2^{20} - 1$ , d.h.  $\mathbf{n}_0 = 3,3 \text{ mHz}$ ) verliert man somit über ca.  $1 \frac{1}{2}$  Frequenzdekaden an Information. Interessiert man sich aber gerade für diesen Bereich des Spektrums, besteht entweder die Möglichkeit, den Pulsabstand  $t_p$  zu verkleinern oder jede Sequenz  $i$  zu verlängern. Dann kann allerdings über weniger Sequenzen gemittelt werden, was ein schlechteres Signal zu Rausch Verhältnis zur Folge hat. In Abb. 2.12 ist die oben beschriebene Vorgehensweise in allen Schritten noch einmal skizziert.

---

<sup>14</sup> Nach der Definition der Galois-Folge (vgl. Gln. (2.39) und (2.40)) sollte das Power Spektrum  $|X(\mathbf{n})|^2$  flach, d.h. frequenzunabhängig, sein. Bedingt durch die endliche Aufzeichnungslänge ist dies jedoch nicht der Fall, und die Frequenzabhängigkeit von  $|X(\mathbf{n})|^2$  muß zur Berechnung von  $H(\mathbf{n})$  mit berücksichtigt werden.

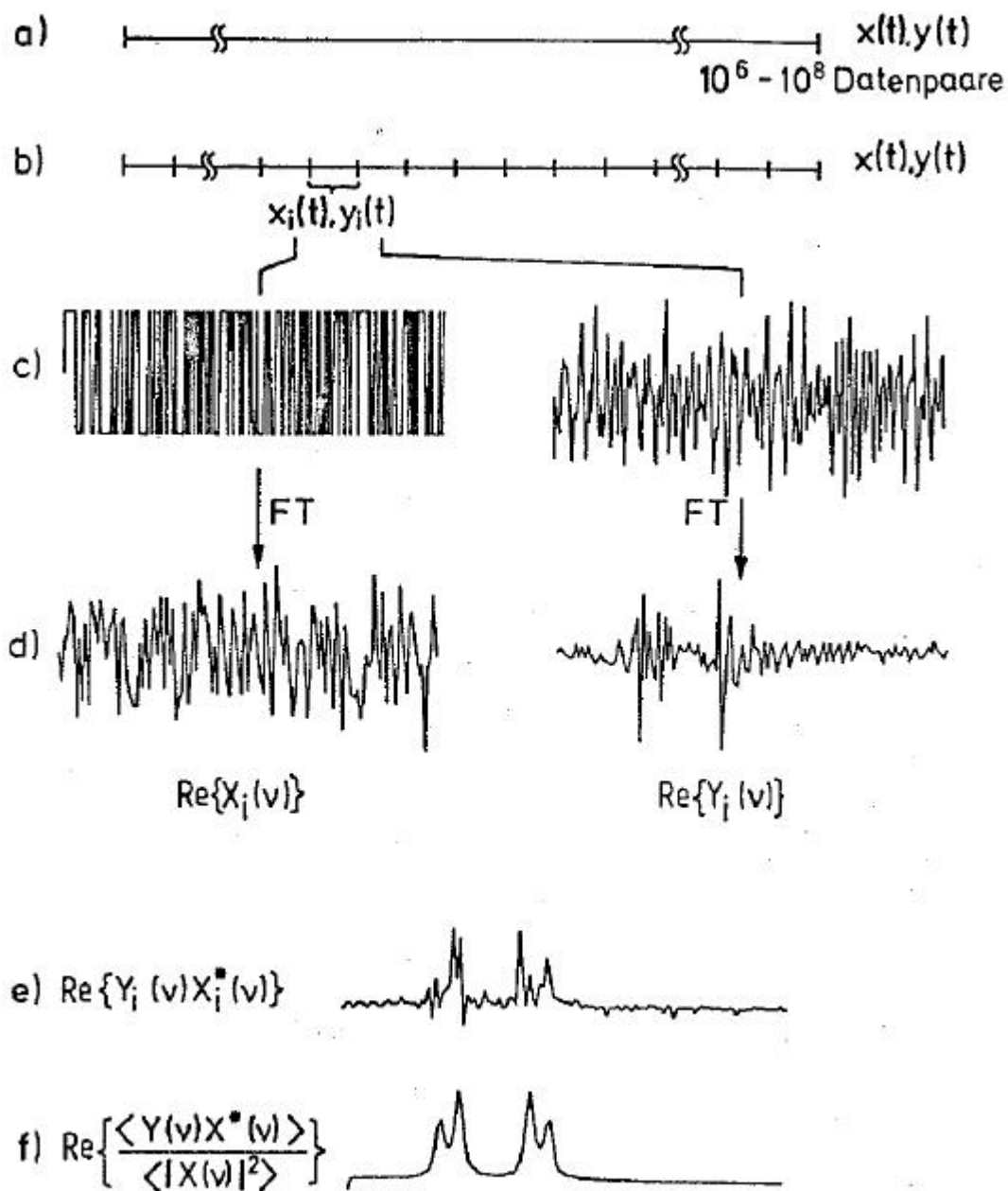


Abb. 2.12: Auswertung der Impulsantwort in der Frequenzdomäne. Die Zeitfunktionen werden in  $i$  Sequenzen eingeteilt (a-c) und anschließend fouriertransformiert (d). Die einzelnen Spektren (e) werden gemittelt und mit dem Scharmittel von  $|X(\mathbf{n})|^2$  normiert (f). Aus [Blüm87].



## Kapitel 3

### Experimentelle Details

In diesem Kapitel sollen die verwendeten und zum Teil selbst gebauten experimentellen Komponenten und die Präparation der untersuchten Substanzen beschrieben werden. Während bei den zum Einsatz gekommenen kommerziellen Geräten lediglich deren Funktionsprinzip skizziert wird, wird auf selbst gebaute Schaltungen und Komponenten genauer eingegangen.

#### 3.1 Verwendete Meßaufbauten

Für die durchgeführten Messungen an den in Kapitel 3.2 beschriebenen Proben wurden je nach erforderlichem Temperaturbereich folgende Geräte zu deren Temperierung verwendet:

- (1) Ein Kältemaschine der Firma CTI Cryogenics (Modell 22C), die über einen Heliumkompressor (ebenfalls CTI Cryogenics, Modell 8200) betrieben wird. Die Kühlung erfolgt durch wechselnde Kompression und adiabatische Expansion von Heliumgas in einem Kolbenmotor. Die damit erreichbaren Temperaturen liegen zwischen ca. 12 K und 325 K. Die Regelung der Temperatur erfolgt über eine im Kühlfinger integrierte Heizung und zwei Silizium-Dioden als Temperatursensoren.
- (2) Ein im Arbeitskreis gebauter Ofen, der über zwei Heizpatronen, die im Sockel des Probenhalters integriert sind, betrieben wird. Die zur Regelung erforderliche Kühlung erfolgt über die kältere Umgebungstemperatur, so daß der zugängliche Temperaturbereich zwischen ca. 295 K und ca. 550 K liegt. Über zwei Platin Meßwiderstände (PT 100) im Sockel nahe der Heizung und am Ort der Probe wird die Temperatur ausgelesen und geregelt. Der Ofen zeichnet sich durch eine sehr gute Temperaturstabilität aus ( $< \pm 3$  mK), das Anfahren einer neuen Temperatur nimmt aber sehr viel Zeit in Anspruch.
- (3) Ein Probenkopf, der in eine mit Stickstoff (oder Helium) gefüllte Kanne gehängt wird, so daß dieser sich knapp oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet oder sogar mit der Kühlflüssigkeit in Berührung kommt („Dielektriktauchstab“). Die Temperierung erfolgt mit einer als Widerstandsdraht um den Probenkopf gewickelten Heizung und einer im Probenkopf integrierten Silizium-Diode bzw. einem Platin-Meßwiderstand (PT 100) nahe der Probe. Der zugängliche Temperaturbereich beträgt 77 K (bzw. 4 K) bis ca. 450 K. Trotz der sehr einfachen Konstruktion kann die Probentemperatur im Experiment erstaunlich gut geregelt werden (erreichte Temperaturstabilität über 2 – 3 Tage nach einigen Stunden Temperierungszeit:  $\leq \pm 3$  mK, siehe auch Abb. 5.5).

Weiterhin kamen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene dielektrische Meßmethoden zur Anwendung. Im folgenden werden daher die experimentellen Realisierungen von Messungen sowohl in der Frequenz- als auch in der Zeit-Domäne beschrieben. Zur Steuerung und zum

Auslesen der Temperatur wurde dabei stets ein Temperaturkontroller der Firma Lakeshore (Lakeshore 340) benutzt.

### 3.1.1 Experimente im Frequenzgebiet

Um die verwendeten Proben zu charakterisieren, wurden breitbandige dielektrische Messungen in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz durchgeführt. Je nach Frequenzbereich kam dafür entweder eine Induktivität-Kapazität-Widerstands Brücke der Firma Hewlett Packard (LCR Meter HP-4284A, Frequenzbereich 20 Hz bis 1 MHz) oder ein Frequenzganganalysator der Firma Solartron (SI-1260, Frequenzbereich 1 mHz bis 66 kHz) zum Einsatz. Letzterer wurde über ein Strom-Spannungs-Interface [Rich96], welches durch ein RC-Netzwerk über einen großen Frequenzbereich eine weitgehend frequenzunabhängige elektrische Admittanz erzeugt, an die zu messende Probe angeschlossen. Während die Messungen mit dem LCR Meter HP-4284A meist bei konstanten Kühl- oder Heizraten (üblicherweise 0,5 K/min) durchgeführt wurden, mußte mit dem Frequenzganganalysator SI-1260 aufgrund der kleineren mit diesem Gerät gemessenen Frequenzen die Datenaufnahme jeweils bei konstanter Temperatur erfolgen. Dabei war darauf zu achten, daß die Zeit für die Temperierung vor jeder Messung jeweils gleich war. Gesteuert wurden die Messungen über in der Arbeitsgruppe entwickelte Programme, welche die entsprechenden Meßgeräte über die IEEE-Bus Schnittstelle eines Personal Computers ausliest.

Sämtliche Alterungsmessungen (Kap. 5) wurden ebenfalls im Frequenzgebiet durchgeführt. Da es bei diesen Messungen sehr wichtig war, mit konstanter Kühlrate die Alterungstemperatur anzufahren und dann möglichst schnell zu messen, wurden diese Messungen ausschließlich mit dem HP-4284A LCR Meter durchgeführt. Ein Frequenzscan für 10 Frequenzen zwischen 20 Hz und 1 MHz dauerte mit dem HP-4284A je nach Genauigkeit der Messung ca. 10 - 20 s. Eine entsprechende Messung über einen ähnlich breiten Frequenzbereich bei tieferen Frequenzen mit dem Solartron 1260 hätte eine ungleich längere Zeit in Anspruch genommen.

Nichtlineare Messungen im Frequenzgebiet konnten mit dem HP-4284A lediglich bis zu einer Anregungsspannung von 20 V durchgeführt werden. Um die für die verwendeten Proben (siehe Kap. 3.2) benötigten Felder zu erreichen, reichte diese Spannung jedoch nicht aus. Daher wurde ein wie in Kap. 3.1.2 beschriebener analoger Aufbau zur Messung im Zeitgebiet verwendet [Hemb94]. Das über eine PC-Einsteckkarte (DataQ DI-210) erzeugte Sinussignal wurde über einen Spannungsverstärker entsprechend verstärkt und sowohl das an der Probe erzeugte Polarisationsignal (analoger Eingang 1 in Abb. 3.1) als auch das anliegende Feldsignal (analoger Eingang 2) über eine Fourieranalyse in Abhängigkeit von der Frequenz weiter ausgewertet (siehe Kap. 2.5 und Anhang A.3).

### 3.1.2 Experimente im Zeitgebiet

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag bei Messungen im Zeitgebiet. Dabei wurden gepulste dielektrische Spektroskopie, dielektrisches Lochbrennen und stochastische dielektrische Anregungen als Meßmethoden angewandt. Der experimentelle Aufbau unterschied sich bei den einzelnen Anordnungen nur marginal. Die verwendeten Methoden kamen bereits bei [Schi97] in gleicher oder ähnlicher Form zum Einsatz und wurden den Anforderungen entsprechend im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt.



Gesteuert durch eine programmierbare Digital-Analog-Wandler Einsteckkarte (Typ: Keithley DAS 1602 bzw. DataQ DI-210) in einem Personal Computer, konnten beliebige elektrische Spannungssequenzen ausgegeben und gleichzeitig Spannungen eingelesen werden. Der zugängliche Spannungsbereich sowohl für In- als auch für Output beträgt bei beiden Karten  $-10$  bis  $+10$  Volt, die Auflösung 12 Bit (Keithley) bzw. 14 Bit (DataQ). Je nach Bedarf wurde die ausgegebene Spannung über einen Hochspannungsverstärker der Firma Trek (Trek 609D-6) um den Faktor 1000 verstärkt. Hierbei mußte beachtet werden, daß der Verstärker hohe Spannungen nicht beliebig schnell schalten kann. Für die in den Messungen benutzten Spannungen konnte eine Spannungsstufe innerhalb 200 bis 300  $\mu\text{s}$  geschaltet werden. Um die Auflösung der ausgegebenen Spannungswerte zu erhöhen, wurde fast ausschließlich ein Spannungsteiler benutzt, so daß nur ein Bruchteil der von der Karte ausgegebenen Spannung abgegriffen und verstärkt wurde.

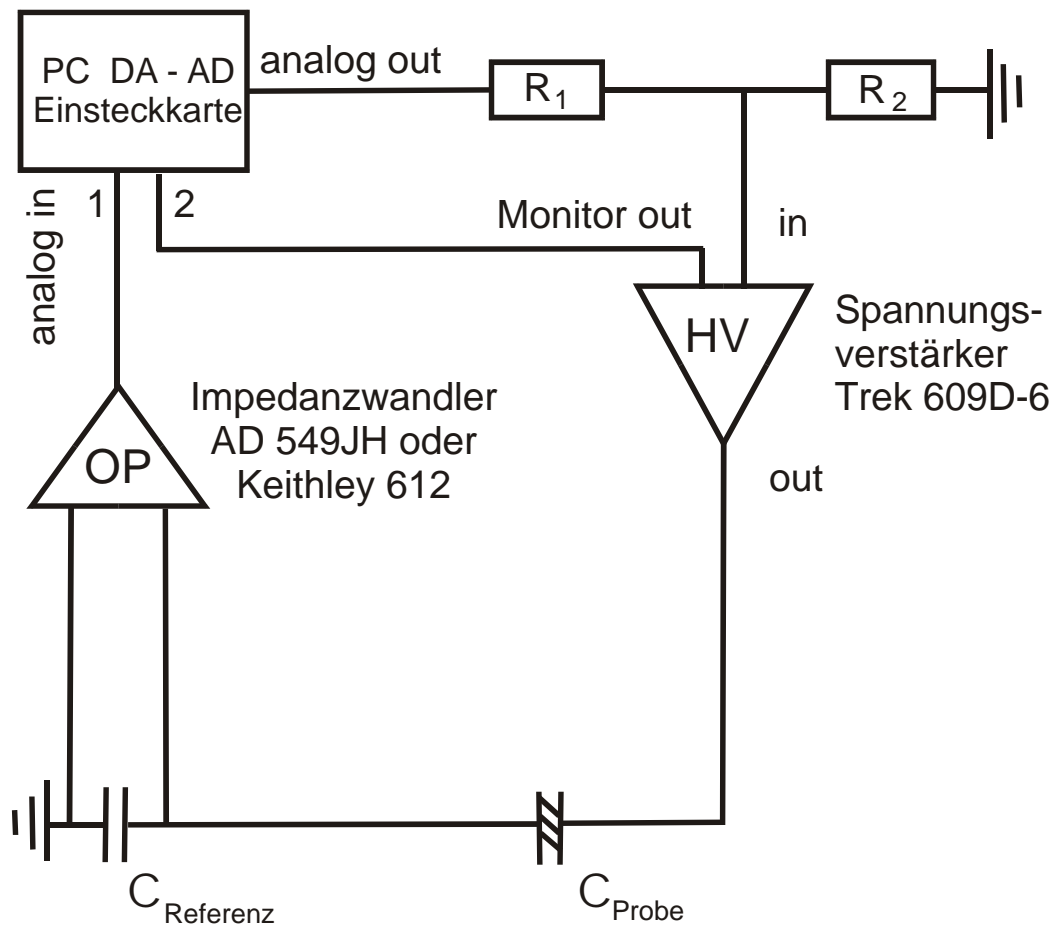


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau für alle Messungen im Zeitgebiet sowie für die Messungen der nichtlinearen Suszeptibilität (zur genaueren Beschreibung siehe Text). Der zweite AD-Eingang der Meßkarte wurde lediglich für die nichtlinearen Suszeptibilitätsmessungen benutzt. Über den Monitor-Ausgang des Spannungsverstärkers wird der Zeitverlauf der angelegten (hier sinusförmigen Spannung) aufgezeichnet.

Die Messung der durch die anliegende Spannung resultierenden Polarisation am Probenkondensator erfolgte mittels einer modifizierten Sawyer-Tower-Schaltung. An einem in Serie zum Probenkondensator geschalteten Referenzkondensator  $C_{\text{ref}}$  wurde die abfallende Spannung gemessen. Ist die Kapazität des Referenzkondensators wesentlich größer (meist wurde ein Faktor zwischen 300 und 1000 gewählt), so fällt die angelegte Spannung fast ausschließlich an der Probe ab, und die am Referenzkondensator entstehende Spannung  $U_{\text{ref}}$  ist aufgrund der Kirchhoff'schen Regeln direkt proportional zur Probenpolarisation  $P$  :

$$P = \epsilon_0 \frac{C_{\text{ref}}}{dC_{\text{geo}}} U_{\text{ref}} . \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet  $C_{\text{geo}}$  die geometrische Kapazität und  $d$  die Dicke der Probe. Die am Referenzkondensator abfallende Spannung  $U_{\text{ref}}$  wurde mit Hilfe eines hochohmigen Operationsverstärkers AD-549JH als Impedanzwandler, der analog dem Schaltkreis INA-111 von Burr Brown beschaltet ist, oder einem hochohmigen Elektrometer Keithley 612 gemessen. Der Operationsverstärker AD-549JH wurde für einen Zeitbereich von  $30 \mu\text{s} < t < 300 \text{s}$  benutzt, das Elektrometer kam für Messungen bei längeren Zeiten zum Einsatz. Danach wurde die Spannung  $U_{\text{ref}}$  mittels der Analog-Digital-Einsteckkarten (Keitley DAS 1602 oder DataQ DI-210) eingelesen und anhand Gl. (3.1) die Polarisation  $P(t)$  an der Probe bestimmt.

Meßtechnische Störungen können einerseits durch Leitungs- und Kontaktwiderstände sowie Gleichstromleitfähigkeit des Proben- und des Referenzkondensators entstehen. Andererseits erfolgt die Spannungsmessung durch die endliche Eingangsimpedanz des als Impedanzwandlers benutzten Operationsverstärkers AD-549JH nicht stromlos. Das „Abfließen“ der Ladungen vom Referenzkondensator macht sich aber erst bei langen Zeiten bemerkbar, so daß bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, die in der Zeitdomäne meist nur über einen Zeitbereich von 100 s erfolgten, der dadurch entstehende Fehler vernachlässigt werden konnte.

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT zeigt außerdem starke piezoelektrische und elektrostriktive Effekte, die sich bei Anregung mit großen elektrischen Feldern störend auswirken könnten. Bei Anregung mit ausreichend hohen Frequenzen können z.B. dielektrische Resonanzen erzeugt werden [PaTo97], die sich als mechanische Vibrationsmoden in der Probe ausbreiten.

#### **3.1.3 Experimentelle Steuerung und Datenaufnahme bei stochastischen Messungen**

Bei den stochastischen Messungen mußten pro Meßzyklus bis zu  $5 \cdot 10^6$  Datenpunkte aufgenommen werden. Die Abstände zwischen zwei zu messenden Datenpunkten lagen dabei zwischen  $100 \mu\text{s}$  und  $3 \text{ms}$ . Um die perfekte Synchronisation zwischen der Ausgabe der Galois-Folge und dem Einlesen der Polarisation (vgl. Abb. 2.10) während des gesamten Meßzyklus sicherzustellen, wurden die aufgenommenen Daten während einer Messung im Arbeitsspeicher des Personal Computer abgelegt. Die zu langen Zugriffszeiten bei Speicherung der Daten auf der Festplatte hätten diese Synchronisation zerstört.



Die Stärke der Feldpulse der anregenden Galois-Folge betrug bis zu 1250 V/cm. Bei einer Probendicke von 0,8 mm entspricht dies einer Spannung von 100 V. Der analoge Ausgang der zur Verfügung stehenden Meßkarte kann aber lediglich Spannungen im Bereich  $-10\text{ V}$  bis  $+10\text{ V}$  ausgeben. Bei Verwendung des Hochspannungsverstärker Trek 609D-6 kann, wie bereits erwähnt, eine Spannungsstufe nicht schneller als innerhalb  $200\text{ }\mu\text{s}$  geschaltet werden. Um saubere „rechteckige“ Pulse von der Länge 3 ms und kürzer zu realisieren, wurde deshalb eine Hochspannungsquelle der Firma ISEG<sup>1</sup> verwendet. Die Spannungsquelle besteht aus zwei Spannungsmodulen (ISEG CPS-Serie), die eine separate Spannungsausgabe im Bereich  $-1000\text{ V} < V_{\text{out}} < +1000\text{ V}$  zuließen. Die Ansteuerung der beiden Potentiale  $+V_{\text{out}}$  und  $-V_{\text{out}}$  erfolgte über eine elektronische Schaltung, bestehend aus einem 4-fach NOR-Gatter, das entsprechend des Wertes der Galois-Folge ( $+1$  oder  $-1$ ) einen von zwei Optokopplern ansteuert (siehe Abb. 3.2(a) und 3.2(b)). Diese schalten über je ein Diodennetzwerk eines der beiden elektrischen Potentiale  $+V_{\text{out}}$  oder  $-V_{\text{out}}$  auf die Probe. Das 4-fach NOR Gatter wird dabei so über den digitalen Ausgang (TTL) der Meßkarte getriggert, daß ein von null verschiedenes Potential an der Probe erst nach dem Start einer Messung anliegen kann. Über einen analogen Ausgang erfolgt dann die Schaltung zwischen  $+V_{\text{out}}$  und  $-V_{\text{out}}$ .

Ist der digitale Ausgang der Meßkarte auf null geschaltet, so liegt das Potential an den Punkten  $V_a$  und  $V_b$  ebenso auf null, unabhängig von dem Wert der Spannung am analogen Ausgang der Karte. Beträgt das Potential an  $V_a$  oder  $V_b$  null, sperrt das Diodennetzwerk, und das Potential an der Probe ist ebenso gleich null. Mit diesem Aufbau konnten Spannungspulse bis zu  $\pm 200\text{ V}$  (dies entspricht in diesem Fall einer Feldstärke von 2500 V/cm) schneller als  $10\text{ }\mu\text{s}$  geschaltet werden. Für die Stochastik-Messungen wurde ausschließlich die Meßkarte DI-210 von DataQ verwendet (siehe Kap. 3.1.2).

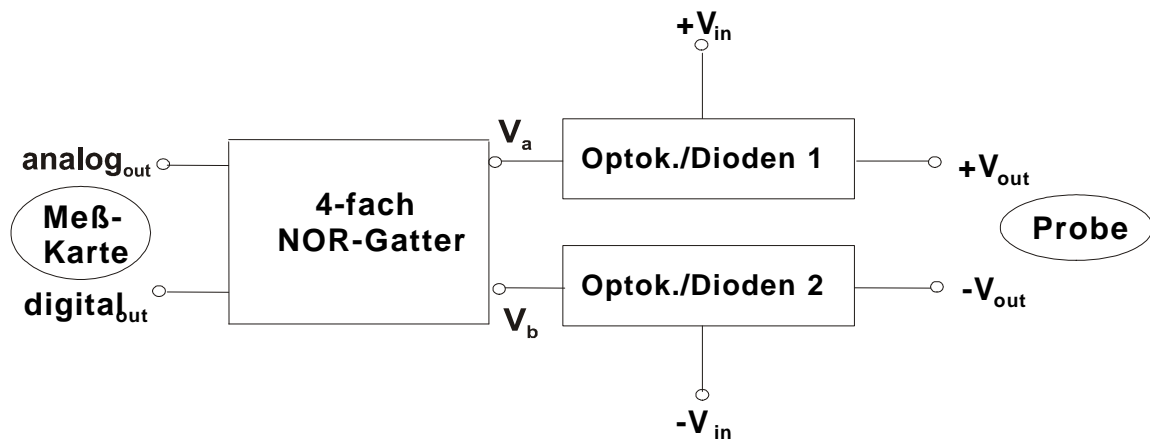


Abb. 3.3: Verschaltung des 4-Fach NOR Gatters (Abb. 3.2(a)) mit den beiden Optokopplern (inklusive Diodennetze, siehe Abb. 3.2(b)) und dem Probenkondensator. Die Potentiale der beiden Hochspannungsmodule sind mit  $+V_{\text{in}}$  bzw.  $-V_{\text{in}}$  bezeichnet.

<sup>1</sup> ISEG Spezialelektronik / 01454 Großberkmannsdorf

Bei der in Kap. 6.1 beschriebenen stochastischen Testmessung an einem  $RC$ -Glied wurde auf die Verwendung der Hochspannungsmodule verzichtet und die beiden Potentiale  $+V_{\text{out}}$  und  $-V_{\text{out}}$  direkt mit dem analogen Ausgang der Meßkarte erzeugt. Die Pulse konnten damit zwar nicht so schnell geschaltet werden wie bei Verwendung der Hochspannungsmodule samt Ansteuerelektronik, für die Testmessung am  $RC$ -Glied mit Pulsabständen  $t_p \geq 3$  ms reichte dies aber völlig aus.

Die Kreuzkorrelationsfunktionen wurden im Anschluß an die Messung mit einem selbst geschriebenen Korrelationsprogramm<sup>2</sup> berechnet und die Fouriertransformationen des Polarisationsignals bzw. der Galois-Folge mit einem von G. Hinze [Hinze99] geschriebenen Programm für komplexe Fouriertransformationen durchgeführt.

## 3.2 Verwendete Proben und deren Präparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der bekannteste Vertreter unter den Relaxor-Ferroelektrika – Bleimagnesium-Niobat  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) – untersucht. Zur Reduzierung von Alterungseffekten wurden keine reinen, sondern mit 10 % Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) dotierte Proben benutzt. Für geringe Konzentrationen Bleititanat behalten die PMN-PT aber ihre typischen Relaxoreigenschaften [Cross87, CYV98], erst ab einer Konzentration von ca. 33 % dominieren mehr ferroelektrische Eigenschaften [CYV98] (vgl. hierzu Kap. 1.2).

Die untersuchten Proben wurden uns großzügigerweise von L.E. Cross und von S.E. Park vom Material Research Laboratory (Pennsylvania State University) zur Verfügung gestellt. Zur Herstellung der PMN-10PT Keramiken wurden konventionelle Festkörper-Reaktionstechniken [Park00] benutzt. Dazu wurden entsprechende Mengen an Pulver, bestehend aus Bleicarbonat, Magnesiumcarbonat, Nioboxid und Titanoxid mit einer chemischen Reinheit  $> 99\%$  verwendet. Die Kügelchen des Pulvers wurden gepresst, mit einer Heizrate von  $10$  °C / h auf eine Temperatur von  $1250$  °C geheizt und für 2 Stunden bei dieser Temperatur getempert. Während der Sinterung wurde im Schmelztiegel  $\text{PbZrO}_3$  als Bleiquelle verwendet, um die Verflüchtigung von Blei zu verhindern. Das fertige Produkt wurde mittels Röntgenstreuung untersucht und eine Reinheit von  $> 99\%$  festgestellt.

Die keramischen PMN-10PT Proben haben einen Durchmesser von  $14$  mm bzw.  $10,8$  mm und eine Dicke von  $1,3$  mm bzw.  $0,8$  mm. Daraus ergeben sich für alle PMN-10PT Proben geometrische Kapazitäten  $C_{\text{geo}}$  von ca.  $1$  pF. Die Proben wurden entweder mit Gold und Chrom besputtert oder mit Gold bedampft. Die zusätzliche Chromschicht sorgt für eine bessere Haftung der Goldschicht auf der Oberfläche. Die mit Gold beschichteten Proben wurden im Experiment zwischen zwei Messingplatten als Kondensator mit Teflonband oder Aluminiumklebeband fixiert. Die Kontaktierung der Messingplatten erfolgte über mit Teflon oder Kunststoff isolierten Kupferdrähten mit möglichst kleinem Querschnitt. Der Probenkondensator wurde in allen zur Temperierung verwendeten Geräten (siehe Kap.3.1) auf einem Glimmerplättchen, das mit einer zusätzlichen dünnen Schicht Wärmeleitpaste in der Probenhalterung

<sup>2</sup> Um bis zu  $2 \cdot 10^6$  Datenwerte einlesen und schnell auswerten zu können, wurde das Korrelationsprogramm in *GNU-C* erstellt und kompiliert.

fixiert wurde, befestigt. Das Glimmerplättchen sollte dabei einen leitenden elektrischen Kontakt zwischen dem Probenkondensator und der Probenhalterung verhindern.

## Kapitel 4

### Dielektrisches Lochbrennen an PMN-10PT

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des nichtresonanten dielektrischen Lochbrennens am Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT diskutiert. Nach einigen Voruntersuchungen mittels breitbandiger, gepulster und nichtlinearer dielektrischer Spektroskopie folgt eine genaue Untersuchung der Frequenzabhängigkeit, Temperaturabhängigkeit sowie der Abhängigkeit von der Wartezeit zwischen Pump- und Meßvorgang beim dielektrischen Lochbrennen. Anschließend wird der Einfluß der Amplitude des Pumpfeldes und der Temperatur auf die Form und die Lebensdauer der dielektrischen Löcher ermittelt.

Zum Abschluß des Kapitels werden die Kurvenformen der dielektrischen Löcher und deren Rückkehr ins Gleichgewicht mit einem modifizierten Ratengleichungsmodell angepaßt, das auf dem in Kap. 2.4.2 beschriebenen Modell basiert.

#### 4.1 Voruntersuchungen

Um die verwendeten PMN-10PT Proben zu charakterisieren und mit den Ergebnissen aus der umfangreichen Literatur zu vergleichen, wurden zunächst breitbandige dielektrische Messungen in einem Frequenzbereich von 10 MHz bis 1 MHz durchgeführt. Dabei mußte verhindert werden, daß die Vorgeschichte der Probe die Meßergebnisse beeinflusst. Die PMN-10PT Probe wurde deshalb vor Beginn jeder Messung bei einer Temperatur von ca. 380 K getempert. Eine Temperierungsdauer von 30 Minuten hat sich als ausreichend herausgestellt, so daß die Vorgeschichte von früheren Experimenten keinen Einfluß auf die nachfolgenden Messungen hatte. Bei allen im folgenden beschriebenen Experimenten wurde so verfahren.

##### 4.1.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Abb. 4.1 zeigt den Realteil  $\epsilon'$  und den Imaginärteil  $\epsilon''$  der dielektrischen Konstante sowie den sogenannten *Verlustfaktor*  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$  für einen Temperaturbereich von 200 K bis 350 K. Die Messungen erfolgten für einen Frequenzbereich von 10 MHz bis 1 kHz mit dem Solartron 1260 Frequenzganganalysator. Da die Messungen bei den kleinsten Frequenzen recht viel Zeit in Anspruch nahmen, wurde die Temperatur vor jedem Frequenzscan stabilisiert. Zur Messung der höheren Frequenzen (bis 1 MHz) wurde das LCR Meter HP-4284A benutzt und die Probe während der Messung mit 0,5 K/min abgekühlt (siehe hierzu auch Kap. 3.1.1). Die Amplitude des elektrischen Feldes betrug nicht mehr als 8 V/cm, um nichtlineare Effekte zu unterdrücken.

Man beobachtet das typische Verhalten eines Relaxor-Ferroelektrikums. Es ist kein scharfer Phasenübergang in eine ferroelektrische Phase, sondern ein stark verbreitertes Maximum in  $\epsilon'$  zu beobachten. Deshalb wird bei Relaxor-Ferroelektrika oft von einem *diffusen Phasen-*

*übergang* gesprochen. Sowohl  $\epsilon'$  als auch  $\epsilon''$  weisen eine starke Frequenzdispersion im Bereich des Maximums auf. Die Temperatur  $T_{\max}$ , bei der  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  ihre maximalen Werte annehmen, zeigt zudem eine starke Frequenzabhängigkeit. Die Maxima sowohl von  $\epsilon'$  als auch von  $\epsilon''$  treten mit abnehmender Frequenz bei tieferen Temperaturen auf. Das kann so interpretiert werden, daß unterschiedliche spektrale Bereiche entsprechend ihrer Beweglichkeit bei verschiedenen Temperaturen einfrieren und somit nicht mehr (bzw. in sehr viel geringerem Maße) zur Orientierungspolarisation beitragen können.

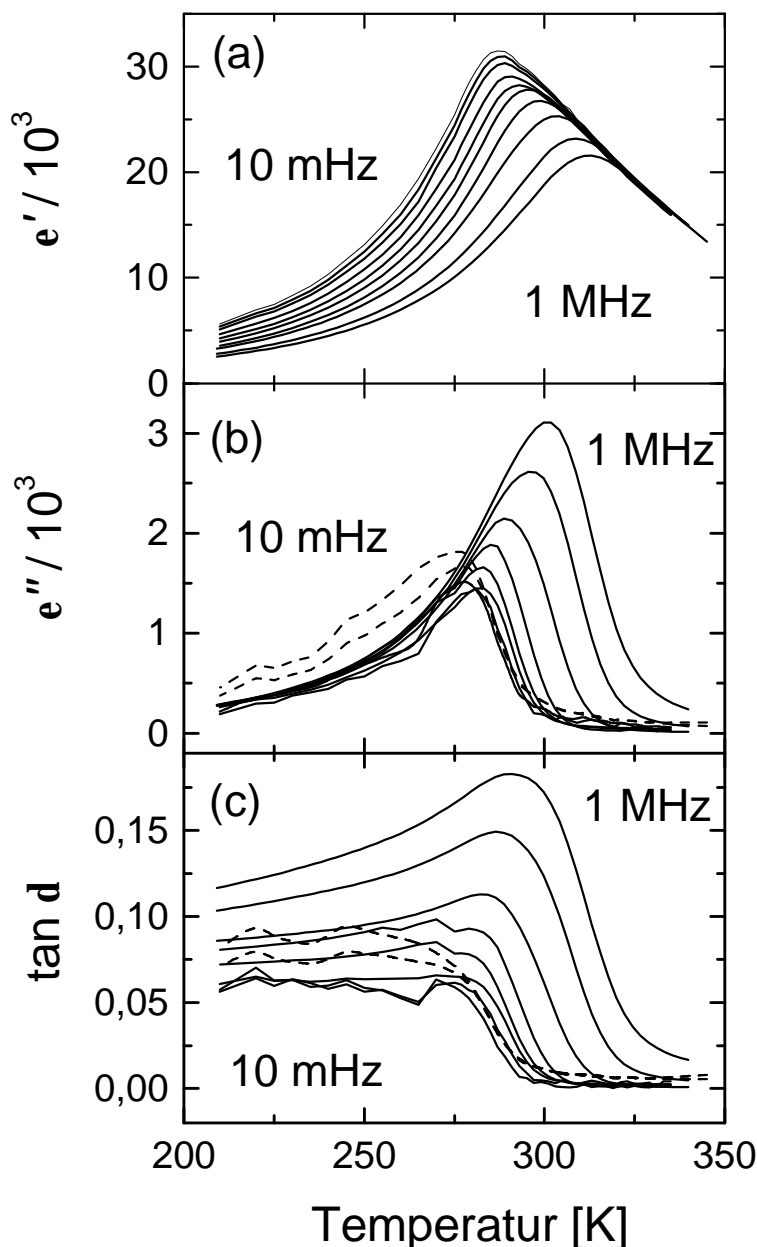


Abb. 4.1: Realteil  $\epsilon'$ (a) und Imaginärteil  $\epsilon''$ (b) der dielektrischen Konstante sowie Verlustfaktor  $\tan d$  (c) einer PMN-10PT Keramik für die Frequenzen 10 mHz, 31 mHz, 100 mHz, 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 20 kHz, 250 kHz und 1 MHz. In (b) und (c) sind die Frequenzen 10 mHz und 31 mHz gestrichelt gezeichnet (siehe Text).



Aus Abb. 4.1 ist zu erkennen, daß für Frequenzen kleiner als 1 Hz das Maximum in  $\epsilon''$  mit abnehmender Frequenz wieder zunimmt, im Gegensatz zur Frequenzabhängigkeit oberhalb 1 Hz. Dies liegt darin begründet, daß für Frequenzen im mHz-Bereich *Gleichstromleitfähigkeit* auftritt. Das führt zu einem scheinbar größeren dielektrischen Verlust. Die Lage der Maxima (d.h.  $T_{\max}$ ) sollen aber dennoch zur weiteren Analyse verwendet werden. In der Auftragung für  $\epsilon''$  und  $\tan\delta$  in Abb. 4.1 sind deshalb die Kurven für die Frequenzen 10 mHz und 31 mHz gestrichelt eingezeichnet, da hier der Einfluß der Gleichstromleitfähigkeit bereits recht groß ist.

Trägt man die Temperaturen der Maxima  $T_{\max}$  von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  gegen die Frequenz  $n$  auf, so erhält man einen Verlauf entsprechend einem Vogel-Fulcher-Gesetz nach Gl. (1.2). In Abb. 4.2 ist eine solche Auftragung für  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  mit einem entsprechenden Fit an die Daten gemäß Gl. (4.1) zu sehen. Die Frequenzabhängigkeit der Maxima ist für PMN-10PT gegeben durch:

$$\begin{aligned} n(\epsilon') &= n_0 \exp[-B/(T_{\max} - 264,4 \text{ K})] \\ n(\epsilon'') &= n_0 \exp[-B/(T_{\max} - 255,5 \text{ K})] \end{aligned} \quad (4.1)$$

Für die Anklopffrequenz erhält man  $n_0 = 2 \cdot 10^{13}$  Hz und die Energiebarriere  $B = 812$  K für  $\epsilon'$  und  $B = 747$  K für  $\epsilon''$ .

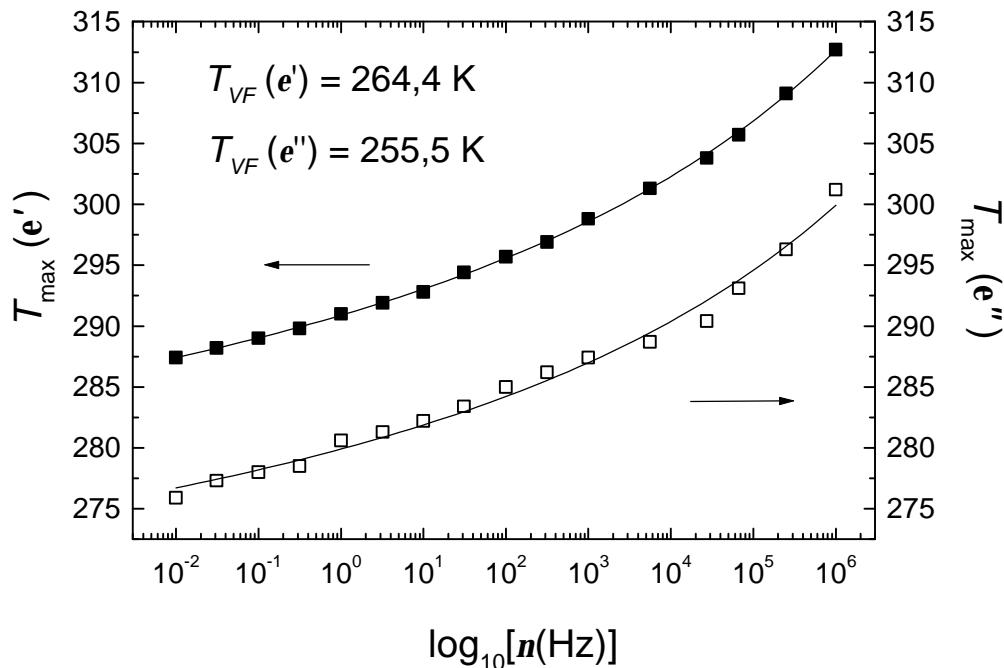


Abb. 4.2: Temperatur des Maximums von Real- und Imaginärteil bei PMN-10PT. Die Anpassung erfolgt mit Hilfe einer Vogel-Fulcher-Gleichung nach Gl. (4.1).

Unterhalb des Maximums, d.h. für Temperaturen  $T \leq 270$  K ist  $\epsilon''$  nahezu unabhängig von der Frequenz  $n$ . In diesem Temperaturbereich ist somit das dielektrische Absorptionsspektrum gegenüber einer debyeschen Absorptionskurve nach Gl. (2.13b) sehr stark verbreitert, so daß sich  $\epsilon''$  im betrachteten Frequenzbereich nur unwesentlich ändert. Geht man von einem heterogenen Szenario, also einer Verteilung von Relaxationszeiten aus, so ist dies ein Indiz für eine sehr breite und flache Verteilungsfunktion [VWC90].

Der Verlauf von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  und  $\tan\delta$  entspricht den in der Literatur veröffentlichten Daten von keramischen PMN-10PT Proben [CYV98, CKYG97]. Außerdem ist qualitativ kein Unterschied zu den entsprechenden Daten einer PMN Probe ohne PT Beimischung festzustellen [Thom90, Cross94]. Lediglich die Lage der Maxima in  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  verschiebt sich in PMN-10PT um ca. 35 K zu höheren Temperaturen als bei einer reinen PMN-Probe.

#### 4.1.2 Gepulste dielektrische Spektroskopie

Durch eine Analyse der Relaxation der Polarisation  $P(t)$  in der *Zeitdomäne* ist eine weitere Charakterisierung der PMN-10PT Probe möglich. Wie in Kap. 4.3 gezeigt wird, folgt die Polarisations-Antwort auf eine zeitlich konstante elektrische Feldstufe einem logarithmischen Verlauf (siehe Abb. 4.7(a)). Daher ist es schwierig, aus einem solchen Experiment eine mittlere Zeitskala der Ausrichtung der Dipole zu extrahieren. Andererseits ist die *gepulste dielektrische Spektroskopie* [BSJC95] eine geeignete Methode, um in einer solchen Situation Zeitskalen für eine Polarisations-Relaxation zu bestimmen. Dazu wird für eine variable Zeit  $t_p$  ein kleines elektrisches Feld<sup>1</sup> an die Probe angelegt. Nach Abschalten des Feldes wird die Relaxation der Polarisation  $P(t)$  ins Gleichgewicht gemessen. Dabei muß beachtet werden, daß die Probe vor Anlegen des Feldes keine Polarisation durch eventuell vorher durchgeführte Messungen aufweist.

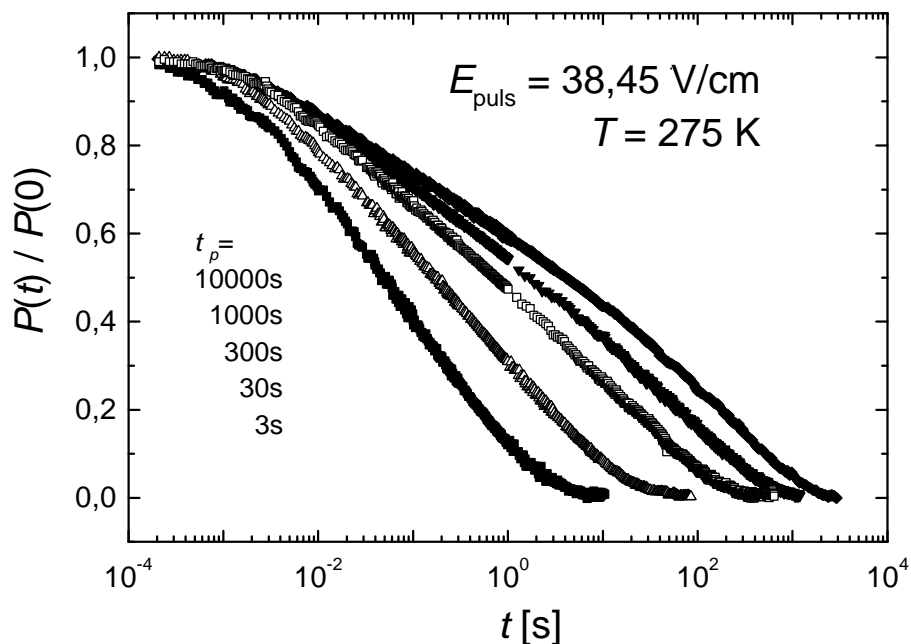


Abb.4.3: Relaxation der Polarisation in PMN-10PT nach Anlegen eines elektrischen Feldpulses mit einer Dauer zwischen 3 s und 10000 s. Die Größe der elektrischen Feldpulse betrug 38,5 V/cm.

<sup>1</sup> In Kapitel 4.4 wird gezeigt, daß ein Feld dieser Größe noch als „klein“ bezeichnet werden kann, da die daraus resultierende Polarisation im Bereich der linearen Antwort liegt.

In Abb. 4.3 ist die auf den Anfangswert normierte Polarisation für verschiedene Pulszeiten  $t_p$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  nach dem Abschalten des Feldes gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, daß die mittlere Relaxationszeit

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} P(t) / P(0) dt \quad (4.2)$$

des Polarisationszerfalls mit zunehmendem  $t_p$  größer wird. Liegt eine Verteilung von Relaxationszeiten vor, so ist eine mögliche Interpretation dieses Resultates [BSJC95], daß für kürzere Feldpulse die Polarisations-Antwort von den schnellen Anteilen der Verteilung dominiert wird. Für ausreichend lange  $t_p$  können alle spektralen Bereiche der Relaxationszeiten-Verteilung zur Polarisations-Antwort beitragen, so daß die Polarisation nach einem solchen Feldpuls mit der Gleichgewichts-Relaxationszeit der entsprechenden Temperatur zerfällt. Aus Abb. 4.4 ist zu erkennen, daß erst ab einer Pulsdauer von ca.  $10^4$  s sich das Erreichen eines Plateaus andeutet.

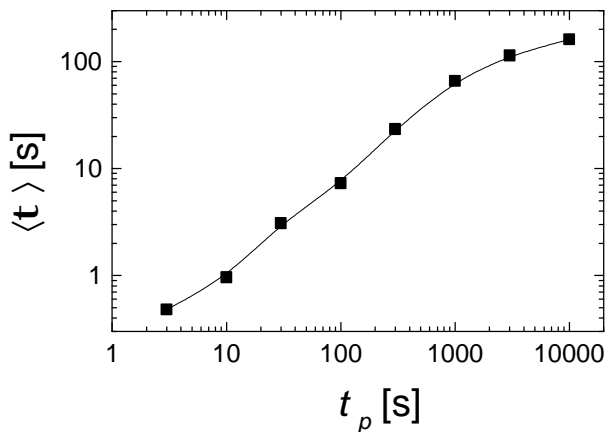


Abb. 4.4: Mittlere Relaxationszeit nach Gl. (4.2) in Abhängigkeit der Dauer des elektrischen Feldpulses.

### 4.1.3 Nichtlineare Messungen

Die in Kap. 4.1.1 gezeigten Messungen der komplexen dielektrischen Konstante  $\epsilon^*$  bzw. der komplexen Suszeptibilität  $\mathbf{c} = \epsilon^* - 1$  wurden alle bei sehr kleinen elektrischen Feldern durchgeführt, um nichtlineare Effekte zu vermeiden. In diesem Kleinfeldbereich spricht man auch von der *Nullfeldsuszeptibilität* oder vom linearen Anteil der Suszeptibilität  $\mathbf{c}_{lin}$ . Es wurde bereits in der Vergangenheit in einigen Arbeiten gezeigt, daß nichtlineare Effekte in Relaxor-Ferroelektrika bereits bei relativ kleinen elektrischen Feldstärken eine Rolle spielen und die Untersuchung dieser nichtlinearen Eigenschaften einige Schlüsse auf die Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika zuläßt [GITa00 und Referenzen darin]. U.a. wurde untersucht, ob die nichtlineare Suszeptibilität  $\mathbf{c}_3$  bei einer Temperatur unterhalb des Maximums in Relaxor-Ferroelektrika ein kritisches Verhalten zeigt (analog dem Verhalten des linearen Beitrages  $\mathbf{c}_{lin}$  in Ferroelektrika) oder sich qualitativ wie die lineare Suszeptibilität verhält, also ein mehr oder weniger breites und frequenzabhängiges Maximum zeigt [CKOV92, LKFP98, KFPLFM99, BKPBL00]. Ein kritisches Verhalten in der nichtlinearen Suszeptibilität zeigen einige glasartige Systeme (siehe Hinweis in Kap. 1.2.4), wie Dipol-Gläser [HRLB96, HBL98]

und Spin-Gläser [BiYo86, HKNKPTBFL99]. Im PMN-10PT konnte ein solches kritisches Verhalten in der nichtlinearen Suszeptibilität  $c_3$  aber bisher nicht beobachtet werden.

In einigen der oben zitierten Arbeiten wurde daher die Temperaturabhängigkeit des nichtlinearen Koeffizienten  $a_3 = e_3 / e_1^4$  in der Entwicklung des Feldes nach der Polarisation  $E = e_0 a_1 P + e_0^3 a_3 P^3$  untersucht. Auf die in der Literatur herrschende Diskussion über die Bedeutung dieser Größe soll an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden (siehe z.B. [BKPBL00] oder [GITa00] und Referenzen darin).

Wie in Kap. 2.5 bereits erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit nichtlineare Messungen durch Anlegen starker Wechselfelder durchgeführt. Die Wahl der Größe der Felder richtete sich dabei nach den benutzten Pumpfeldamplituden beim nichtresonanten dielektrischen Lochbrennen (siehe Kap. 4.3 ff).

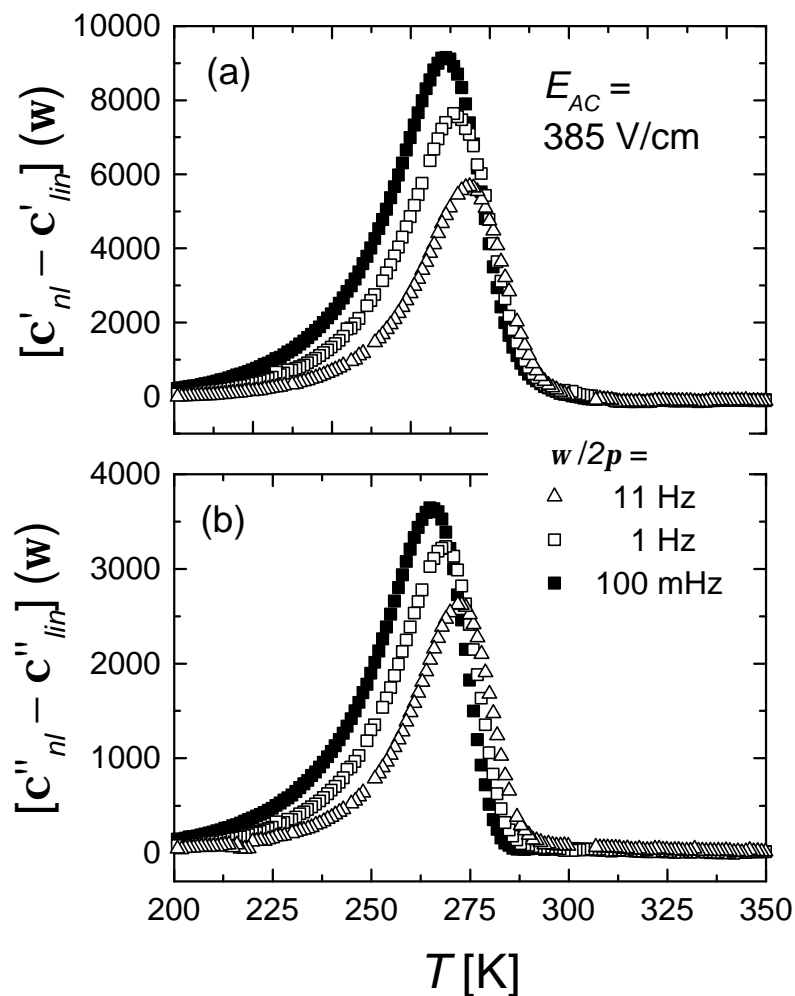


Abb. 4.5: Nichtlineare Beiträge zum Real- (a) und zum Imaginärteil (b) der dielektrischen Suszeptibilität bei der Grundfrequenz  $\mathbf{n} = \mathbf{w}/2\mathbf{p}$  für 3 verschiedene Frequenzen. In dieser Auftragung sind die linearen Beiträge (vgl. Abb. 4.1) abgezogen. Die Amplitude des sinusförmigen Anregungsfeldes betrug 385 V/cm.

In Abb. 4.5 sind die nichtlinearen Anteile des Real- (a) bzw. des Imaginärteils (b) der dielektrischen Suszeptibilität für drei verschiedene Frequenzen bei der jeweiligen Grundfrequenz zu sehen. Dargestellt sind dabei die Differenzen der feldabhängigen Suszeptibilität  $c_{nl}$  bei einer Feldstärke von 385 V/cm (dies entspricht der größten Pumpfeldamplitude beim nichtresonanten Lochbrennen, siehe Kap. 4.3 ff) und der linearen Kleinfeldsuszeptibilität  $c_{lin}$ . Diese Beiträge werden durch  $c'_3(\omega)$  bzw.  $c''_3(\omega)$  dominiert, beinhalten nach Gl. (2.37) aber auch Beiträge aller höheren Harmonischen.<sup>2</sup> Sowohl Real- als auch Imaginärteil sind lediglich im Temperaturintervall zwischen 200 K und 300 K signifikant von null verschieden. Der Verlauf ähnelt dem des Realteils der Kleinfeldsuszeptibilität  $c_{lin}$ . Unterhalb des Maximums tritt Frequenzdispersion auf, während dies für Temperaturen oberhalb des Maximums nicht der Fall ist. Die Maxima treten jedoch bei etwas niedrigeren Temperaturen auf.

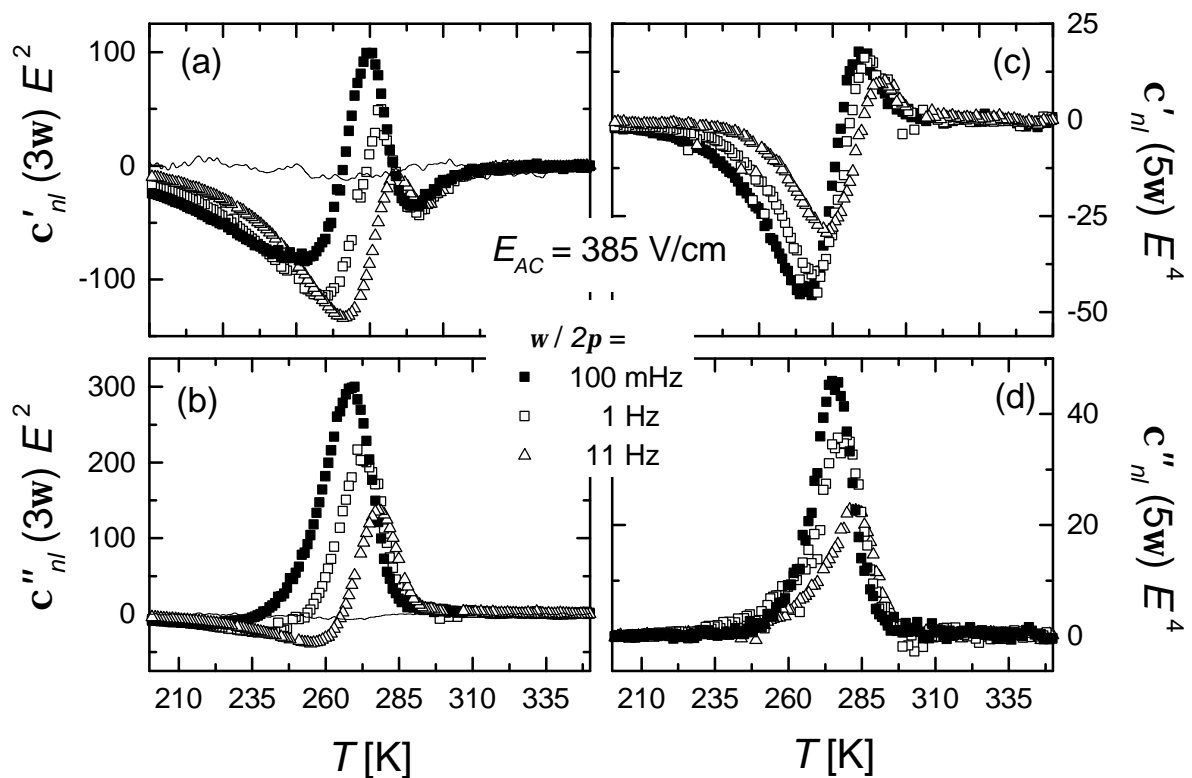


Abb. 4.6: Nichtlineare Suszeptibilitäten 3. (a,b) und 5. Ordnung (c,d) für 3 verschiedene Frequenzen. Die Anregung erfolgte mit einem sinusförmigen Wechselfeld mit der Amplitude  $E_{AC} = 385$  V/cm. Die Linien in (a) und (b) zeigen den Beitrag bei kleinem Anregungsfeld (25 V/cm).

<sup>2</sup> Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß es mit der in Kap. 2.5 dargestellten Methode der harmonischen Analyse der nichtlinearen Suszeptibilitäten schwierig ist, zu entscheiden, bis zu welcher Ordnung in der Frequenz die Terme der nichtlinearen Suszeptibilität berücksichtigt werden müssen, da nach Gl. (2.37) jede Harmonische sich aus Suszeptibilitätstermen derselben und allen höheren Ordnungen zusammensetzt. Für das Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT werden deshalb die nichtlinearen Beiträge bei der Grundfrequenz, der 3. und der 5. Harmonischen nach Gl. (2.37) gezeigt.

Abb. 4.6 zeigt die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $c_{nl}(3w)$  und  $c_{nl}(5w)$ , d.h. die Beiträge bei der 3. und der 5. Harmonischen der Meßfrequenz  $w$ . Die Imaginärteile  $c''_{nl}(3w)$  und  $c''_{nl}(5w)$  zeigen nahezu den gleichen Verlauf wie  $c''_{nl}(w)$ . Lediglich unterhalb des Maximums wird  $c''_{nl}(3w)$  für alle Meßfrequenzen negativ, was bei der Grundfrequenz und der 5. Harmonischen nicht beobachtet wird. Weiterhin ist eine stetige Abnahme des Maximums des Imaginärteils von der Grundfrequenz zur 3. bzw. zur 5. Harmonischen um jeweils etwa eine Größenordnung zu erkennen. Die Realteile  $c'_{nl}(3w)$  und  $c'_{nl}(5w)$  hingegen zeigen einen anderen Verlauf als  $c'_{nl}(w)$ .  $c'_{nl}(3w)$  und  $c'_{nl}(5w)$  nehmen, wie in Abb. 4.6(a) und (c) zu sehen, über einen breiten Temperaturbereich negative Werte an. Bei der höchsten gemessenen Frequenz von 11 Hz ist  $c'_{nl}(3w)$  sogar ausschließlich  $\leq 0$ . In diesem Temperaturbereich führen die nichtlinearen Beiträge zur Suszeptibilität der höheren Harmonischen aufgrund der Gln. (2.35) und (2.36) zu einer Erniedrigung der Polarisierung.

Als wichtigstes Resultat soll hier festgehalten werden, daß nichtlineare Effekte in PMN-10PT in einem Temperaturbereich zwischen 200 K und 300 K sowohl bei der Grundfrequenz als auch bei höheren Harmonischen auftreten. Die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $c_{nl}$  zeigen wie die linearen Beiträge eine starke Frequenzdispersion und nehmen mit zunehmender Ordnung immer stärker ab.

## 4.2 Darstellung und Reproduzierbarkeit der Lochbrennergebnisse

Die beiden Möglichkeiten, die Lochbrennergebnisse darzustellen – als Differenz entlang der Polarisationsachse oder als Differenz entlang der Zeitachse – werden im folgenden Kapitel anhand deren Abhängigkeit von der Brennfrequenz dargestellt und im Vergleich miteinander diskutiert.

An dieser Stelle sei angemerkt, daß es für die Lochbrennuntersuchungen im Gegensatz zu den breitbandigen dielektrischen Messungen (Kap. 4.1.1) bzw. den Alterungsmessungen (Kap. 5) an PMN-10PT nicht so entscheidend war, vor jeder einzelnen Meßreihe die Probe bei 380 K auszuheilen. Testmessungen an einer über eine längere Zeit bei einer Temperatur von 275 K oder 295 K gealterten Probe zeigten bis auf die absolute Größe des Lochbrenneffektes, der um einige Prozent reduziert war, keine signifikanten Unterschiede zu einer frisch ausgeheilten Probe. Während den Untersuchungen, bei welchen die Größe des Lochbrenneffektes eine entscheidende Rolle spielte, wie z.B. bei der Analyse der Rückkehr ins Gleichgewicht, wurde aber stets darauf geachtet, daß die Experimente an einer frisch ausgeheilten Probe durchgeführt wurden.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten (d.h., um sicherzustellen, daß zwei aufeinanderfolgende Experimente identische Ergebnisse liefern), war auch, wie bereits in Kap. 2.3.1 geschildert, die Einhaltung einer ausreichend langen Wiederholzeit  $t_{rep}$  zwischen den zu einem Phasenzyklus gehörenden Telexperimenten erforderlich. Bei der tiefsten hier diskutierten Temperatur von 275 K war diese Wiederholzeit für die kleinsten betrachteten Brennfrequenzen nicht länger als 480 s und damit deutlich kürzer als die aus den Pulsexperimenten (Kap. 4.1.3) ermittelte Zeit, die für eine volle Reequilibrierung nach Anlegen einer Feldstufe benötigt wurde.

### 4.3 Variation der Brennfrequenz

In Kap. 2.4 wurde anhand der dort diskutierten Modelle bereits die Frequenzselektivität des nichtresonanten dielektrischen Lochbrennens gezeigt. Wie in Abb. 2.7 zu sehen ist, hängt dort die Größe der durch den Pumpprozess verursachten Modifikation  $\Delta P$  (bzw.  $\Delta\Phi$ ) von der Brennfrequenz  $\mathbf{n}_b$  ab. Lediglich diejenigen spektralen Subensembles können angeregt werden, deren intrinsische Relaxationszeiten in der Größenordnung  $1/\Omega_b = 1/(2\mathbf{p}\mathbf{n}_b)$  liegen.

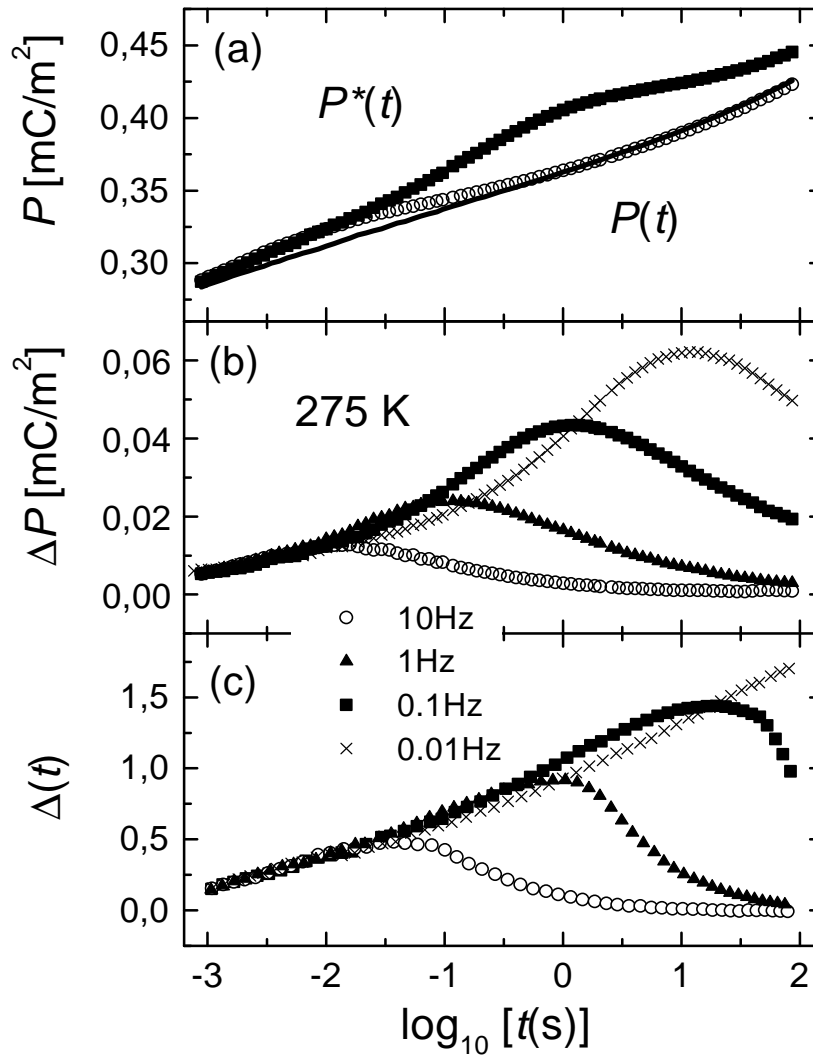


Abb. 4.7: (a) Polarisationsantwort auf eine elektrische Feldstufe nachdem mit einem Zyklus eines sinusförmigen Feldes der Amplitude 231 V/cm gepumpt wurde (Symbole) bzw. ohne vorherigen Pumpvorgang (Linie).

(b) Polarisationsmodifikationen  $\mathbf{D}P(t)$  für einen Frequenzbereich von 10 Hz – 10 mHz mit dem gleichen Pumpfeld wie unter (a).

(c) Differenzen entlang der Zeitachse  $\mathbf{D}(t) = \mathbf{D}\log_{10}(t)$  für dieselben Daten wie in (b).

Im folgenden werden die Ergebnisse der frequenzabhängigen Lochbrenn-Experimente an PMN-10PT diskutiert. Zunächst soll aber der Verlauf der Gleichgewichtsantwort  $P(t)$  (d.h. der zeitliche Verlauf der Polarisation nach Anlegen einer elektrischen Feldstufe zur Zeit  $t = 0$  ohne vorherigen Pumpvorgang) und der modifizierten Antwort  $P^*(t)$  (d.h. die Polarisationsantwort unmittelbar nach dem Pumpprozeß) untersucht werden. In Abb. 4.7(a) sind  $P(t)$  und  $P^*(t)$  für die Pumpfrequenzen  $n_b = 10$  Hz und  $n_b = 0,1$  Hz bei einer Temperatur von 275 K gezeigt. Die elektrische Feldstufe wurde in beiden Fällen zu  $E_{\text{probe}} = 23,1$  V/cm und die Pulssequenzen analog der Beschreibung in Kap. 2.3.1 gewählt. Die Gleichgewichtsantwort zeigt einen logarithmischen Anstieg in einem Zeitbereich zwischen 0,3 ms und 100 s. Ein solches Verhalten wird u.a. häufig in Spin-Gläsern gefunden [BiYo86] und deutet eine sehr breite Verteilung von Relaxationszeiten an. Vergleicht man die Zeitabhängigkeit der Polarisation  $P(t)$  mit den Ergebnissen der gepulsten Messungen (siehe Abb. 4.3), so zeigt sich auch dort für den Zeitbereich  $0,3 \text{ s} < t < 100 \text{ s}$  ein nahezu logarithmischer Zeitverlauf, vorausgesetzt die Pulsdauer  $t_p$  wurde ausreichend lange gewählt.

Die modifizierte Polarisation  $P^*(t)$  in Abb. 4.7(a) ergibt sich als Antwort auf eine elektrische Feldstufe nach Anlegen einer Periode eines sinusförmigen Feldes mit der Amplitude  $E_{\text{pump}} = 231$  V/cm. Der Pumpvorgang führt zu einer Modifikation des Relaxationszeitspektrums, die eine *frequenzselektive Beschleunigung* der Polarisationsantwort verursacht. Die Breite (FWHM) der dielektrischen Löcher beträgt für alle Frequenzen ca. 2,7 Dekaden. Dies übersteigt bei weitem die Breite der Löcher, die man in den beiden in Kap. 2.4 diskutierten Modellen erhält. Obwohl dort für beide Modelle eine sehr breite Verteilung von Relaxationszeiten gewählt wurde, konnten lediglich ca. 1,5 Dekaden breite Löcher erzeugt werden.

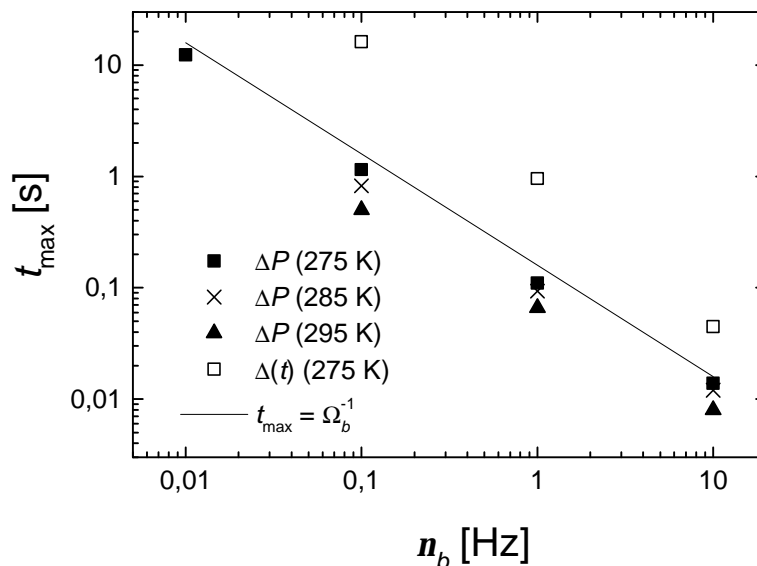


Abb. 4.8: Pumpfrequenzabhängigkeit der Zeiten  $t_{\max}$  für Polarisations- und Zeitdifferenz. Nur für die Polarisationsdifferenz gilt in guter Näherung die Relation  $\mathbf{W}_b t_{\max} = 1$  (durchgezogene Linie).

Wie in Kap. 2.3 bereits beschrieben, kann der Unterschied zwischen Gleichgewichts- und modifizierter Antwort auch als Differenz entlang der Zeitachse  $\Delta(t)$  dargestellt werden. Diese



Auswertung ist für die gleichen experimentellen Parameter, aus denen  $\Delta P$  ermittelt wurde, in Abb. 4.7(c) dargestellt. Durch die extreme Dehnung der Antwortfunktionen für PMN-10PT sind die maximalen Effekte  $\Delta_{\max}(t)$  viel stärker als z.B. für unterkühlte Flüssigkeiten [SCDB97]. Da die Zeitdifferenz  $\Delta(t)$  bei konstanter Polarisation  $P(t) = P^*(t^*)$  berechnet werden muß und bei PMN-10PT  $t$  und  $t^*$  bei gleicher Polarisation bis zu 1,5 Dekaden in der Zeit differieren können, ist die Wahl der richtigen Referenzzeitskala für  $\Delta(t)$  nicht unproblematisch. Je nachdem, ob man  $t$ ,  $t^*$  oder  $(t - t^*)/2$  wählt, erhält man qualitativ unterschiedliche Ergebnisse für  $\Delta(t)$ . Für die Auswertung in Abb. 4.7(c) und die Untersuchung der Rückkehr ins Gleichgewicht der dielektrischen Löcher (siehe Kap. 4.7) wurde  $t$  als Referenzzeitskala benutzt. Vergleicht man die beiden Darstellungen, so findet man unterschiedliche Formen für  $\Delta(t)$  und  $\Delta P(t)$ . Die Kurven für  $\Delta(t)$  sind etwas breiter als für  $\Delta P(t)$ .

In der  $\Delta P$ -Darstellung entsteht die größte Abweichung der Gleichgewichtsantwort  $P(t)$  von der modifizierten Antwort  $P^*(t)$ ,  $\Delta P_{\max} = \max|\Delta P(t)|$ , zu den Zeiten  $t_{\max}$ , die in guter Näherung den inversen Pumpfrequenzen  $\Omega_b^{-1}$  entsprechen.<sup>3</sup> In Abb. 4.7(b) und Abb. 4.8 ist zu erkennen, daß die Beziehung  $\Omega_b t_{\max} = 1$  für einen Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 mHz bei einer Temperatur von 275 K sehr gut erfüllt ist. Mit zunehmender Temperatur werden die  $t_{\max}$  bei den gleichen Brennfrequenzen kleiner und sind nur noch näherungsweise durch  $\Omega_b^{-1}$  gegeben. Die Maxima in  $\Delta P$  sind bei 285 K um ca. 0,9 Zeitdekaden, bei 295 K lediglich um ca. 0,85 Zeitdekaden voneinander getrennt (bei Änderung der Brennfrequenz um eine Dekade). Dies ist mit der Abnahme der Breite der Relaxationszeitenverteilung mit steigender Temperatur erklärbar. Die zeitliche Separation der mit verschiedenen  $\Omega_b$  erhaltenen Maxima in  $\Delta P$  belegt die Möglichkeit, in PMN-10PT frequenzselektiv einzelne spektrale Elemente, die unterschiedliche Relaxationszeiten besitzen, ansprechen zu können. Außerdem ist dies ein direkter experimenteller Beweis dafür, daß eine *heterogene* Verteilung relaxierender Subensembles vorliegt, die, angedeutet durch die starke Separation der  $\Delta P_{\max}$ , in dem untersuchten Frequenzbereich eine sehr flache Verteilung aufweisen. Ob die einzelnen Subensembles ein debyesisches Relaxationsverhalten zeigen, d.h. ob eine intrinsisch exponentielle Relaxation in der Zeitdomäne vorliegt oder eine Überlagerung bereits intrinsisch nichtexponentieller Elementarrelaxationen zu der beobachteten Frequenzselektivität führt, ist dadurch nicht notwendigerweise entschieden. Hierauf wird in Kap. 4.7.3 anhand der Beschreibung der experimentellen Daten anhand zweier unterschiedlicher intrinsischer Relaxationsszenarien noch einmal eingegangen.

Aus Abb. 4.7(c) und Abb. 4.8 ist zu erkennen, daß die Maxima  $\Delta_{\max}(t)$  im Gegensatz zu den  $\Delta P$ -Daten im Mittel sogar um ca. 1,25 Dekaden in der Zeit voneinander getrennt sind. Bei genauerer Betrachtung von Abb. 4.7(a) wird der Grund für diesen Sachverhalt ersichtlich: Die Polarisationsdifferenz ist wie oben beschrieben maximal für  $t_{\max} = \Omega_b^{-1}$ , und zwar für alle hier untersuchten Pumpfrequenzen. Greift man sich z.B. die durch die Pumpfrequenz von 10 Hz modifizierte Polarisation  $P^*(t_{\max})|_{10\text{Hz}}$  heraus, so setzt dieser Wert sich aus all denjenigen Polarisationsbeiträgen mit den Zeitskalen  $t \leq t_{\max}$  zusammen. Der gleiche Wert für die Polarisation der Gleichgewichtsantwort beinhaltet Beiträge mit Zeitskalen, die wesentlich größer als  $t_{\max}$  sind. Die gleiche Argumentation gilt für kleinere Frequenzen, also auch für  $P^*(t_{\max})|_{0,1\text{Hz}}$ . Da die Größe des maximalen Effektes  $\Delta_{\max}(t)$  nicht unabhängig von der Frequenz ist, ergibt sich somit bei der Wahl der Zeitskala der Gleichgewichtsantwort als Referenzzeit bei Ände-

<sup>3</sup> Die Zeiten  $t_{\max}$  sind hier und im folgenden definiert als  $t_{\max} = t(\Delta P = \Delta P_{\max}, t_w = 0)$  für die Polarisationsdifferenz und  $t_{\max} = t(\Delta(t) = \Delta(t)_{\max}, t_w = 0)$  für die Zeitdifferenz.

rung der Pumpfrequenz eine „zusätzliche“ Verschiebung zu längeren Zeitskalen, welche die Separation der Maxima  $\Delta_{\max}(t)$  um mehr als eine Dekade in der Zeit verursacht. Um  $\Delta(t)$  sorgfältiger auswerten zu können, wäre es vor allem notwendig, das Zeitfenster des experimentellen Aufbaus sowohl zu kürzeren als auch zu längeren Zeiten auszudehnen. Deshalb werden im weiteren die durch den Pumpvorgang erzielten spektralen Modifikationen bis auf wenige Ausnahmen als Polarisationsdifferenzen  $\Delta P(t)$  gezeigt.

Die Auswertung sowohl der Polarisationsdifferenz  $\Delta P(t)$  als auch der Zeitdifferenz  $\Delta(t)$  zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Größe des Lochbrenneffektes von der Pumpfrequenz. Mit abnehmender Frequenz werden die dielektrischen Löcher tiefer. Dies steht zunächst im Widerspruch zu der Beobachtung, daß bei der Temperatur von 275 K die Relation  $t_{\max} = \Omega_b^{-1}$  erfüllt ist. Letzteres ist, wie bereits erwähnt, ein Indiz für eine flache Verteilung. Die deutliche Änderung des Lochbrenneffektes innerhalb des recht schmalen Frequenzbereiches von 10 Hz bis 10 mHz spricht aber eher gegen eine flache Verteilung. Um diesen offensichtlichen Widerspruch weiter zu verfolgen, wurden entsprechende Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt.

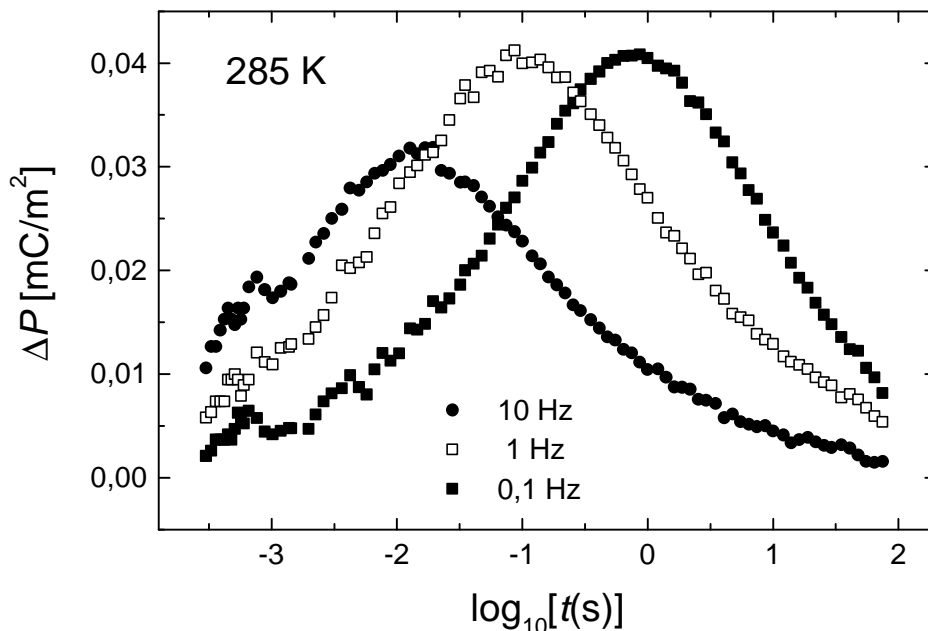


Abb. 4.9: Polarisationsdifferenz  $\Delta P(t)$  für drei verschiedene Frequenzen für  $T = 285$  K. Das Pumpfeld betrug 231 V/cm.

Abb. 4.9 zeigt die Polarisationsdifferenz  $\Delta P(t)$  bei einer Temperatur von 285 K für einen Frequenzbereich von 10 Hz bis 0,1 Hz. Während die Halbwertsbreite der dielektrischen Löcher verglichen mit der Temperatur von 275 K nur unwesentlich kleiner geworden ist, zeigen die relativen Lochtiefen bei den Anregungsfrequenzen von 1 Hz und 0,1 Hz deutliche Unterschiede. Bei der niedrigeren Temperatur von 275 K werden die Löcher mit abnehmender Frequenz kontinuierlich größer. Eine Erhöhung der Temperatur um nur 10 K führt dazu, daß die Lochtiefen für 1 Hz und 0,1 Hz etwa die gleiche Größe aufweisen. Auf die Änderung der Lochtiefen mit der Frequenz und der Temperatur wird in Kap. 4.5 noch einmal eingegangen.

### 4.3.1 Einfluß der Frequenz auf die Lochform

Um einen eventuellen Einfluß der Pumpfrequenz auf die Form der dielektrischen Löcher zu untersuchen, sind in Abb. 4.10 die Daten aus Abb. 4.7(b) und (c) normiert auf die Position von  $\Delta P(t_{\max})$  bzw.  $\Delta(t_{\max})$  aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß im Frequenzbereich zwischen 10 mHz und 1 Hz keine signifikante Änderung der Form von  $\Delta P(t)$  mit der Pumpfrequenz zu beobachten ist. Eine kleine Abweichung zeigt lediglich der mit einer Brennfrequenz von 10 Hz erhaltene Datensatz. Im Zeitbereich oberhalb des Maximums (d.h. für  $t > t_{\max}$ ) fällt die Modifikation  $\Delta P$  etwas schneller ab als im entsprechenden Zeitbereich bei den spektralen Löchern, die mit Frequenzen  $< 10$  Hz erzeugt wurden.

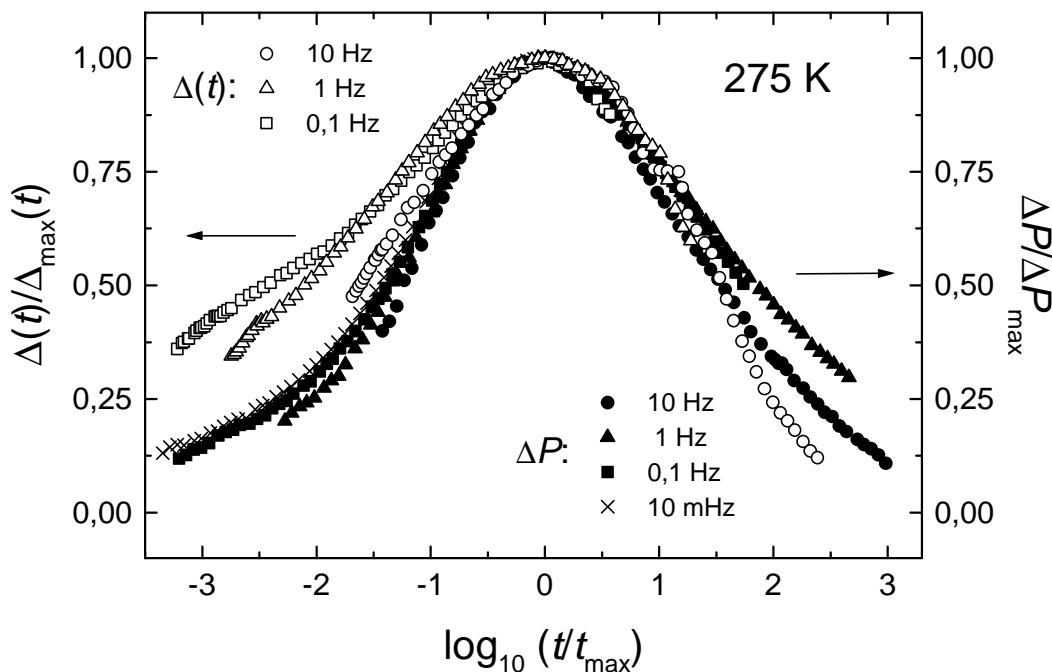


Abb. 4.10: Polarisationsdifferenz  $\Delta P(t)$  und Zeitdifferenz  $\Delta(t)$  normiert auf die jeweiligen Maxima  $\Delta P(t_{\max})$  und  $\Delta(t_{\max})$  für verschiedene Frequenzen.

In der  $\Delta(t)$  Auftragung hingegen zeigt sich eine Abweichung für Zeiten unterhalb des Maximums  $t < t_{\max}$ . Aus den oben erwähnten Gründen soll dieser Präsentation der Daten für PMN-10PT aber keine allzu große Aufmerksamkeit geschenkt werden. Sie bestätigt aber die Tendenz, daß bei Frequenzen  $> 1$  Hz die dielektrischen Löcher etwas schmaler zu werden scheinen.

### 4.3.2 Einfluß mehrerer Pumpzyklen

Alle in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse resultieren aus Experimenten, in denen mit nur *einem* Zyklus eines sinusförmigen Wechselfeldes angeregt wurde. Bei den Lochbrennmessungen an unterkühlten Flüssigkeiten [Schi97, SCDB97] zeigte sich, daß mit zunehmender Zykluszahl des anregenden Feldes die Löcher tiefer, d.h. der Lochbrenneffekt größer wurde. Abhängig von der Frequenz wurde dort mit bis zu 100 Zyklen gepumpt. Es konnte somit eine Aussage über die Zeitskala gemacht werden, mit der die spektralen Modifikationen in

den dort untersuchten unterkühlten Flüssigkeiten entstehen. Beim Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT führten Messungen mit mehreren Zyklen des Wechselfeldes zu unerwünschten Effekten in der spektralen Modifikation. Es wurde nämlich beobachtet, daß bereits nach wenigen Pumpzyklen die resultierenden spektralen Modifikationen breiter werden und die maximale Modifikation bei größeren Zeiten  $t_{\max}$  erreicht wird. Dies deutet daraufhin, daß starke nichtlineare Effekte<sup>4</sup> bei den verwendeten Pump- und Stufenfeldern zur Polarisationsantwort beitragen. Deshalb wurde von einer weiteren Analyse des Einflusses der Anzahl der Pumpzyklen auf die Form und die Größe der spektralen Modifikationen abgesehen.

#### 4.3.3 Simultane Anregung bei zwei Frequenzen

Zu Beginn dieses Kapitels wurde sowohl in der  $\Delta P$ - als auch der  $\Delta(t)$ -Darstellung die Frequenzselektivität des nichtresonanten dielektrischen Lochbrennens gezeigt. Das Relaxationszeitenspektrum konnte auf der Zeitskala, die der inversen Pumpfrequenz  $\Omega_b^{-1}$  entspricht, am stärksten modifiziert werden. Eine interessante Variante des Lochbrenn-Experimentes ergibt sich, wenn man versucht, das Relaxationszeitenspektrum nicht nur bei einer, sondern simultan bei mehreren Frequenzen zu modifizieren. Das Ergebnis eines solchen Experimentes zeigt Abb. 4.11. Das dazu verwendete Pumpfeld wurde durch Überlagerung von je einem Zyklus zweier sinusförmiger Signale gleicher Amplitude mit den Frequenzen  $\Omega_{b,1}$  und  $\Omega_{b,2}$  so generiert, daß die beiden Zyklen gleichzeitig endeten (siehe Einschub in Abb. 4.11). Eine andere Möglichkeit, bei zwei Frequenzen simultan anzuregen, bestünde darin, eine Periode des sinusförmigen Pumpfeldes bei der kleineren Frequenz  $\Omega_{b,1}$  mit der größeren Frequenz  $\Omega_{b,2}$  über die komplette Anregungsdauer zu modulieren. In einer weiteren Variante könnte man nacheinander zuerst bei  $\Omega_{b,1}$  und dann bei  $\Omega_{b,2}$  anregen.

Die Form des Pumpfeldes wurde deshalb so wie oben zuerst beschrieben gewählt, da zum einen die Wartezeiten zwischen Pump- und Meßvorgang für beide Anregungen identisch sein sollten (Auswirkung zunehmender Wartezeit, siehe Kap. 4.7) und zum anderen das Auftreten nichtlinearer Effekte in der Polarisationsantwort durch das Pumpen mit mehreren Zyklen bei der größeren Frequenz vermieden werden sollten. Abb. 4.11 zeigt das Ergebnis für zwei verschiedene Verhältnisse  $\Omega_{b,1}/\Omega_{b,2}$ . Es ist deutlich zu erkennen, daß für eine genügend große Frequenzseparation (mindestens drei Dekaden) tatsächlich zwei Maxima in der spektralen Modifikation auftreten, deren zeitliche Positionen  $t_{\max,1}$  und  $t_{\max,2}$  den inversen Pumpfrequenzen  $1/\Omega_{b,1}$  bzw.  $1/\Omega_{b,2}$  entsprechen. Bei Einstrahlung mit zwei Frequenzen, die lediglich um zwei Dekaden auseinander liegen (d.h.  $\Omega_{b,1}/\Omega_{b,2} = 10^2$ ), ist eine solch deutliche Trennung in der spektralen Modifikation noch nicht vorhanden. Die resultierende Modifikation in diesem Fall ist lediglich stark verbreitert.

---

<sup>4</sup> Mit starken nichtlinearen Effekten sind hier solche gemeint, die bei Anregung mit *einem* Sinuszyklus für diejenigen Pumpfelder auftreten, die größer als der durch Gl. (4.3) gegebene Bereich sind (siehe Kap. 4.4).

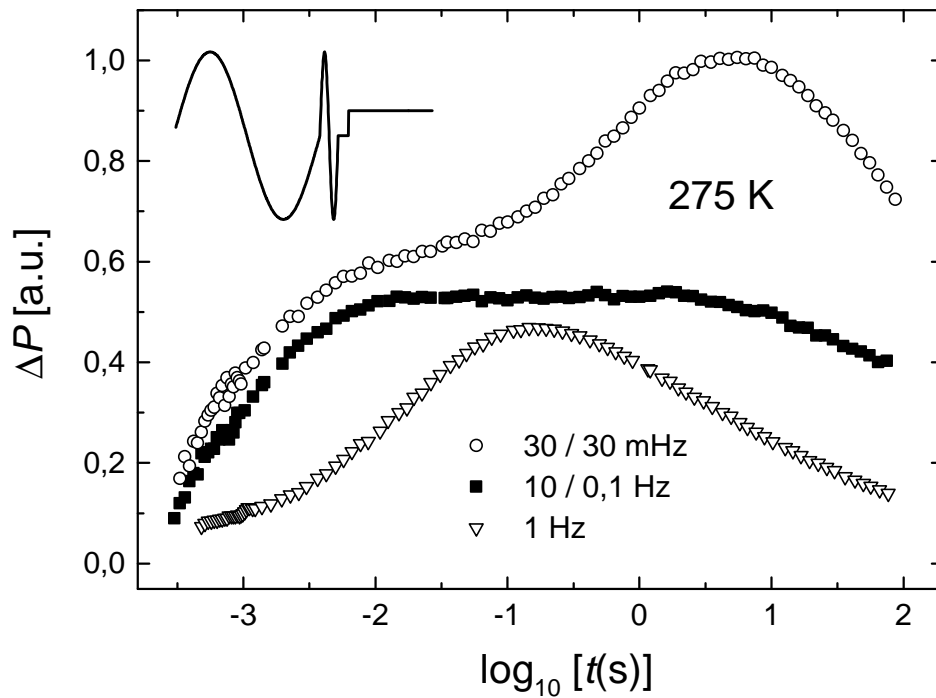


Abb. 4.11: Polarisationsmodifikation für eine Pumpfrequenz (unten), zwei um 2 Dekaden getrennte Pumpfrequenzen (Mitte) und zwei um 3 Dekaden getrennte Pumpfrequenzen (oben) bei  $T = 275$  K. Die Pumpsignale wurden so überlagert, daß die beiden Sinuszyklen gleichzeitig endeten (Einschub oben links).

#### 4.4 Einfluß der Größe von Pump- und Stufenfeld

Bei der Beschreibung der in Kap. 2.4 diskutierten Modelle für das dielektrische Lochbrennen ergab sich sowohl für das Ratengleichungsmodell als auch für die asymmetrische Doppelmulde eine quadratische Abhängigkeit der maximalen Polarisationsmodifikation  $\Delta P_{\max}$  von der Amplitude des Pumpfeldes  $E_{\text{pump}}$  sowie eine lineare Abhängigkeit von der Größe des Stufenfeldes  $E_{\text{probe}}$ . Voraussetzung dafür ist, daß man sich im Limes ausreichend kleiner Felder befindet, da andernfalls höhere Terme in Pump- und Stufenfeld beitragen (siehe Gln. (2.26) und (2.33)). Die Proportionalität in  $E_{\text{pump}}^2$  bedeutet eine lineare Änderung von  $\Delta P_{\max}$  mit der absorbierten elektrischen Feldenergie, die Linearität von  $\Delta P_{\max}$  in  $E_{\text{probe}}$  ist eine direkte Konsequenz daraus, daß man sich im Bereich der *linearen Antwort* befindet. In diesem Bereich ist der Verlauf der Antwortfunktion, vorausgesetzt man normiert sie auf die Größe des Stufenfeldes, unabhängig von der angelegten Feldstufe. Dies gilt dann auch für die Differenz zwischen  $P(t)$  und  $P^*(t)$ .

Um nichtlineare Effekte in den Antwortfunktionen zu unterdrücken und die experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten aus den Modellrechnungen vergleichen zu können, werden in den folgenden Kapiteln ausschließlich Resultate gezeigt, die der Bedingung

$$\Delta P_{\max} \propto E_{\text{pump}}^2 E_{\text{probe}} \quad (4.3)$$

genügen. In diesem Kapitel soll der durch Gl. (4.3) gegebene Feldbereich für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Temperatur- und Frequenzbereich bestimmt werden. Außerdem wird die Abhängigkeit der Lochform von der Größe des Pump- und Stufenfeldes untersucht.

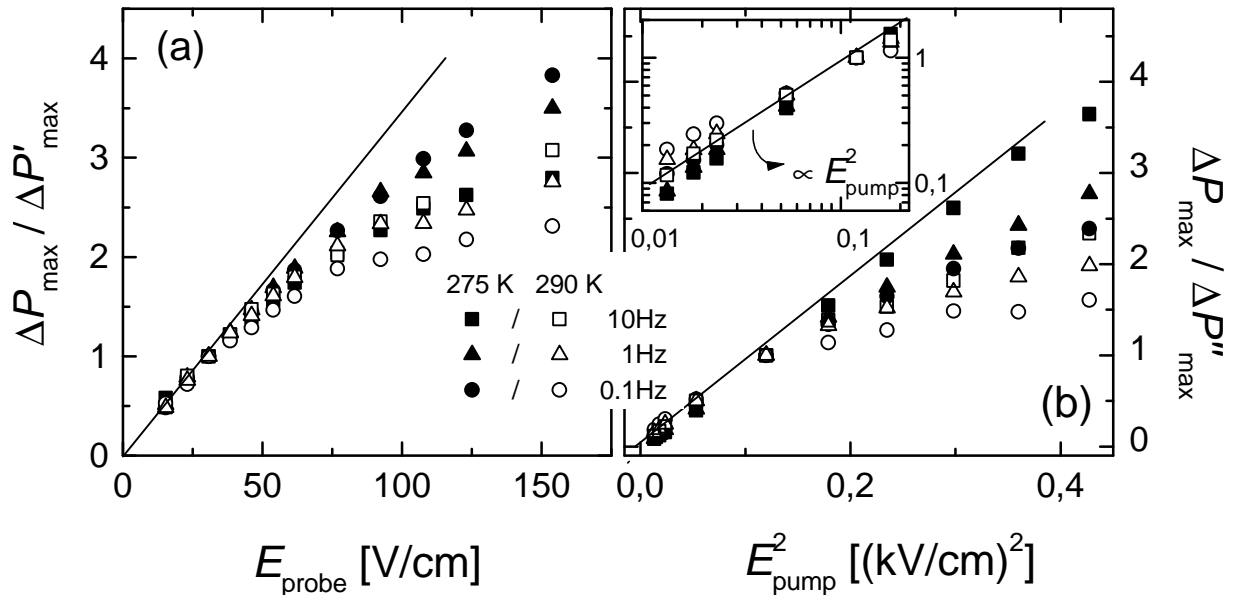


Abb. 4.12: Maximale Modifikation  $\Delta P_{\max}$  für die Pumpfrequenzen 10 Hz, 1 Hz und 0,1 Hz in Abhängigkeit vom Stufenfeld (a) und dem Quadrat des Pumpfeldes (b). Geschlossene Symbole entsprechen einer Temperatur von 275 K, offene Symbole 290 K. Die Lochtiefen sind in (a) normiert auf  $\Delta P_{\max} \epsilon = \Delta P_{\max} (E_{\text{probe}} = 30,8 \text{ V/cm})$  und in (b) auf  $\Delta P_{\max}^2 = \Delta P_{\max} (E_{\text{pump}} = 346 \text{ V/cm})$ . Der Einschub in (b) zeigt eine doppelt logarithmische Darstellung.

Abb. 4.12 zeigt den Verlauf von  $\Delta P_{\max}$  in Abhängigkeit von Stufenfeld  $E_{\text{probe}}$  (a) und dem Quadrat der Amplitude des Pumpfeldes  $E_{\text{pump}}^2$  (b) für 275 K und 290 K sowie einen Frequenzbereich von 10 Hz bis 0,1 Hz. Wie man sieht, hängt der Feldbereich, in dem die Bedingung (4.3) erfüllt ist, sowohl von der Temperatur als auch von der Frequenz ab. Der lineare Bereich in  $E_{\text{pump}}^2$  und in  $E_{\text{probe}}$  wird mit steigender Temperatur und abfallender Pumpfrequenz kleiner. Für Feldstärken oberhalb dieses Bereiches steigt  $\Delta P_{\max}$  schwächer als durch Gl. (4.3) gegeben an. Die Proportionalität in  $E_{\text{probe}}$ , welche den Bereich der linearen Antwort kennzeichnet, geht dadurch verloren, daß zur Polarisation nicht nur die lineare Suszeptibilität  $c_{\text{lin}}$  nach Gl. (2.2), sondern auch nichtlineare Suszeptibilitäten einen Beitrag liefern, deren nächst höherer Beitrag  $c_3$  den linearen Polarisationsbeitrag in einem System mit kubischer Symmetrie erniedrigt. Die Abweichung von der Proportionalität in  $E_{\text{pump}}^2$  ist weniger trivial. Alleine die immer stärker werdenden nichtlinearen Effekte (siehe Kap. 4.1.3) in PMN-10PT können dafür nicht verantwortlich sein, da durch den in Kap. 2.3.1 beschriebenen Phasenzklus gerade die ungeraden Beiträge zur Polarisation ( $c_1 E, c_3 E^2, \dots$ ), die unmittelbar während des Pumpvorganges entstehen, eliminiert werden.

Alle in den Kapiteln 4.3 bzw. 4.5 bis 4.7 gezeigten Experimente wurden deshalb mit Pumpfeldern von maximal 385 V/cm und Stufenfeldern von maximal 38,5 V/cm durchgeführt. Für diesen Feldbereich ist Gl. (4.3) im betrachteten Temperatur- und Frequenzbereich in sehr guter Näherung erfüllt.

#### 4.4.1 Zeitliche Verschiebung im nichtlinearen Bereich

Bei größeren Pump- und Stufenfeldern beobachtet man nicht nur die Verletzung von Bedingung (4.3), sondern außerdem eine zeitliche Verschiebung der Position  $t_{\max}$  der maximalen Modifikation  $\Delta P_{\max}$ . In Abb. 4.13 erkennt man, daß mit zunehmender Pumpfeldamplitude  $t_{\max}$  größer und bei hinreichend großen Stufenfeldern  $t_{\max}$  kleiner wird. Während bis zu einem Stufenfeld von ca. 75 V/cm  $t_{\max}$  völlig unabhängig von der Größe dieses Feldes ist, zeigt  $t_{\max}$  bereits für relativ kleine Pumpfelder eine Abhängigkeit vom Pumpfeld. Die Änderung von  $t_{\max}$  ist innerhalb des *quasilinearen* Bereiches (4.3) allerdings nicht sehr stark ( $< 30\%$ ). Dennoch deutet dieser monotone Verlauf von  $t_{\max}$  mit dem Pumpfeld eine starke Sensibilität der Lochposition auf die Größe des Pumpfeldes an, während die Größe des Stufenfeldes, sofern man sich im linearen Bereich befindet, unerheblich ist. Die Abhängigkeit der Zeit  $t_{\max}$  von der Pumpfeldamplitude zeigt, daß es ebenso wichtig ist, die Abhängigkeit der Lochform von der Größe des Pumpfeldes zu untersuchen. Dies wird im folgenden Abschnitt durchgeführt.

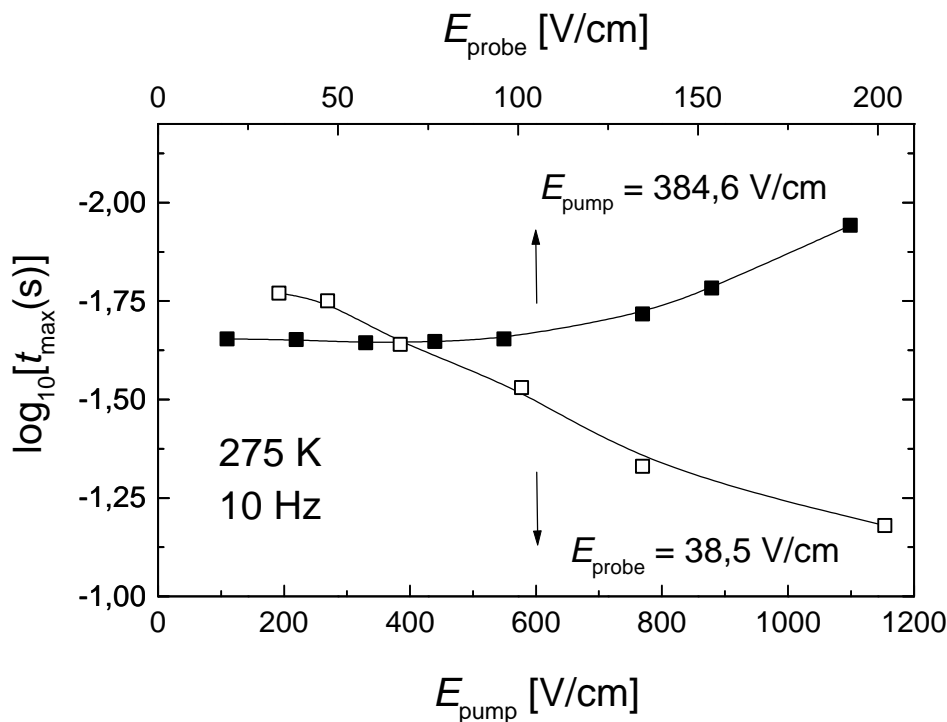


Abb. 4.13: Abhängigkeit der Lochposition  $t_{\max}$  vom Stufenfeld (volle Symbole) und von der Pumpfeldamplitude (offene Symbole) bei einer Temperatur von 275 K und einer Pumpfrequenz von 10 Hz.

Da im folgenden ausschließlich Ergebnisse in dem durch Gl. (4.3) gegebenen Bereich für Pump- und Stufenfelder diskutiert werden, soll das Verhalten bei großen Stufenfeldern nicht weiter untersucht werden. Hierzu sei lediglich noch angemerkt, daß ab einem gewissen Wert

für das Stufenfeld (hier ca. 75 V/cm) die Polarisationsantwort  $P(t)$  gegenüber derjenigen bei kleinen Stufenfeldern offensichtlich beschleunigt wird, da die maximale Änderung der Polarisation  $\Delta P_{\max}$  bereits bei kleineren Zeiten erreicht wird.

#### 4.4.2 Änderung der Lochform mit dem Pumpfeld

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, erhält man mit größer werdendem Pumpfeld bereits für den durch Gl. (4.3) gegebenen Feldbereich eine Abhängigkeit des zeitlichen Maximums  $t_{\max}$  der maximalen Modifikation  $\Delta P_{\max}$  von der Feldstärke  $E_{\text{pump}}$ . Deshalb soll im folgenden untersucht werden, ob und wie sich die Form der dielektrischen Löcher mit dem Pumpfeld ändert. In Abb. 4.14 ist zu diesem Zweck die normierte Modifikation  $\Delta P_{\text{norm}}(t) = \Delta P(t/t_{\max}) / \Delta P_{\max}$  aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit steigendem Pumpfeld eine asymmetrische Verbreiterung der Löcher auftritt. Auf der Hochfrequenzseite, d.h. für  $t < t_{\max}$ , ist der Verlauf von  $\Delta P_{\text{norm}}(t)$  unabhängig von  $E_{\text{pump}}$ , während auf der Niederfrequenzseite für  $t > t_{\max}$  eine deutliche Feldabhängigkeit zu beobachten ist.

Zusammen mit der im vorigen Abschnitt gemachten Beobachtung der Abhängigkeit von  $t_{\max}$  von der Größe des Pumpfeldes läßt dies den Schluß zu, daß mit zunehmendem Pumpfeld verstärkt *langsame spektrale Bereiche* die dipolare Dynamik in PMN-10PT bestimmen. Bei der Diskussion der Wartezeitexperimente und deren Interpretation (Kap. 4.7 und 7.1) wird darauf noch einmal ausführlich eingegangen.

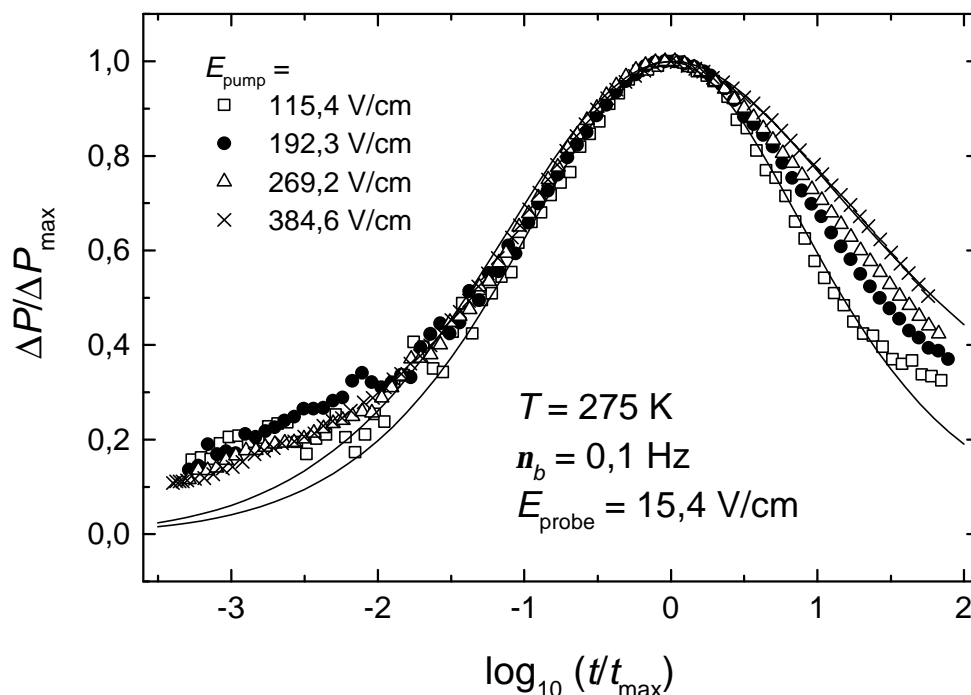


Abb. 4.14: Polarisationsmodifikation  $\Delta P_{\max}$  für verschiedene Pumpfeldamplituden bei einer Pumpfrequenz von 0,1 Hz.  $\Delta P$  ist jeweils normiert auf die Position des Maximums.



## 4.5 Temperaturabhängigkeit der spektralen Löcher

Die aus Abb. 4.7(b) und Abb. 4.9 ableitbare Beobachtung, daß die Lochtiefen mit abnehmender Pumpfrequenz größer werden, ist, wie bereits erwähnt, zunächst nicht aus einfachen Argumenten ersichtlich. Um dieses Phänomen weiter zu untersuchen, wurden entsprechende Experimente für einen Temperaturbereich von 270 K bis 300 K durchgeführt. Abb. 4.15 zeigt die maximale spektrale Modifikation  $\Delta P_{\max}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für drei unterschiedliche Frequenzen. Wie man sieht, ist der Lochbrenneffekt für 300 K sehr klein und seine Stärke hängt nicht von der Pumpfrequenz ab. Mit abnehmender Temperatur steigt  $\Delta P_{\max}$  an und zeigt frequenzabhängige Maxima. Unterhalb 270 K werden die Zeitskalen der Dipolreorientierung so lange, so daß Wiederholzeiten  $t_{\text{rep}}$  zwischen den einzelnen Telexperimenten eines Phasenzyklus von 600 s und länger nötig würden. Daher wurde auf Messungen bei tieferen Temperaturen verzichtet. Ähnlich wie der Verlauf der komplexen dielektrischen Konstante wird der Peak in  $\Delta P_{\max}$  mit abnehmender Frequenz bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Eine genauere Analyse zeigt aber, daß die Frequenzdispersion in  $\Delta P_{\max}$  weder dem Verlauf des Real- oder Imaginärteils der dielektrischen Konstante noch dem des Verlustfaktors  $\tan \delta$  (vgl. Abb. 4.1) folgt.

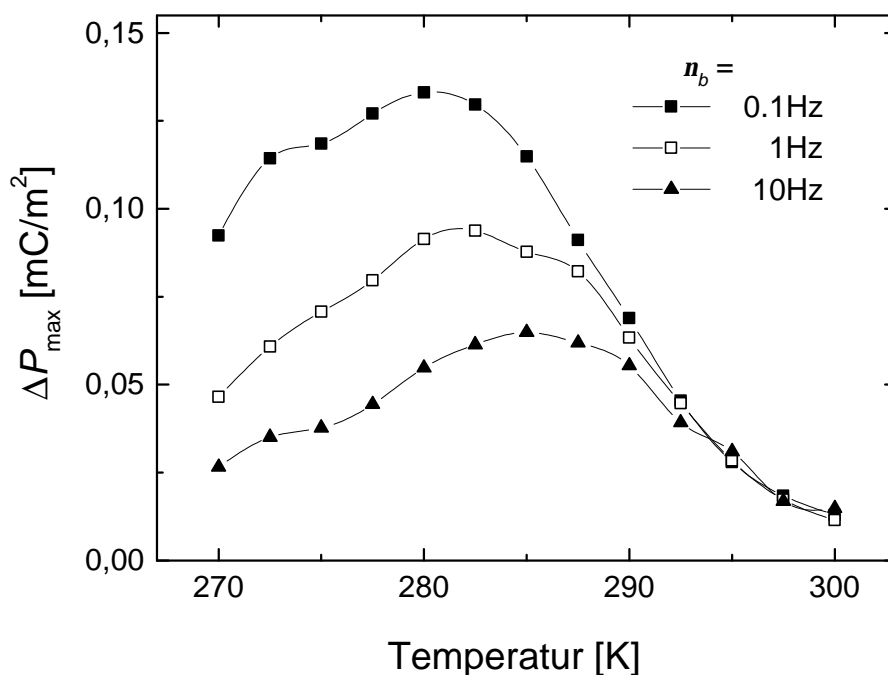


Abb. 4.15: Verlauf der maximalen Polarisationsmodifikation  $\Delta P_{\max}$  mit der Temperatur für die Frequenzen 10 Hz, 1 Hz und 0,1 Hz.

Obwohl im betrachteten Temperatur- und Feldbereich die maximale Modifikation  $\Delta P_{\max}$  proportional zu  $E_{\text{pump}}^2$  verläuft – was auf eine Temperaturabhängigkeit von  $\Delta P_{\max}$  analog der des dielektrischen Verlustes schließen ließe – müssen daher andere Einflüsse zur Erklärung in Betracht gezogen werden. Im Modell phänomenologischer Ratengleichungen beeinflusst z.B. die spezifische Wärme, die bei vielen Substanzen frequenzabhängig ist, den Verlauf von

$\Delta P_{\max}$ . Eine Korrelation der Stärke des Lochbrenneffektes mit dem Verlauf der nichtlinearen dielektrischen Suszeptibilität wird im nächsten Kapitel diskutiert.

## 4.6 Vergleich des Lochbrenneffektes mit der nichtlinearen Suszeptibilität

In Kap. 4.5 wurde bereits angedeutet, daß der Temperaturverlauf der maximalen Modifikation  $\Delta P_{\max}$  dem der dielektrischen Konstante (d.h. der linearen dielektrischen Suszeptibilität) zwar sehr ähnlich ist, aber sowohl deren Real- als auch Imaginärteil deutliche Unterschiede zu  $\Delta P_{\max}$  im betrachteten Temperaturintervall zeigen (vgl. auch Abb. 4.16). Im folgenden soll daher untersucht werden, inwieweit nichtlineare Beiträge zur dielektrischen Suszeptibilität die Polarisations-effekte beim dielektrischen Lochbrennen beeinflussen.

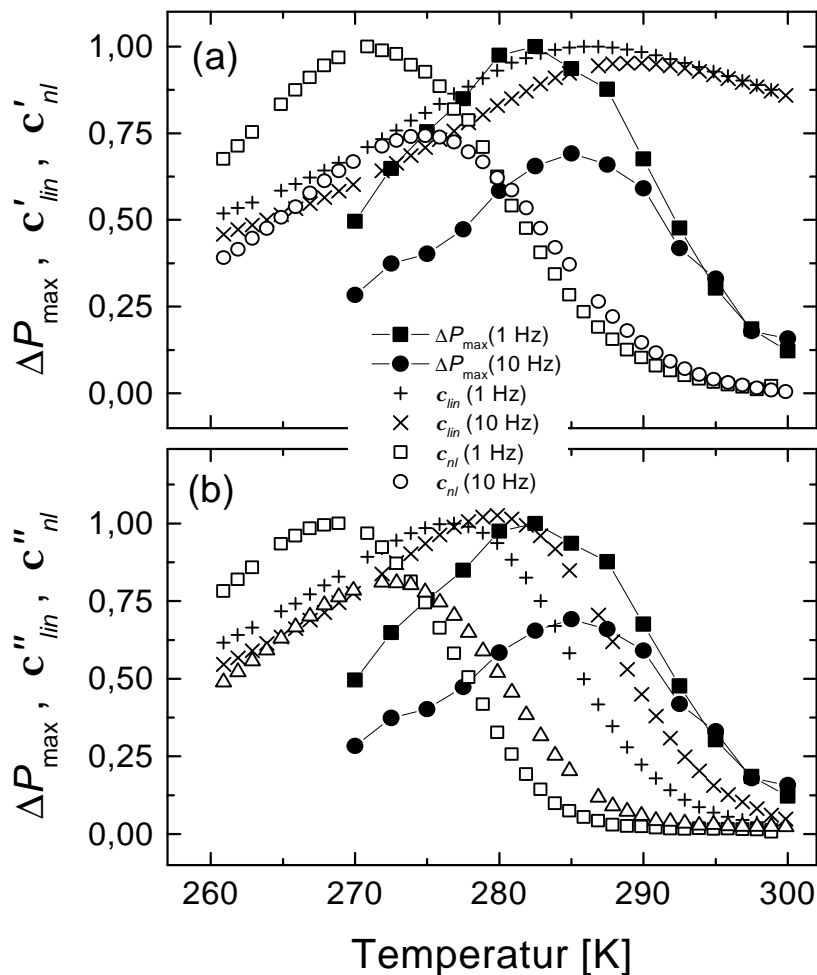


Abb. 4.16: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der maximalen Polarisation  $\Delta P_{\max}$  mit dem Realteilen (a) und den Imaginärteilen (b) der linearen Suszeptibilität  $c_{lin}$  und der nichtlinearen Suszeptibilität  $c_{nl}$  bei der Grundfrequenz  $\mathbf{n} = \mathbf{w}/2\mathbf{p}$ .

Vergleicht man den Verlauf von  $\Delta P_{\max}$  in Abb. 4.15 mit der Temperaturabhängigkeit der nichtlinearen dielektrischen Suszeptibilität in Abb. 4.5, so zeigt sich, daß nichtlineare Effekte während des Pumpprozesses bei der Grundfrequenz  $\omega$  im Temperaturintervall zwischen 200 K und 300 K auftreten. Oberhalb von 300 K verschwindet sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der nichtlinearen Suszeptibilität  $c_{nl}(\omega)$ . In diesem Bereich läßt sich auch durch das Lochbrennen keine Polarisationsmodifikation erzielen. In Abb. 4.16 sind die linearen und nichtlinearen Beiträge zur Suszeptibilität im Vergleich zu  $\Delta P_{\max}$  aufgetragen.  $\Delta P_{\max}$  zeigt eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit wie der nichtlineare Beitrag des Realteils  $c'_{nl}(\omega)$  sowie des Imaginärteils  $c''_{nl}(\omega)$  der Suszeptibilität bei der Grundfrequenz  $\omega$ . Die Maxima der nichtlinearen Suszeptibilitäten liegen allerdings um ca. 10 K tiefer als diejenigen der maximalen Polarisationsmodifikation  $\Delta P_{\max}$ .

Auch die Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität bei der 3. und 5. Harmonischen  $c_{nl}(3\omega)$  und  $c_{nl}(5\omega)$  verschwinden für Temperaturen oberhalb 300 K.  $c''_{nl}$  zeigt bei der 3. und 5. Harmonischen im Gegensatz zu  $c'_{nl}$  ebenso einen der maximalen Polarisationsmodifikation  $\Delta P_{\max}$  sehr ähnlichen Verlauf. Dies deutet darauf hin, daß nichtlineare Phänomene den Lochbrenneffekt überhaupt erst ermöglichen. Einzig die Lage der Maxima von  $c_{nl}(\omega)$  und  $c_{nl}(3\omega)$  ca. 10 K unterhalb derer für  $\Delta P_{\max}$  sprechen gegen diese Interpretation. Berücksichtigt man jedoch zusätzlich die linearen Beiträge zur Suszeptibilität, so läßt sich diese Diskrepanz zumindest qualitativ nachvollziehen. Die Abb. 4.16(a) und 4.16(b) zeigen, daß die Maxima der linearen Suszeptibilität um ca. 15 K (Realteil  $c'_{lin}(\omega)$ ) bzw. 8 K (Imaginärteil  $c''_{lin}(\omega)$ ) zu höheren Temperaturen verschoben sind als die Maxima der nichtlinearen Suszeptibilitäten  $c'_{nl}(k\omega)$  und  $c''_{nl}(k\omega)$  (mit  $k = 1,2,3$ ).

In Kap. 4.4 wurde gezeigt, daß der maximale Lochbrenneffekt bei ausreichend kleinen Pump- und Stufenfeldern proportional zur Pumpfeldamplitude bzw. proportional zum Stufenfeld verläuft. In einem gewissen Sinne zeigt damit  $\Delta P$  eine kubische Abhängigkeit vom angelegten Feld (siehe Gl. (4.3)), da das Lochbrennsignal nur durch die zeitliche Abfolge von Pump- und Stufenfeld erzeugt werden kann. Da für den betrachteten Feldbereich die Proportionalität  $\Delta P_{\max} \propto E_{\text{pump}}^2$  in guter Näherung erfüllt ist, läßt sich daraus schließen, daß für Pumpfeldamplituden  $< 385$  V/cm der nichtlineare Beitrag  $c_3$  über  $c_5$  dominieren sollte, was allein aus der Auswertung der nichtlinearen Suszeptibilitäten nicht unmittelbar hervorgeht (siehe Fußnote 2 in Kap. 4.1.3). Bei höheren Pumpfeldern hingegen bekommt  $c_5$  ein stärkeres Gewicht, was dazu führt, daß die quadratische Abhängigkeit von  $\Delta P_{\max}$  mit dem Pumpfeld verloren geht.

Die Rechnungen in Kap. 2.4 für die asymmetrische Doppelmulde haben gezeigt, daß bei ausreichend kleinen Feldern, d.h. bei Beschränkung auf lineare Beiträge im Stufenfeld  $E_{\text{probe}}$  und quadratische Beiträge im Pumpfeld  $E_{\text{pump}}$ , die Polarisationsmodifikation einerseits proportional zur statischen nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $c_{3,st}$  ist. Andererseits gehen die linearen dynamische Suszeptibilitäten  $c''_{lin}(\omega)$  und  $c''_{lin}(2\omega)$  in die Berechnung von  $\Delta P$  ein (siehe Gl. 2.26). Selbst in diesem einfachen Modell spielt also eine Kombination aus linearen und nichtlinearen Effekten eine entscheidende Rolle für das dielektrische Lochbrennen.

## 4.7 Wartezeitexperimente

Sämtliche in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Ergebnisse resultieren aus Messungen mit einer sehr kurzen Wartezeit  $t_w = 1$  ms zwischen dem Pumpprozess und dem Anlegen der Feldstufe (siehe Kap. 2.3). Sehr interessant ist aber gerade in ungeordneten Materialien wie dem Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT die Ermittlung der Zeitskala, auf der das System wieder seinen Gleichgewichtszustand<sup>5</sup> erreicht.

Vergrößert man die Wartezeit  $t_w$  zwischen Pumpprozess und Anlegen der Feldstufe, so wird es möglich, die *Rückkehr* der spektralen Modifikation ins Gleichgewicht zu analysieren (im folgenden auch als *Reequilibration* oder *Recovery* bezeichnet). Um die zeitliche Entwicklung von  $\Delta P(t)$  und  $\Delta(t)$  in PMN-10PT zu untersuchen, wurde die Wartezeit  $t_w$  von 1 ms bis zu 100 s variiert.<sup>6</sup> Die Untersuchung der Reequilibration erfolgte für einen Frequenzbereich von 10 Hz bis 0,1 Hz, einen Temperaturbereich von 275 K bis 295 K sowie für unterschiedliche Pumpfelder, die innerhalb des durch Gl. (4.3) gegebenen quasilinearen Bereiches liegen.

### 4.7.1 Recovery bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen

In Abb. 4.17 ist der Verlauf von  $\Delta P(t)$  (a) sowie  $\Delta(t)$  (b) mit zunehmender Wartezeit  $t_w$  für eine Pumpfrequenz von 10 Hz bei 275 K dargestellt. Beide Abbildungen zeigen qualitativ die gleichen Aspekte. Die Maxima der spektralen Modifikation sowohl der Polarisation  $\Delta P_{\max}$  als auch der Zeit  $\Delta_{\max}(t)$  werden mit zunehmender Wartezeit kleiner und verschwinden nach ca. 30 s völlig. Außerdem erfolgt eine Verschiebung von  $\Delta P_{\max}$  und  $\Delta_{\max}(t)$  zu längeren Zeiten. Dieser Effekt ist wesentlich stärker in der  $\Delta P$ -Darstellung ausgeprägt und dadurch begründet, daß unterschiedlich schnelle Subensembles zur Polarisationsantwort beitragen und mit zunehmender Wartezeit die langsamen Beiträge überwiegen. Trägt man, wie in Abb. 4.18 zu sehen, die maximale Modifikation  $\Delta P_{\max}$  für verschiedene Frequenzen gegen  $t_w$  auf, so erkennt man deutlich eine Abhängigkeit der Zeitskala der Reequilibration der Modifikation  $\Delta P$  von der Pumpfrequenz. Schnellere Subensembles finden somit schneller wieder zurück in ihren Gleichgewichtszustand als langsame. Um die Rückkehr der Löcher genauer zu untersuchen, wurden die Daten mit einer gedehnten Exponentialfunktion

$$\Delta P_{\max}(t_w) = \Delta P_{\max}(0) \exp[-(t_w / \mathbf{t}_{\text{req}})^b] \quad (4.4)$$

angepaßt. Dabei bezeichnet  $\mathbf{t}_{\text{req}}$  die Zeitskala der Rückkehr und  $\mathbf{b}$  den Dehnungsexponent (siehe Kap. 2.2). Der Wert von  $\mathbf{b}$  für die Reequilibration beträgt für den gesamten untersuchten Frequenz- und Temperaturbereich  $0,36 \pm 0,03$ .

Eine genauere Analyse zeigt, daß eine Änderung der Pumpfrequenz um eine Dekade eine Verschiebung der Zeitskala der Rückkehr um ebenfalls eine Dekade in der Zeit verursacht. Dieses Verhalten ist analog der Abhängigkeit der Lochposition  $t_{\max}$  von der Pumpfrequenz (vgl. Kap. 4.3). Trägt man die auf den jeweiligen Anfangswert normierten Lochtiefen für ver-

<sup>5</sup> Mit Gleichgewicht ist hier gemeint, daß die Polarisationsantwort  $P(t)$  wieder denselben Verlauf wie die ursprünglichen Gleichgewichtsantwort vor dem Pumpprozess zeigt. In Kap. 5 wird gezeigt, daß das thermische Gleichgewicht nur nach sehr langen Equilibrierungszeiten bei der entsprechenden Temperatur erreicht wird.

<sup>6</sup> Der Schwerpunkt soll dabei weiterhin auf der Untersuchung von  $\Delta P(t)$  liegen.

schiedene Pumpfrequenzen gegen die mit der Pumpfrequenz  $\Omega_b = 2\pi n_b$  skalierten Wartezeit  $\Omega_b t_w$  auf, so überlagern sich die Recovery-Daten nahezu perfekt. In Abb. 4.19(a) ist eine solche Auftragung bei 2 verschiedenen Temperaturen gezeigt. Man sieht deutlich, daß die Reequilibrierung bei der höheren Temperatur von 290 K schneller verläuft als bei 275 K.

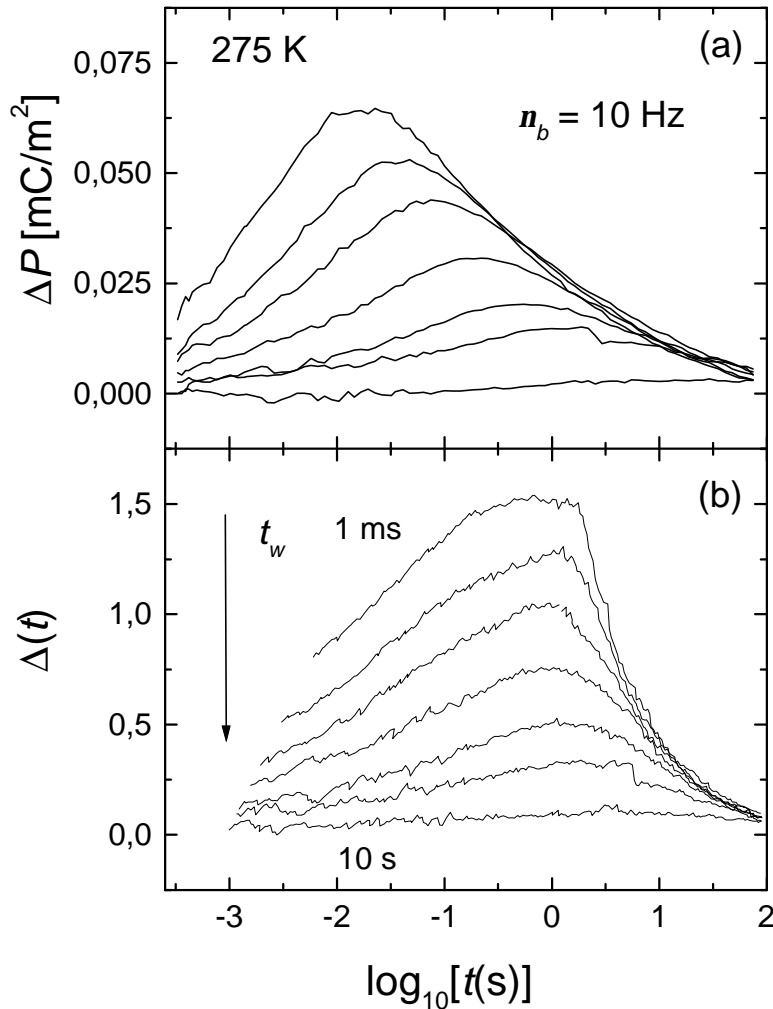


Abb. 4.17: Polarisationsmodifikationen  $\Delta P(t)$  und Zeitdifferenzen  $\Delta(t)$  für zunehmende Wartezeiten  $t_w / s = 0,001; 0,003; 0,01; 0,03; 0,1; 0,3; 1; 10$ . Die Pumpfrequenz betrug 10 Hz und die Temperatur 275 K.

Ein Fit der Daten mittels Gl. (4.4) ergibt eine mittlere Lebenszeit  $\langle t_{\text{req}} \rangle = \mathbf{b}^{-1} \Gamma(\mathbf{b}^{-1}) t_{\text{req}}$  der spektralen Modifikation, die für  $T = 275 \text{ K}$  ungefähr 40 mal länger als die durch den Pumpvorgang induzierten intrinsischen Zeitskala  $t_{\Omega} = \Omega_b^{-1} \cong t_{\text{max}}$  bei der jeweiligen Pumpfrequenz  $\Omega_b$  ist. Dies steht im Gegensatz zu der einfachsten Vorstellung eines heterogenen Szenarios, in dem jedes spektrale Subensemble eine charakteristische Relaxationszeit aufweist und die Zeitskala auf der die Anregung durch den Pumpvorgang erfolgt auch die Rückkehr ins Gleichgewicht bestimmt. Dies ist z.B. im Modell der asymmetrischen Doppelmulde der Fall, während das Modell phänomenologischer Ratengleichungen bei einer ausreichend breiten Verteilung von Relaxationszeiten eine leichte Verlängerung der Recovery-Zeitskala gegenüber der intrinsischen Zeitskala der Anregung gezeigt hat (siehe Kap. 2.4).

Eine andere Möglichkeit, die Wartezeitexperimente zu analysieren, besteht darin, nicht den Verlauf der maximalen Modifikation  $\Delta P_{\max}(t_w)$  auszuwerten, sondern den Wert der Polarisierung an einem festen Zeitpunkt  $t$  mit zunehmender Wartezeit  $t_w$  zu verfolgen.<sup>7</sup> Deshalb ist in Abb. 4.19(b) die Polarisierung zum Zeitpunkt der inversen Pumpfrequenz  $\Omega_b^{-1}$ , also auf der intrinsischen Zeitskala, gegen die mit  $\Omega_b$  skalierte Wartezeit aufgetragen. Die Modifikation  $\Delta P(t = \Omega_b^{-1}, t_w) = \Delta P_{1/\Omega}(t_w)$  zeigt eine schnellere Rückkehr ins Gleichgewicht, aber es verbleibt dennoch eine Verlängerung gegenüber der intrinsischen Relaxationszeit  $t_\Omega$ . Diese Zeitskala wird im folgenden als  $t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega})$  bezeichnet, die Recoveryzeit der maximalen Polarisationsmodifikation als  $t_{\text{req}}(\Delta P_{\max})$ . Paßt man die Reequilibrierungsdaten erneut mit einer Kohlrauschfunktion nach Gl. (4.4) an, so erhält man bei 275 K ein Verhältnis  $\langle t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega}) \rangle / t_\Omega$  von ungefähr 10. Der Wert des Streckungsparameters  $b$  (s.o.) ist mit  $0,42 \pm 0,03$  etwas größer als bei der Auswertung von  $\Delta P_{\max}(t_w)$ . Auch bei dieser Art der Auftragung der Recovery-Daten ist eine Skalierung mit der Pumpfrequenz  $\Omega_b$  möglich.

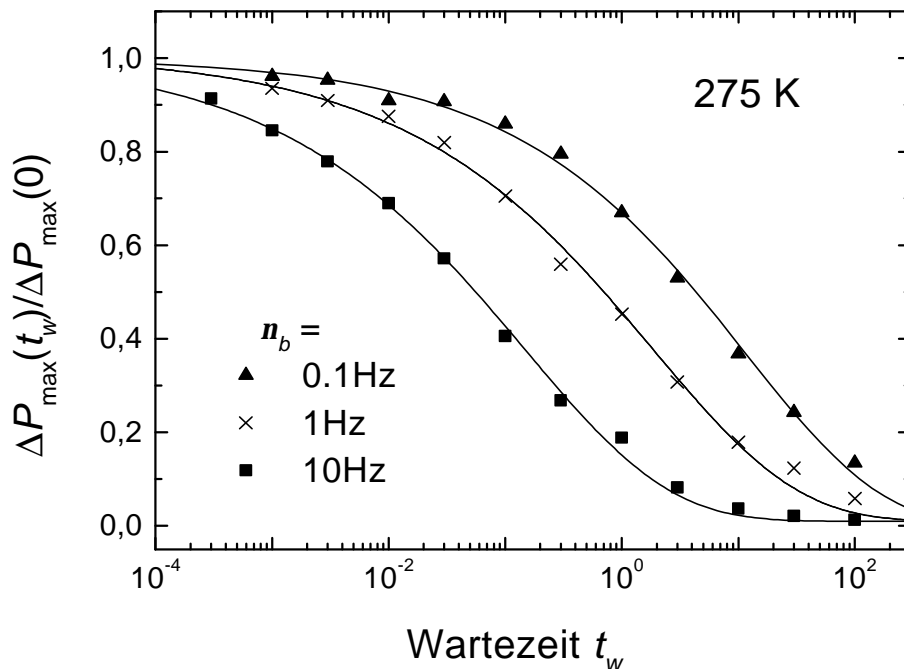


Abb. 4.18: Normierte Recoverydaten  $\Delta P_{\max}$  für die Pumpfrequenzen 10 Hz, 1 Hz und 0,1 Hz. Die Linien repräsentieren Fits mit einer Kohlrauschfunktion  $\exp[-(t/t)^{0,36}]$ .

Die Temperaturverläufe der mittleren Zeitkonstanten  $t_{\text{req}}(\Delta P_{\max})$  und  $t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega})$  der Reequilibrierung sind zusammengefaßt in Abb. 4.20 dargestellt. Im betrachteten Temperaturbereich wird die Rückkehr ins Gleichgewicht mit steigender Temperatur schneller. Ob die Zeitskalen der Rückkehr für  $\Delta P_{\max}$  oder  $\Delta P_{1/\Omega}$  oberhalb des in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereiches gegen die intrinsische Zeitskala  $t_\Omega$  konvergieren, ist mit dem momentanen experimentellen Aufbau nicht zu entscheiden, da oberhalb von 295 K die Lochbrenneffekte sehr klein werden. Es fällt auf, daß für Temperaturen unterhalb von 280 K die Zeitskala der Rückkehr nicht mehr langsamer wird, sondern eine Sättigung erreicht. Der Beginn dieser Sättigung

<sup>7</sup> An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß  $t$  die Zeitvariable der Antwortfunktion  $P(t)$  bzw. der modifizierten Antwortfunktion  $P^*(t)$  bezeichnet, während  $t_w$  die Dauer zwischen Pump- und Meßvorgang angibt.

stimmt exakt mit der Temperatur überein, bei der der dielektrische Verlust  $\epsilon''$  der entsprechenden Frequenz maximal wird. Dies bestätigt, daß auf der entsprechenden Zeitskala beim Erreichen des Maximums in  $\epsilon''$  tatsächlich eine Art „Einfrierprozeß“ derjenigen Freiheitsgrade zu beobachten ist, die sowohl zur dielektrischen Suszeptibilität als auch zur Polarisationsmodifikation beim Lochbrennen beitragen.

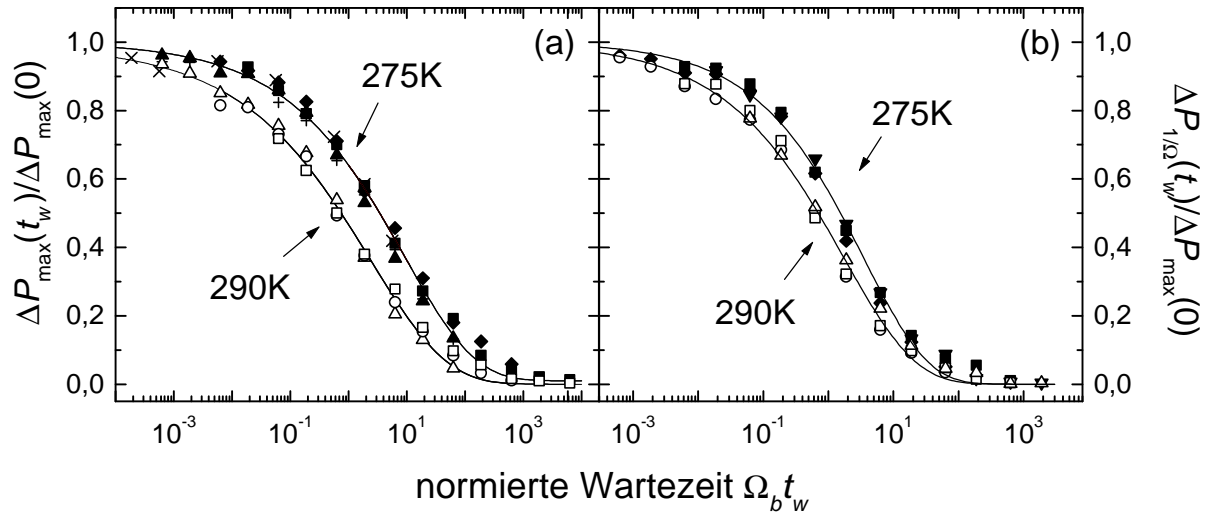


Abb. 4.19: Rückkehrdynamik der maximalen Polarisation  $\Delta P_{\max}$  (a) und der Amplitude  $\Delta P_{1/\Omega}$  bei konstanter Zeit  $t = W_b^{-1}$  (b) für die Temperaturen  $T = 275$  K (volle Symbole) und  $T = 290$  K (offene Symbole). Aufgetragen sind  $\Delta P_{\max}(t_w)$  und  $\Delta P_{1/\Omega}(t_w)$  aus Messungen mit unterschiedlichen Pumpfrequenzen  $W_b$  gegen die mit  $W_b$  normierte Wartezeit. Die Daten sind jeweils mit einer Kohlrauschfunktion gefittet (siehe Text). In (a) sind für  $T = 275$  K zusätzlich Daten von Niederfrequenzlöchern aus Messungen, in denen mit 2 Frequenzen angeregt wurde:  $10$  Hz /  $0,1$  Hz (+) und  $30$  Hz /  $30$  mHz ( $\times$ ).

Oberhalb  $280$  K verläuft die Recoveryzeit  $t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega})$  in guter Näherung linear mit der inversen Temperatur  $1/T$ . Der dynamische Bereich ist mit  $20$  K zwar recht klein, und die Fehlerbalken sind im Vergleich dazu sehr groß, die Daten in Abb. 4.20 (offene Symbole) sollen aber dennoch versuchsweise mit einem Arrheniusgesetz der Form

$$t = t_0 \exp(B/T) \quad (4.5)$$

beschrieben werden. Für den Temperaturverlauf von  $t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega})$  erhält man schließlich eine Zeitkonstante  $t_0 = 2,3 \cdot 10^{-7}$  s und eine Energiebarriere  $B = 4871$  K. Im Gegensatz dazu zeigt  $t_{\text{req}}(\Delta P_{\max})$  (volle Symbole in Abb. 4.20) kein thermisch aktiviertes Verhalten nach Gl. (4.5).

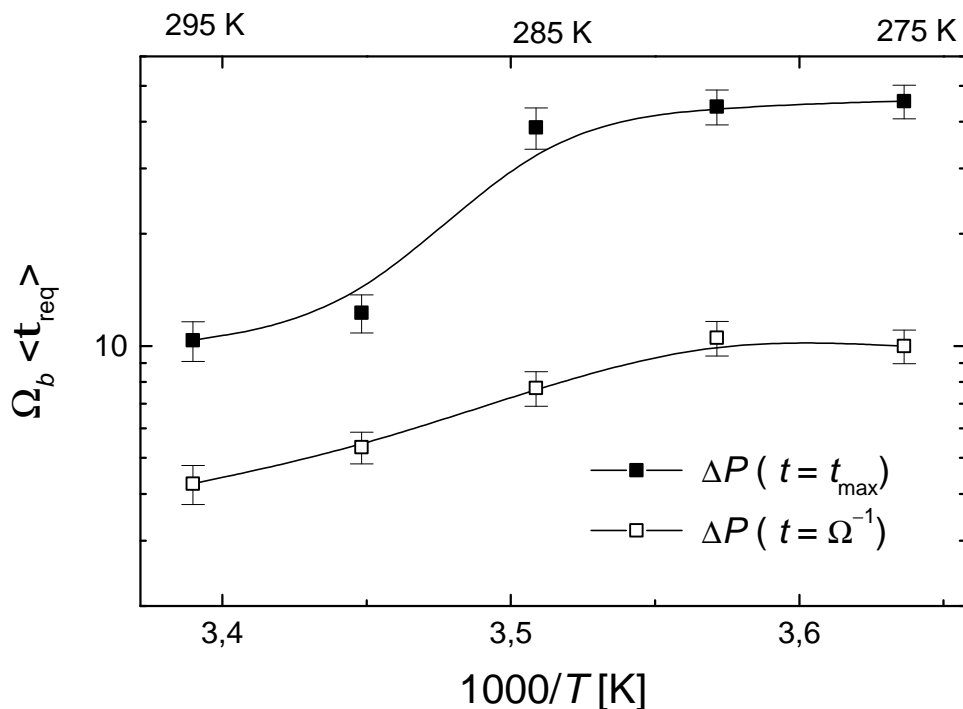


Abb. 4.20: Temperaturabhängigkeit der normierten Recoveryzeit  $\Omega_b \langle t_{\text{req}} \rangle$  für die maximale Polarisation  $\Delta P_{\text{max}}$  (volle Symbole) und  $\Delta P$  zu festen Zeiten  $t = 1/\Omega_b$  (offene Symbole). Die Linien sollen das Auge führen.

#### 4.7.2 Recovery bei verschiedenen Pumpfeldern

In Kap. 4.4 wurde gezeigt, daß sowohl die Form der dielektrischen Löcher als auch die Position derer Maxima  $t_{\text{max}}$  von der Größe des Pumpfeldes abhängen. Neben der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Rückkehr ins Gleichgewicht soll deshalb im folgenden der Einfluß der Amplitude des Pumpfeldes untersucht werden. Ein wichtiges Resultat in Kap. 4.4 war, daß eine Erhöhung der Pumpfeldamplitude bei sonst unveränderten experimentellen Bedingungen zu einer asymmetrischen Verbreiterung der dielektrischen Löcher auf der Niederfrequenzseite führt. Diese Tatsache wurde dort so interpretiert, daß bei höheren Pumpfeldern verstärkt langsamere spektrale Bereiche zum Lochbrenneffekt beitragen.

In Abb. 4.21 sind die mittleren mit  $\Omega_b$  skalierten Recoveryzeiten  $\langle t_{\text{req}} \rangle$  in Abhängigkeit von der Pumpfeldamplitude aufgetragen. Mit steigender Pumpfeldamplitude werden die Recoveryzeiten  $t_{\text{req}}$  tatsächlich länger, was ein weiteres Indiz dafür ist, daß bei Anregung mit größeren Pumpfeldern zunehmend langsamere spektrale Bereiche den Lochbrenneffekt dominieren. Analog Abb. 4.20 sind in Abb. 4.21 erneut die Zeiten der Reequilibrierung sowohl aus der Auswertung der Modifikationsmaxima  $\Delta P_{\text{max}}$  als auch der Modifikationen auf der intrinsischen Zeitskala  $\Delta P_{1/\Omega}$  aufgetragen. Beide zeigen qualitativ den gleichen Verlauf, wobei die Zeitskalen  $t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega})$  deutlich kürzer sind als  $t_{\text{req}}(\Delta P_{\text{max}})$ . Für kleine Pumpfelder nähern sich beide Zeitskalen der intrinsischen Zeitskala  $t_{\Omega}$ , die durch die inverse Pumpfrequenz bestimmt wird, an. Wie in Abb. 4.21 mit zwei Geraden angedeutet, steigen die Recoveryzeiten in guter Näherung mit dem Quadrat der Pumpfeldamplitude, d.h. mit der absorbierten Feldenergie, an.



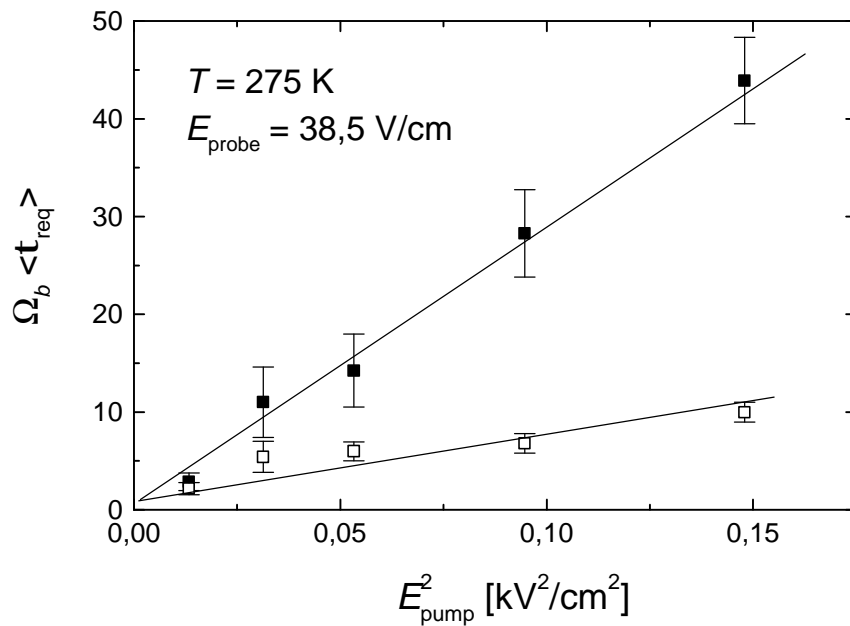


Abb. 4.21: Abhängigkeit der normierten Recoveryzeiten  $\Omega_b \langle t_{req} \rangle$  von der Pumpfeldamplitude für die maximale Modifikation  $DP_{max}$  (volle Symbole) und die Polarisation  $DP_{1/W}$  zu festen Zeiten  $t_W = 1/W_b$  (offene Symbole) bei  $T = 275$  K. Die Linien entsprechen einer quadratischen Abhängigkeit von der Pumpfeldamplitude und schneiden die Ordinate bei  $\Omega_b \langle t_{req} \rangle = 1$ . Die Pumpfeldstärken betragen 115, 177, 231, 308 und 385 V/cm.

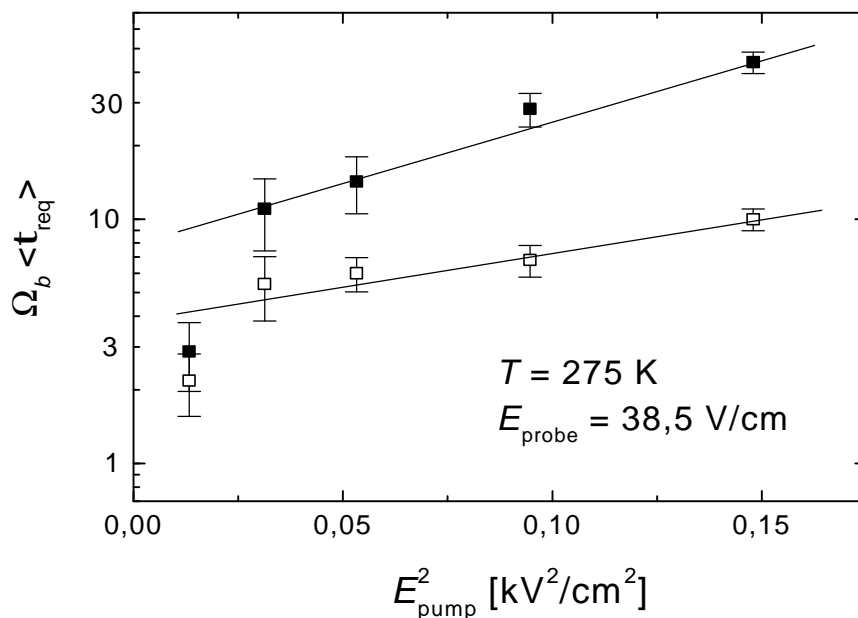


Abb. 4.22: Halblogarithmische Auftragung der Recoverydaten aus Abb. 4.21. Die Linien entsprechen einer quadratischen Abhängigkeit von  $\log_{10}(\Omega_b \langle t_{req} \rangle)$  von der Pumpfeldamplitude, allerdings mit einem anderen  $\Omega_b \langle t_{req} \rangle$  für  $E_{pump} = 0$ .

In Abb. 4.22 ist der gleiche Datensatz in einer halblogarithmischen Auftragung dargestellt. In Kap. 4.7.1 wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit von  $t_{\text{req}}(\Delta P_{1/\Omega})$  näherungsweise mit einem Arrheniusgesetz nach Gl. (4.5) beschrieben werden kann. Für Pumpfelder  $> 170$  V/cm ergibt sich ein linearer Anstieg von  $\ln(t_{\text{req}})$  als Funktion von  $E_{\text{pump}}^2$ , und zwar sowohl für  $\Delta P_{1/\Omega}$  als auch für  $\Delta P_{\text{max}}$ . Ist die Energiebarriere  $B$  proportional zu  $E_{\text{pump}}^2$ , ist wiederum eine Beschreibung nach Gl. (4.5) möglich. Sollte es sich allerdings bei der Reequilibrierung tatsächlich um einen thermisch aktivierten Prozeß handeln, ist es zunächst nicht plausibel, warum bei sehr kleinen Pumpfeldern eine solch starke Abweichung auftritt, d.h. warum  $\Omega \langle t_{\text{req}} \rangle$  für  $E_{\text{pump}} \rightarrow 0$  deutlich kleiner wird. In Kap. 7.1 wird auf diesen offensichtlichen Widerspruch, wenn man die Reequilibrierung als thermisch aktivierten Prozeß deutet, noch einmal eingegangen.

### 4.7.3 Vergleich mit modifiziertem Ratengleichungsmodell

Bei den in Kap. 2.4 diskutierten Modellen zeigte die asymmetrische Doppelmulde bei der Wahl einer entsprechend breiten Relaxationszeitenverteilung eine Reequilibrierung auf der intrinsischen Zeitskala  $t_{\Omega} = 1/\Omega_b$  der Anregung. Dagegen beobachtete man im Modell phänomenologischer Ratengleichungen bei einer identischen Relaxationszeitenverteilung eine Verlängerung der Recoveryzeitskala gegenüber  $t_{\Omega}$  um einen Faktor 7. Die Wahl einer noch breiteren Verteilung veränderte an der Recoveryzeitskala im Ratengleichungsmodell allerdings nichts. Ebenso zeigte die Lochform, insbesondere die Breite der dielektrischen Löcher, keine Änderung. Die maximale Lochbreite in diesem Modell beträgt nach Abb. 2.8 etwa 1,6 Dekaden. Demgegenüber steht die Breite der dielektrischen Löcher in PMN-10PT von bis zu 2,7 Dekaden (vgl. Abb. 4.9, 4.10 und 4.14).

Die Analyse der Lochform in Kap. 4.4.2 und der Reequilibrierung in diesem Kapitel zeigt, daß in PMN-10PT sowohl die Recoveryzeitskala als auch die Breite der Löcher von der Amplitude des Pumpfeldes abhängen. Mit steigendem Pumpfeld tritt eine asymmetrische Verbreiterung der spektralen Modifikation in der Weise auf, daß zu längeren Zeiten  $t > t_{\text{max}}$  eine deutliche Abhängigkeit vom Pumpfeld vorhanden ist, während dies für  $t < t_{\text{max}}$  nicht beobachtet wird (siehe Abb. 4.14). Für große Pumpfelder tragen also verstärkt langsame spektrale Bereiche zu den dielektrischen Löchern bei, was zu einer längeren Lebenszeit der spektralen Löcher führt. Um diese experimentellen Tatsachen im Detail zu untersuchen, sollen im folgenden Berechnungen der Recovery-Funktionen für verschiedene Pumpfelder mittels des Modells phänomenologischer Ratengleichungen gezeigt werden. Voraussetzung für die weitere Rechnung ist hierbei allerdings, daß die berechnete spektrale Modifikation für verschwindende Wartezeit  $\Delta\Phi(t, t_w = 0)$  mit den experimentellen Daten  $\Delta P(t, t_w = 0)$  übereinstimmt.

Entsprechend den Ausführungen in Kap. 2.4 wurden Energiebarrieren  $B(i)$  in der Weise verteilt, so daß sich über  $t_i = t_0 \exp[B(i)/k_B T]$  eine Relaxationszeitenverteilung ergibt, die zu einer Gleichgewichtsantwortfunktion  $\Phi(t)$  führt, die im Zeitbereich  $-4 < \log_{10}(t) < +3$  logarithmisch verläuft, analog dem Verhalten in PMN-10PT (vgl. Abb. 4.7 (a)). Wie in Kap. 4.3 erwähnt, verursacht der Pumpprozess eine frequenzselektive Beschleunigung einzelner spektraler Elemente, d.h. die *modifizierte* Relaxationszeit  $t_i^*$  des  $i$ -ten spektralen Elementes läßt sich schreiben als

$$\mathbf{t}_i^* = f_{\text{pump}}(\Omega_b, \mathbf{t}_i) \cdot \mathbf{t}_i, \quad (4.6)$$

wobei  $f_{\text{pump}}(\Omega_b, \mathbf{t}_i)$  als *Anregungsfunktion* (vgl. Gl. 2.27 und 2.34) bezeichnet werden soll, die so gewählt wird, daß die spektrale Modifikation

$$\Delta\Phi(t) = \Phi(t) - \Phi^*(t) = \sum_i g_i \{ \exp(-t/\mathbf{t}_i) - \exp(-t/\mathbf{t}_i^*) \} \quad (4.7)$$

dem Verlauf der Polarisationsmodifikation  $\Delta P(t)$  in PMN-10PT entspricht.

Wie schon erwähnt, wird der Pumpprozeß in einer einfachen Interpretation mit einer Energieabsorption im Material assoziiert, die proportional dem Imaginärteil des dielektrischen Verlustes ist. Für die Berechnungen in Kap 2.4 wurde die Debye-Form für den dielektrischen Verlust benutzt. Um jedoch unterschiedliche Lochformen mittels den Gl. (4.6) und (4.7) anpassen zu können, wurde versuchsweise der Imaginärteil der *Havriliak Negami-Funktion* (HN-Funktion) [HaNe66] verwendet (vgl. Gl. (2.15)):

$$\mathbf{e}''_{HN}(k\Omega_b, \mathbf{t}_i) = (\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \frac{\sin(\mathbf{g} \Phi)}{[1 + 2(k\Omega_b \mathbf{t}_i)^a \cos\left(\frac{\mathbf{p}}{2} \mathbf{a}\right) + (k\Omega_b \mathbf{t}_i)^{2a}]^{\frac{\mathbf{g}}{2}}} \quad (4.8a)$$

$$\Phi = \arctan \frac{(k\Omega_b \mathbf{t}_i)^a \sin\left(\frac{\mathbf{p}}{2} \mathbf{a}\right)}{1 + (k\Omega_b \mathbf{t}_i)^a \cos\left(\frac{\mathbf{p}}{2} \mathbf{a}\right)} \quad (4.8b)$$

Dabei ist in (4.8a) und (4.8b) noch ein zusätzlicher Parameter  $k$  gegenüber der eigentlichen HN-Funktion eingeführt worden. Dieser berücksichtigt, daß mit kleiner werdendem  $\mathbf{g}$  das Maximum der HN-Funktion in der Frequenzdomäne zu größeren Frequenzen wandert. Wie Abb. 4.23 zeigt, liefert eine Berechnung von  $\Delta\Phi(t)$  mit  $f_{\text{pump}}(\Omega_b, \mathbf{t}_i) = \mathbf{e}''_{HN}(\Omega_b, \mathbf{t}_i)$  einen guten Fit an zwei mit unterschiedlichen Pumpfeldamplituden erzeugte dielektrische Löcher. Die Fitparameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Die Frequenzabhängigkeit der Maxima der dielektrischen Löcher  $\Delta P_{\text{max}}$  in PMN-10PT läßt sich ebenso mit der oben beschriebenen Methode reproduzieren. Aus den experimentellen Daten resultierte der Zusammenhang  $t_{\text{max}} \cong 1/\Omega_b$  zwischen der Position des Maximums und der Pumpfrequenz (siehe Abb. 4.7(b)). Aus den nach den Gl. (4.6), (4.7) und (4.8) für verschiedene Frequenzen berechneten Modifikationen ergibt sich

$$t_{\text{max}} = \Omega_b^{-I}. \quad (4.9)$$

Der Exponent  $I$  beträgt 0,93 und stimmt somit sehr gut mit den experimentellen Daten überein ( $I = 1$  bei 275 K bzw.  $I = 0,85$  bei 295 K, vgl. Kap. 4.3).

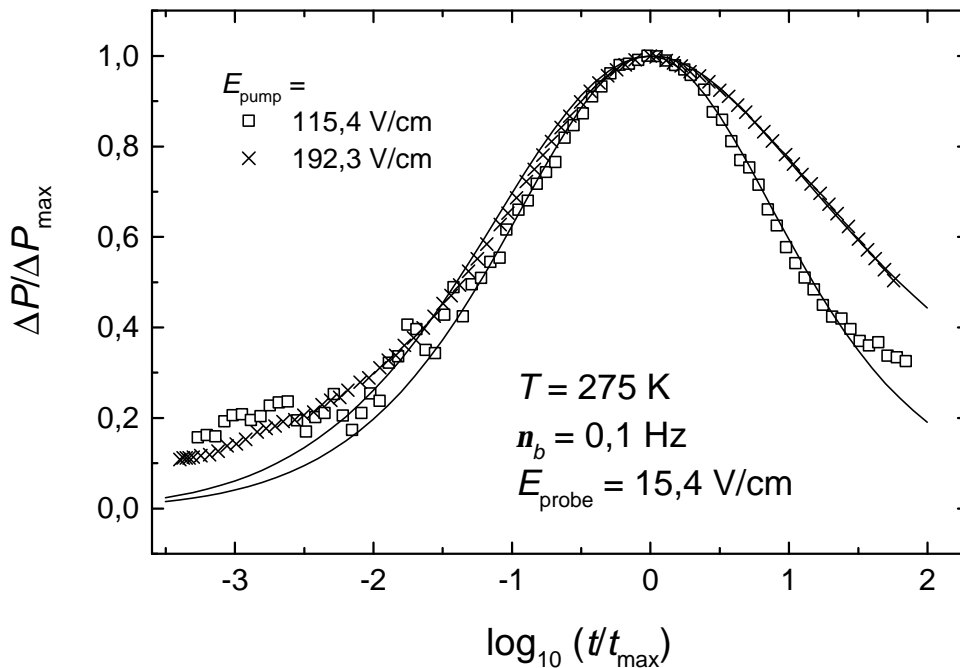


Abb. 4.23: Anpassung der Lochform analog der im Text beschriebenen Methode an zwei mit unterschiedlichen Pumpfeldamplituden erzeugte dielektrische Löcher.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die unterschiedliche Größe des Lochbrenneffektes bei verschiedenen Frequenzen (vgl. Abb. 4.7(b) und 4.7(c)) weder mit der hier beschriebenen Anpassung noch mit den in Kap. 2.4 diskutierten Modellen reproduziert und erklärt werden kann. Sowohl im Modell phänomenologischer Ratengleichungen als auch der asymmetrischen Doppelmulde ist bei der oben gewählten Verteilung von Relaxationszeiten keine signifikante Abhängigkeit der Größe des Lochbrenneffektes von der Pumpfrequenz zu beobachten (nicht gezeigt).

Ausgehend von den so berechneten Modifikationen  $\Delta\Phi(t)$  läßt sich nun mit dem Ansatz des Ratengleichungsmodells der Verlauf der Rückrelaxation berechnen. In diesem Modell (vgl. Kap. 2.4.2) wird die Beschleunigung einzelner spektraler Elemente  $i$  mit einer Erhöhung deren lokaler fiktiver Temperatur  $T_{f,i}$  mittels Gl. (2.29) interpretiert. Mit der Annahme einer exponentiellen Rückrelaxation von  $T_{f,i}$  an die Badtemperatur  $T_B$  nach Gl. (2.31) erhält man somit unter Berücksichtigung von Gl. (2.29) die wartezeitabhängige modifizierte Relaxationszeit des  $i$ -ten spektralen Elementes via

$$\ln \mathbf{t}_i^*(t_w) = \ln \mathbf{t}_i^*(t_w = 0) \exp(-t_w / \mathbf{t}_i), \quad (4.10)$$

wobei  $\mathbf{t}_i^*(t_w = 0)$  durch Gl. (4.6) gegeben ist. Der Verlauf der modifizierten Antwort  $\Delta\Phi(t, t_w)$  mit zunehmender Wartezeit läßt sich dann mit Gl. (4.7) und den modifizierten Relaxationszeiten  $\mathbf{t}_i^*(t_w)$  berechnen.

Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb. 4.24 gezeigt. Als Startparameter für die Anregungsfunktion  $f_{\text{pump}}(\Omega_b, \mathbf{t}_i)$  sind die Ergebnisse aus den beiden Fits an die mit unterschiedlichen Pumpfeldern erzeugten dielektrischen Löcher aus Abb. 4.23 gewählt. Die Zeitskalen  $\mathbf{t}_{\text{req}}$

der berechneten Rückkehrfunktionen  $\Delta\Phi_{\max}(t_w)$  zeigen eine deutliche Verlängerung gegenüber der intrinsischen Zeitskala  $t_\Omega$  der Anregung. Ebenso ist eine signifikante Änderung von  $t_{\text{req}}$  mit der Breite der berechneten Modifikationen zu beobachten. Qualitativ beschreiben diese Resultate die experimentellen Ergebnisse, deren Recoveryzeitskalen jedoch um ca. eine halbe Dekade schneller sind als die berechneten.

Bisher wurde zur Berechnung der Größen  $\Phi$ ,  $\Phi^*$  und  $\Delta T_{f,i}$  in den Gln. (4.7), (4.10) und (2.31) eine exponentielle Elementarrelaxation der einzelnen spektralen Subensembles zugrunde gelegt. Wählt man als Elementarrelaxation in den oben angesprochenen Gleichungen eine Kohlrauschfunktion der Form  $\exp[-(t/t_i)^b]$ , so lassen sich die dielektrischen Löcher für einen Dehnungsexponenten  $b$  von 0,7 ebenso gut anpassen (Fits sind gestrichelte Linien in Abb. 4.23, die Fitparameter sind für beide Elementarrelaxationen in Tab. 4.1 aufgelistet). Der Shift-Exponent  $I$  (siehe Gl. (4.9)) ändert sich dadurch nur unwesentlich ( $I = 0,9$  im Gegensatz zu  $I = 0,93$  bei  $b = 1$ ). Ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu einer exponentiellen Elementarrelaxation ist allerdings in der Zeitskala der Reequilibrierung der dielektrischen Löcher zu sehen. Die gestrichelten Linien in Abb. 4.24 zeigen das Ergebnis einer Rechnung mit einer Kohlrauschfunktion als Elementarrelaxation bei einem Dehnungsfaktor  $b$  von 0,7. Die berechneten Rückkehrfunktionen zeigen nun eine recht gute Übereinstimmung mit den Daten aus den Wartezeitexperimenten an PMN-10PT.

$E_{\text{pump}}$	intrinsisches Kohlrausch $\beta$	$\alpha$ (HN)	$\gamma$ (HN)	k
115,4 V/cm	1	0,75	0,74	1,7
	0,7	0,95	0,68	1,7
384,6 V/cm	1	0,64	0,48	2,2
	0,7	0,73	0,43	2,5

Tab. 4.1: Fitparameter der anhand Gln. (4.7) – (4.9) berechneten und in Abb. 4.23 gezeigten Lochformen. Die gleichen Fitparameter wurden zur Berechnung der Reequilibrierung (siehe Abb. 4.24) benutzt.

Das in diesem Kapitel beschriebene Verfahren, die dielektrischen Löcher anzupassen, ist sicher nicht in der Lage, die realen Gegebenheiten der Dipolrelaxation in PMN-10PT während des Lochbrennexperimentes zu reproduzieren, da es im wesentlichen auf dem in Kap. 2.4 beschriebenen sehr einfachen Modell phänomenologischer Ratengleichungen beruht. Die Analyse zeigt aber, daß offensichtlich eine Korrelation zwischen der Breite der dielektrischen Löcher und der Zeitskala der Reequilibrierung besteht. Ausgehend von den in Kap. 2.4 berechneten Modifikationen, deren Halbwertsbreiten deutlich kleiner als die anhand der oben beschriebenen Anpassung sind, ergeben sich deutlich kürzere Reequilibrierungszeiten als in dem in diesem Kapitel beschriebenen modifizierten Ratengleichungsmodell.

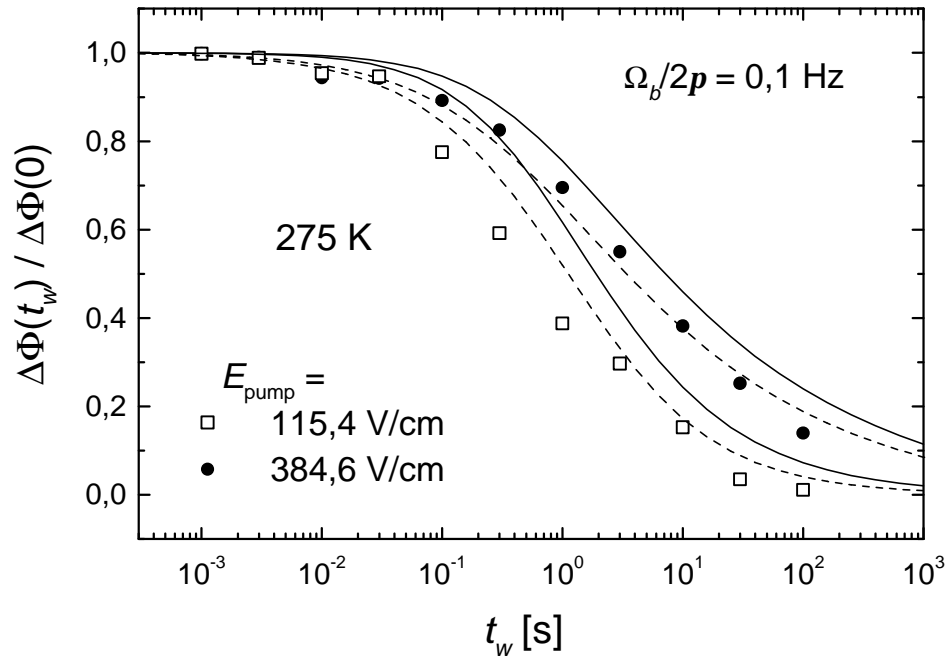


Abb. 4.24: Berechnete Recoveryfunktionen für eine intrinsisch exponentielle Relaxation (durchgezogene Linien) und eine kohlruschartige Elementarrelaxation (gestrichelte Linien) mit  $\mathbf{b} = 0,7$  für zwei Pumpfeldamplituden. Als Startparameter wurden die Fitresultate der Fitfunktionen aus Abb. 4.23 gewählt (siehe Tab. 4.1). Die Symbole repräsentieren die entsprechenden experimentellen Daten.

## Kapitel 5

### Alterungseffekte in PMN-10PT

Relaxor-Ferroelektrika zeigen wie viele andere ungeordnete Materialien starke Alterungseffekte. Da es mittlerweile einige technische Anwendungen für diese Materialien gibt (siehe Kap. 1.2.3), ist es von großem Interesse zu wissen, wie sich die wichtigen dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften mit der Zeit ändern. Solche meist reversiblen Veränderungen der Eigenschaften bei einer konstanten Lagerungstemperatur  $T_{\text{age}}$  mit zunehmender Zeit werden im allgemeinen als *Altern* bezeichnet. Man unterscheidet hierbei zwischen *chemischen* und *physikalischen* Alterungsprozessen. Während bei den ersten chemische Reaktionen, z.B. oxidative Prozesse das Alterungsverhalten bestimmen, bezeichnet physikalisches Altern langsame Relaxationsprozesse, die eine Annäherung des Systems in Richtung des *thermodynamischen Gleichgewichtes* bewirken. Im folgenden wird ausschließlich von diesen physikalischen Alterungsprozessen die Rede sein. Neben dem bereits erwähnten technischen Interesse bietet die Untersuchung von Alterungseffekten eine weitere Möglichkeit, die den ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika zugrunde liegenden Relaxationsmechanismen auf die Spur zu kommen.

In Materialien wie Spin- oder Orientierungsgläsern werden Alterungseffekte nach Ansteuerung einer Temperatur  $T_{\text{age}}$  unterhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur  $T_g$  beobachtet. Eine andere Klasse von Systemen, die starke Alterungseffekte zeigen, sind Materialien, in denen zufällig verteilte Defekte oder Fehlstellen eine Rolle spielen. So können z.B. Domänenwände sowohl in geordneten als auch in ungeordneten Ferroelektrika oder Ferromagnetika an Defekten festhaften. Dieses Festhaften wird in der Literatur als „*Pinning*“ bezeichnet. Wie gut einzelne Domänen auf Kosten anderer wachsen und, gleichbedeutend damit, wie leicht oder schwer die Domänenwände sich über Pinning-Zentren fortbewegen können, bestimmt das Alterungsverhalten in diesen Materialien. All diesen Substanzen ist gemein, daß in dem Temperaturbereich, in dem Alterungseffekte beobachtet werden, die *Ergodizität* verloren geht. D.h. *Zeit-* und *Ensemblemittel* stimmen nicht mehr überein, da alle Bereiche des Phasenraumes zumindest auf einer experimentell zugänglichen Zeitskala nicht eingenommen werden können.

Prinzipiell gibt es drei unterschiedliche experimentelle Ansätze, Alterungsphänomene zu untersuchen. Zum einen ist es von Interesse, wie die Antwortfunktion sich nach einem Temperatursprung wartezeitabhängig ändert. Dazu wird im Anschluß an eine Wartezeit  $t_w$  nach Ansteuerung der Alterungstemperatur  $T_{\text{age}}$  ein äußeres Feld an die Probe gelegt und die lineare Antwort gemessen. Die Antwortfunktion setzt sich dann aus einem schnellen Beitrag  $\Phi_{\infty}(t)$  und einem langsamen, alternden Beitrag  $\Phi_{\text{age}}(t, t_w)$  zusammen:

$$\Phi(t, t_w) = \Phi_{\infty}(t) + \Phi_{\text{age}}(t, t_w) . \quad (5.1)$$

Dabei skaliert der Alterungsanteil der Antwortfunktion sehr häufig mit der Wartezeit, d.h.  $\Phi_{\text{age}}(t, t_w) = \Phi_{\text{age}}(t/t_w)$  [Bou00].

Ein weiterer Ansatz ist die Untersuchung der Alterungsabhängigkeit von Korrelationsfunktionen. So läßt sich zum Beispiel die Wartezeitabhängigkeit von Magnetisierungs- oder Spin-Autokorrelationsfunktionen in Ising Spin-Glas-Modellen  $\langle S(t+t_w)S(t_w) \rangle$  untersuchen [KYT99, TFTSC98]. In einem Nichtgleichgewichtszustand, in dem Alterungseffekte typischerweise auftreten, ist dabei zu beachten, daß der Zusammenhang zwischen der Korrelations- und der Antwortfunktion über das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* nicht mehr gegeben ist (vgl. Kap. 2.3).

Die dritte Möglichkeit ist die Untersuchung des Alterns der frequenzabhängigen komplexen, elektrischen oder magnetischen Suszeptibilität  $\mathbf{c} = \mathbf{c}' - i\mathbf{c}''$ , nachdem die Alterungstemperatur  $T_{\text{age}}$  durch einen Temperaturquench oder nach einer langsamen Abkühlung von einer höheren Temperatur erreicht wurde:

$$\mathbf{c}(t_w, \mathbf{w}) = \mathbf{c}_{\infty}(\mathbf{w}) + \mathbf{c}_{\text{age}}(t_w, \mathbf{w}). \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{c}_{\infty}$  den Gleichgewichtsbeitrag (d.h. den Beitrag bei unendlich langer Warte- oder Alterungszeit  $t_w$ ) zur Suszeptibilität und  $\mathbf{c}_{\text{age}}$  den alterungsabhängigen Beitrag. Gl. (5.2) gilt sowohl für den Realteil  $\mathbf{c}'$  als auch für den Imaginärteil  $\mathbf{c}''$  der Suszeptibilität. Im folgenden werden aber ausschließlich die in PMN-10PT stärkeren Alterungseffekte im Imaginärteil  $\mathbf{c}''$  gezeigt.

Die Alterungseffekte in PMN-10PT wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich über die frequenzabhängige dielektrische Suszeptibilität bestimmt. Wie in Kap. 4.3 gezeigt wurde, liegt in PMN-10PT eine sehr stark verbreiterte Antwortfunktion vor, so daß mit dem in Kap. 3.1 beschriebenen Meßaufbau nicht deren gesamter Zeitverlauf gemessen werden konnte (vgl. Abb. 4.7(a)). Außerdem kann das äußere elektrische Feld bei der frequenzabhängigen Suszeptibilitätsmessung wesentlich kleiner gewählt werden als bei der Messung der Antwortfunktion, so daß nichtlineare Effekte sich auf keinen Fall störend auf die Alterungsmessung auswirken. Eine Untersuchung des Alterungsverhaltens von Korrelationsfunktionen (hier entsprechend der Polarisations-Autokorrelationsfunktion) erfordert hingegen einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand und wurde aus diesem Grund verworfen.<sup>1</sup>

## 5.1 Isothermes Altern nach Abkühlen im Nullfeld

Wie bereits erwähnt ist bei ungeordneten Materialien – sowie dem hier untersuchten Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT – die Ergodizität in einem breiten Temperaturbereich auf der experimentellen Zeitskala gebrochen. Daher spielt in diesem Bereich die thermische Vorgeschichte, d.h. bei welchen Temperaturen die Probe wie lange gelagert wurde und mit welcher Kühl- bzw. Heizrate eine Änderung der Temperatur erfolgte, eine entscheidende Rolle. Die im folgenden diskutierten isothermen Alterungsmessungen wurden daher alle so durchgeführt,

---

<sup>1</sup> Die Bestimmung der Polarisationsautokorrelationsfunktion kann über die Messung des Spannungsrauschens in der Probe in einer Kondensatorgeometrie erfolgen (siehe z.B. [IsGr98]).



daß nach Ausheilen der Probe bei 380 K für  $t \geq 30$  Minuten die Alterungstemperatur mit konstanter Kühlrate angesteuert wurde. Die Suszeptibilität wurde dabei stets auch während des Abkühlens aufgezeichnet. Ergaben sich Unterschiede im Temperaturverlauf im Vergleich zu der Messung aus Abb. 4.1, wurden die Ergebnisse verworfen und die Messung wiederholt. Die Amplitude des sinusförmigen anregenden elektrischen Feldes betrug, wenn nicht anders angegeben, stets 6 V/cm.

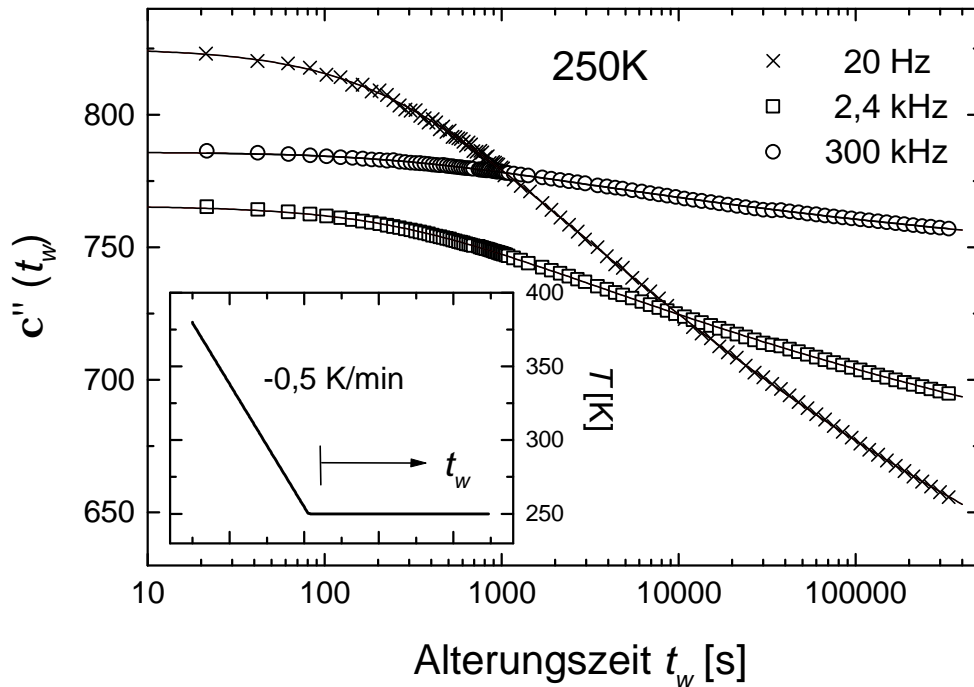


Abb. 5.1: Alterung der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  bei 250 K für die Frequenzen 20 Hz, 2,4 kHz und 300 kHz. Die Abkühlung auf 250 K erfolgte mit einer konstanten Kühlrate von 0,5 K/min, das Temperaturprotokoll der Messung ist im Einschub unten links gezeigt.

Abb. 5.1 zeigt das Ergebnis einer Alterungsmessung für drei verschiedene Frequenzen bei einer Temperatur von 250 K nach Abkühlen im Nullfeld mit einer konstanten Kühlrate von 0,5 K/min. Der Imaginärteil der Suszeptibilität  $c''$  wird mit zunehmender Alterungszeit  $t_w$  deutlich kleiner. Dieser Effekt ist bei der kleinsten gemessenen Frequenz von 20 Hz am stärksten ausgeprägt und nimmt mit steigender Frequenz ab. Im beobachteten Zeitbereich von 100 s bis ca. 350000 s läßt sich die Abnahme von  $c''$  sehr gut mit einem Potenzgesetz der Form

$$c''(\omega, t_w) = c''_{\infty}(\omega) + \Delta c'' [1/(t_w + t_0)]^a \quad (5.3)$$

beschreiben. Für alle drei Frequenzen ergibt sich für den Exponenten  $a = 0,1 \pm 0,01$  und den Parameter  $t_0 = 321 \pm 20$  s. Bezüglich des Parameters  $t_0$  ist aus dieser Messung zunächst nicht zu erkennen, ob es sich lediglich um eine Verschiebung des zeitlich nicht perfekt definierten Anfangs des Alterungsexperimentes handelt<sup>2</sup> oder ob  $t_0$  als weiterer Parameter anzusehen ist,

<sup>2</sup> Dies ist in erster Linie dadurch bedingt, daß die Alterungstemperatur nach dem Abkühlen nicht beliebig schnell eingenommen werden kann und die Probe die Temperatur  $T_{\text{age}}$  erst nach ca. 30 – 100 s angenommen hat.

der die Form der Alterungskurven bestimmt (siehe hierzu auch [ADL97]). Bei der Untersuchung der Temperatur- und der Kühlratenabhängigkeit der Alterung wird darauf im folgenden noch einmal eingegangen.

Zunächst aber soll das Alterungsverhalten bei den Temperaturen von 220 K und 280 K bei sonst gleichen experimentellen Parametern untersucht werden. Aus Abb. 5.2 ist zu erkennen, daß sich qualitativ sehr ähnliche Verläufe wie bei 250 K ergeben (vgl. Abb. 5.1). Die frequenz- und alterungszeitabhängigen Suszeptibilitäten  $c''(\omega, t_w)$  lassen sich wieder sehr gut mit einem Potenzgesetz nach Gl. (5.3) beschreiben. Der Parameter  $t_0$  ist bei 220 K mit  $220 \pm 15$  s zwar kürzer als bei 250 K aber weiterhin nahezu frequenzunabhängig. Hingegen zeigt der Exponent  $a$  bei 220 K eine Abhängigkeit von der Frequenz. Er wird von 0,16 bei 20 Hz mit zunehmender Frequenz kleiner und beträgt bei 300 kHz nur noch 0,07. Eine ähnliche Abhängigkeit des Exponenten  $a$  beobachtet man bei 280 K. Der Parameter  $t_0$  hingegen zeigt bei 280 K eine starke Abhängigkeit von der Kühlrate. Von 445 s bei 20 Hz fällt er auf 1 s bei 300 kHz. Die Parameter  $a$  und  $t_0$  sind für alle drei gemessenen Temperaturen in Tab. 5.1 zusammengefaßt.

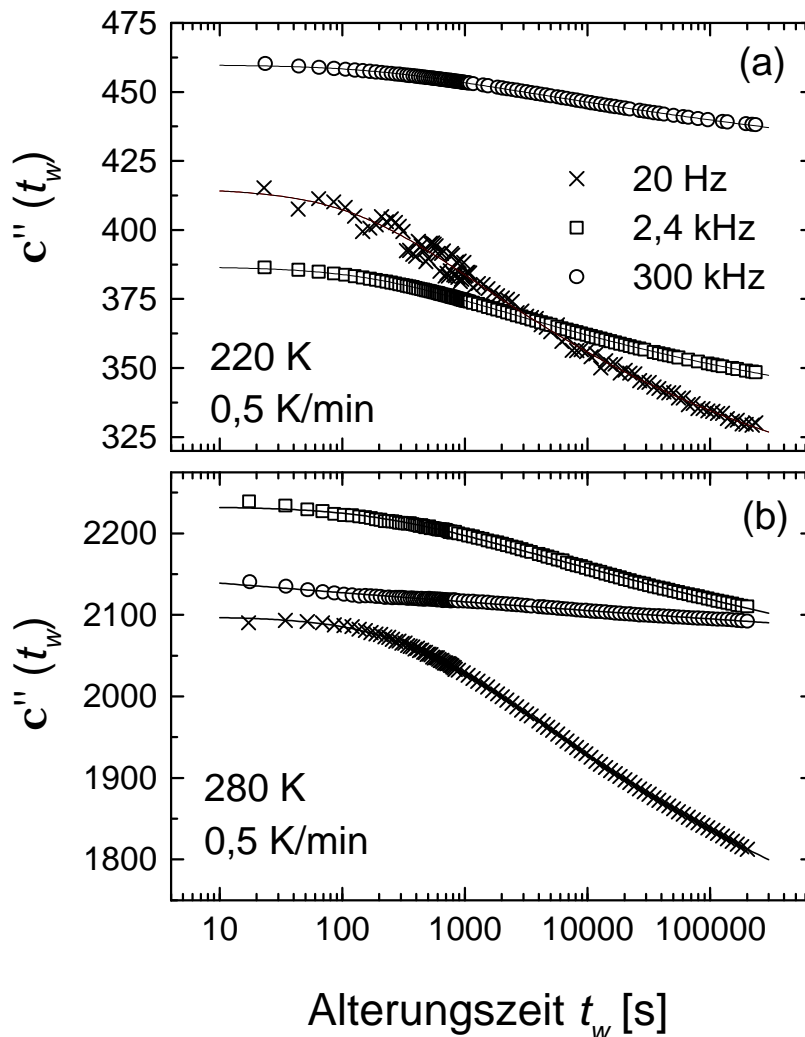


Abb. 5.2: Alterung der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  bei 220 K (a) und 280 K (b) für die gleichen experimentellen Parameter wie in Abb. 5.1.

Ein Unterschied zeigt sich auch in den Amplituden von  $c''$ . Während  $c''(t_w \rightarrow 0)$  bei 250 K je nach Frequenz zwischen 770 und 830 beträgt, ist dieser Wert bei 220 K auf die Hälfte abgefallen. Dies ist dadurch begründet, daß  $c''$  unterhalb des Maximums kontinuierlich kleiner wird (vgl. Abb. 4.1(b)). Außerdem zeigt  $c''$  in diesem Bereich nur eine schwache Frequenzdispersion, so daß  $c''(t_w \rightarrow 0)$  kaum von der Frequenz abhängt. Entsprechend beobachtet man für  $c''(t_w \rightarrow 0)$  bei 280 K deutlich höhere Werte von ca. 2100 bis 2300, da man sich bei dieser Temperatur im Bereich des Maximums von  $c''$  befindet.

$T_{\text{age}}$	Kühlrate 380 K $\rightarrow$ $T_{\text{age}}$	Frequenz	Exponent $a$	Parameter $t_0$
220 K	0,5 K/min	20 Hz	0,16	205 s
		2,4 kHz	0,12	234 s
		300 kHz	0,07	220 s
250 K	0,5 K/min	20 Hz	0,1	303 s
		2,4 kHz	0,09	321 s
		300 kHz	0,11	340 s
280 K	0,5 K/min	20 Hz	0,11	445 s
		2,4 kHz	0,05	210 s
		300 kHz	0,02	1 s

Tab. 5.1: Fitparameter des Potenzgesetzes nach Gl. (5.3) für isotherme Alterungsexperimente bei den Temperaturen 220 K, 250 K und 280 K für je drei verschiedene Meßfrequenzen.

Der Exponent  $a$  ist somit im beobachteten Temperaturbereich in PMN-10PT etwas kleiner als in einem PMN-Einkristall, wo ein Wert für  $a$  von 0,17 für einen Temperaturbereich von 60% – 90% der Temperatur  $T_{\text{max}}$  des Maximums in  $c''$  gefunden wurde [CCW01]. Die relativ starke Abhängigkeit des Parameters  $t_0$  von der Frequenz bei 280 K deutet darauf hin, daß  $t_0$  offensichtlich nicht die Unsicherheit des Beginns der Alterung beschreibt, sondern tatsächlich ein weiterer die Kurvenform der Alterung bestimmender Fitparameter ist. Auf diese Tatsache wird bei der Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit in Kap. 5.1.2 noch einmal eingegangen.

### 5.1.1 Skalierung mit der Frequenz

Im folgenden soll der Einfluß der Frequenz weiter untersucht und überprüft werden, ob eine Skalierung der Daten mit der Frequenz vorgenommen werden kann. Sowohl in Spin-Gläsern [Bou00] als auch für Temperaturen ca. 70 K unterhalb des Maximums in  $c''$  an einem PMN-Einkristall [CCW01] ist eine  $w t_w$  – Skalierung von  $c''$  beobachtet worden, d.h.  $c''$  läßt sich schreiben als

$$c''_{\text{age}}(w, t_w) = c''_{\text{age}}(w \cdot t_w) . \quad (5.4)$$

In Abb. 5.3 sind die Daten aus Abb. 5.1 und Abb. 5.2 gegen die normierte Alterungszeit  $w t_w$  aufgetragen. Weder bei 250 K (a) noch bei 220 K (b) ist eine Skalierung der Suszeptibilität  $c''$  mit der Frequenz in PMN-10PT möglich.

Das Skalierungsverhalten der Suszeptibilität mit  $w t_w$  in Spin-Gläsern und einem PMN-Einkristall ist nicht allein in der sehr breiten Verteilung von Relaxationszeiten in diesen Materialien begründet. Es deutet vielmehr darauf hin, daß die Zeitskalen der beiden Prozesse der dielektrischen Antwort und des Alterns stark miteinander verknüpft sind oder sogar die gleiche Ursache haben. Dies ist zum Beispiel in hierarchischen Relaxationsszenarien in Spin-Gläsern der Fall [OgSt85, FiHu88]. Das für PMN-10PT nicht vorhandene Skalierungsverhalten der Kleinfeldsuszeptibilität mit  $w t_w$  ist ein Hinweis darauf, daß unterschiedliche Prozesse für die dielektrische Antwort und die Alterungsphänomene verantwortlich sind. Dies können zum Beispiel Domänenwachstum als Alterungsprozeß und die Relaxation interner Freiheitsgrade innerhalb der Domäne als Beitrag zur dielektrischen Antwort sein.

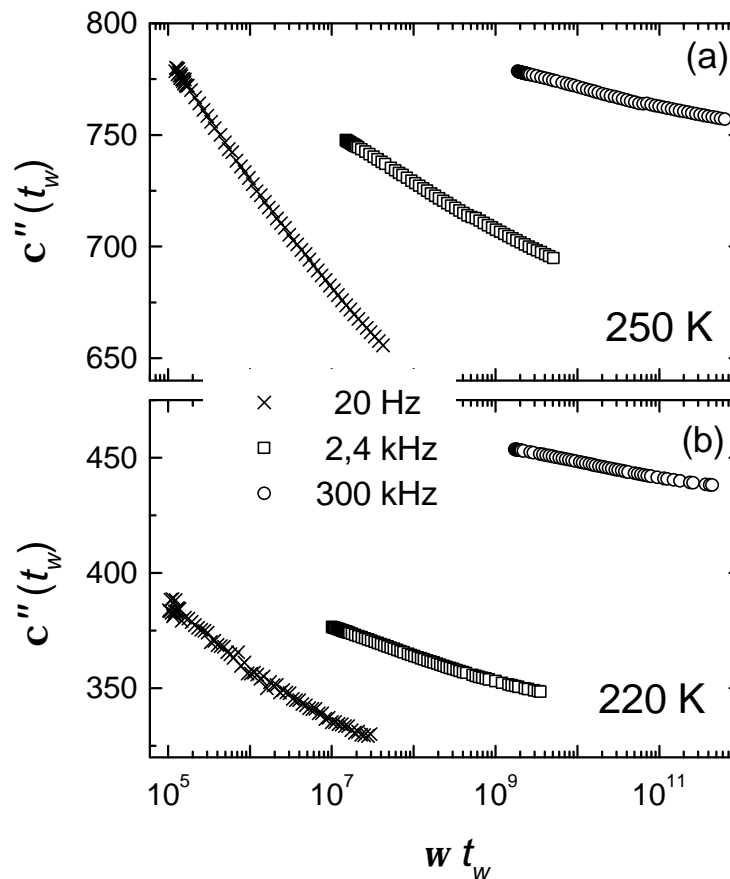


Abb. 5.3: Auftragung der Suszeptibilitätsdaten aus den Abb. 5.1 und 5.2 gegen die mit der Meßfrequenz  $w$  skalierte Alterungszeit für 250 K (a) und 220 K (b).

Um das Skalierungsverhalten weiter zu untersuchen, wurde bei 220 K neben der Kleinfeldsuszeptibilität  $c''$  das Alterungsverhalten der nichtlinearen Suszeptibilität  $c''_{nl}$  untersucht.<sup>3</sup> Die Amplitude der sinusförmigen Anregung wurde dafür von 6 V/cm auf 250 V/cm erhöht

<sup>3</sup> Bisher und in den folgenden Kapiteln (5.1.2 ff) ist mit Suszeptibilität immer die Kleinfeldsuszeptibilität gemeint.

(diese Feldstärke entspricht in etwa den Pumpfeldern beim dielektrischen Lochbrennen, siehe Kap. 4.4). In Abb. 5.4 ist die Alterung von  $c''_{nl}$  für vier verschiedene Frequenzen gegen die mit  $w$  skalierte Alterungszeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß im Gegensatz zur Kleinfeldsuszeptibilität  $c''$  (vgl. Abb. 5.3) für  $c''_{nl}$  eine recht gute Skalierung mit  $w t_w$  vorgenommen werden kann, so daß sich in guter Näherung unabhängig von der Frequenz eine Masterkurve für  $c''_{nl}(w t_w)$  ergibt. Auf die mögliche Ursache dieses unterschiedlichen Skalierungsverhaltens der Kleinfeldsuszeptibilität und der nichtlinearen Suszeptibilität wird im Rahmen der Diskussion der Meßergebnisse in Kap. 7.2 genauer eingegangen.

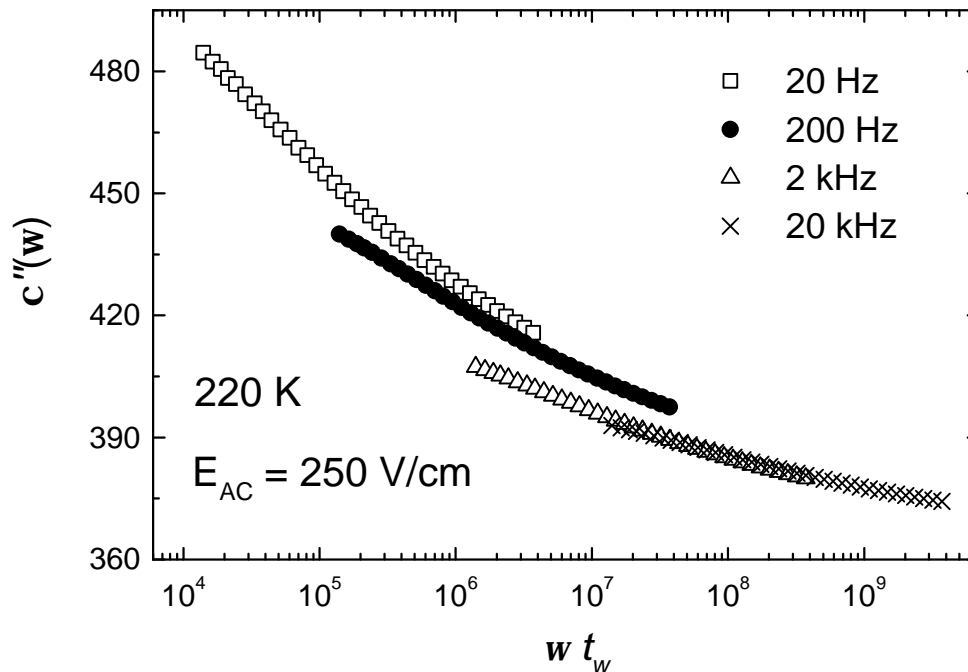


Abb. 5.4: Alterungsverhalten der nichtlinearen Suszeptibilität bei einer Auftragung gegen die mit  $w$  skalierte Alterungszeit  $t_w$ . Die Amplitude des anregenden Feldes betrug 250 V/cm und die Kühlrate 0,5 K/min.

### 5.1.2 Altern nach Abkühlen mit verschiedenen Kühlraten

In einigen ungeordneten Systemen ist es von entscheidender Bedeutung für das nachfolgende Alterungsverhalten, mit welcher Kühlrate zu der Alterungstemperatur hin abgekühlt wird. So zeigen z.B. Dipol-Gläser ein unterschiedliches Verhalten, wenn sie mit unterschiedlichen Kühlraten über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  hinweg abgekühlt werden [ABCDL98]. Für die meisten Spin-Gläser hingegen ist es für das Alterungsverhalten völlig irrelevant, mit welcher Kühlrate über  $T_g$  abgekühlt wird [JVHBN98]. Hier ist es entscheidend, wie groß die Kühlrate im Temperaturbereich einige Kelvin unmittelbar oberhalb der Alterungstemperatur ist. Je kleiner die Kühlrate, desto kleiner ist  $c''$  zu Beginn der Alterung bei  $T_{age}$ .  $c''$  ist also schon näher an seinem Gleichgewichtswert als bei einer größeren Kühlrate, die Kurve erscheint „älter“. Unabhängig von der Kühlrate unmittelbar oberhalb von  $T_{age}$  ergibt sich für lange Alterungszeiten ein kühlratenunabhängiger Verlauf von  $c''$ .

Die Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit erfolgte für Kühlraten von 0,1 K/min bis zu ca. 100 K/min. Die Messung mit der größten Kühlrate wurde folgendermaßen durchgeführt: Die Spitze des Probenkopfes des Dielektriktauchstabes wurde bei der Starttemperatur von 380 K für ca. 1 – 1½ Minuten in flüssigen Stickstoff getaucht und dann wieder herausgezogen, um eine möglichst schnelle Temperierung bei 220 K zu erreichen. Außerdem sollte die Alterungstemperatur vor der Temperierung nicht zu weit unterschritten werden. Abb. 5.5 zeigt, daß dies recht gut gelungen ist, und bereits 300 s nach dem Temperaturquench die Alterungstemperatur innerhalb eines Intervalls von  $\pm 0,05$  K stabilisiert werden konnte.

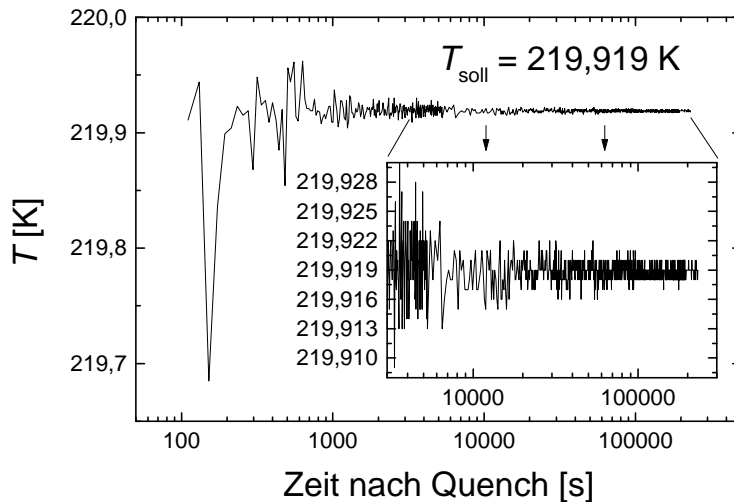


Abb. 5.5: Regelung der Temperatur unmittelbar nach einem Temperaturquench mit ca. 100 K/min auf die Solltemperatur von 219,919 K.

Abb. 5.6 zeigt das Alterungsverhalten für PMN-10PT von  $c''$  bei einer Temperatur von 220 K für vier verschiedene Kühlraten bei den Meßfrequenzen 20 Hz (a) und 2,42 kHz (b).<sup>4</sup> Bei der kleinsten Frequenz von 20 Hz zeigt sich lediglich in den ersten ca. 1000 s nach Erreichen der Alterungstemperatur eine Abhängigkeit der Suszeptibilität  $c''$  von der Kühlrate. Je niedriger die Kühlrate, desto kleiner ist  $c''$  für kurze Alterungszeiten  $t_w$ . Diese Tatsache unterstreicht die Bedeutung des Parameters  $t_0$  als weiteren die Kurvenform bestimmenden Fitparameter. Bei sehr großen Kühlraten ist  $t_0$  sehr klein und  $c''$  folgt über den gesamten Zeitbereich einem Potenzgesetz der Form

$$c''(\omega, t_w) = c''_{\infty}(\omega) + \Delta c'' t_w^{-a}. \quad (5.5)$$

Bei sehr kleinen Kühlraten hingegen erfolgt die Alterung nach Gl. (5.3) und der Parameter  $t_0$  nimmt Werte bis zu 1300 s an. Während des langsamen Abkühlvorganges erhält das System offenbar schon vor Erreichen der Alterungstemperatur  $T_{\text{age}}$  die Möglichkeit, der Gleichgewichtskonfiguration entgegenzustreben. Bei höheren Kühlraten ist das System hingegen bei Annäherung an  $T_{\text{age}}$  noch weiter vom Gleichgewicht entfernt. Der Parameter  $t_0$  in Gl. (5.3) bestimmt somit den Zeitbereich nach Beginn des Alterns, bis zu welchem Effekte der Kühlrate zu beobachten sind. Für  $t_w > t_0$  erfolgt die Alterung mit einem Potenzgesetz nach Gl. (5.5).

<sup>4</sup> Die Probe wurde hierbei mit konstanter Kühlrate über den gesamten Temperaturbereich von 380 K bis 220 K abgekühlt.

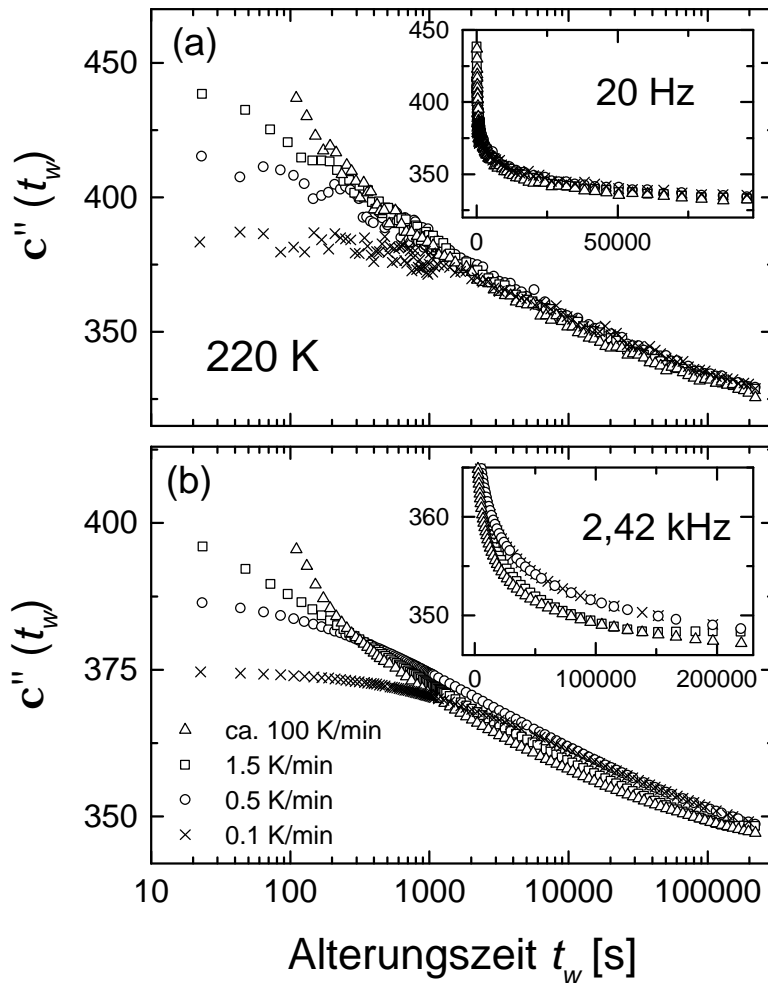


Abb. 5.6: Alterungsverhalten der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  bei 220 K für vier verschiedene Kühlraten von 0,1 K/min bis 100 K/min und die Frequenzen 20 Hz (a) und 2,42 kHz (b). Die Einschübe zeigen je einen Ausschnitt der Alterungskurven auf linearer Zeitskala.

Ein ähnliches Verhalten ist bei der höheren Meßfrequenz von 2,42 kHz zu beobachten. Während ab einer Alterungszeit von ca. 1000s das Alterungsverhalten bei 20 Hz aber völlig unabhängig von der Kühlrate ist, zeigen die Zeitverläufe der Suszeptibilitäten bei 2,42 kHz kleine Unterschiede bei verschiedenen Kühlraten. Der Einschub in Abb. 5.6(b) zeigt eine Vergrößerung des Langzeitalterungsverhaltens auf linearer Zeitskala. Dort ist zu sehen, daß jeweils die Kurven für die beiden niedrigen und die hohen Kühlraten exakt aufeinanderliegen. Bei Alterungszeiten  $t_w > 200000$  s laufen jedoch die Kurven aller Kühlraten wieder zusammen. Der Unterschied in  $c''$  zwischen den einzelnen Kühlraten beträgt aber nie mehr als ca. 1 %, so daß man noch nicht von signifikanten Unterschieden im Verlauf von  $c''$  während der Alterung sprechen kann.

Um die Kühlratenabhängigkeit bei kurzen Alterungszeiten genauer zu untersuchen, wurden weiterhin Messungen durchgeführt, in denen die Kühlrate lediglich beim Durchfahren des Maximums in  $c''$  (im Temperaturbereich 350 K bis 250 K) variiert wurde, welche im folgenden als *Anfangskühlrate* bezeichnet wird. Die Abkühlung auf die Alterungstemperatur von 220 K während der letzten 30 K erfolgte nun aber stets mit der gleichen *Endkühlrate* von 1,5

K/min. In Abb. 5.7 sind die Ergebnisse von drei Alterungsexperimenten mit unterschiedlichen Anfangskühlraten (0,1; 0,5 und 1,5 K/min) aber konstanter Endkühlrate (1,5 K/min) für eine Meßfrequenz von 20 Hz gezeigt. Die Alterungskurven zeigen nun weder zu kurzen noch zu langen Zeiten eine Abhängigkeit von der Kühlrate. Dies zeigt, daß das Alterungsverhalten in erster Linie durch die zeitliche Vorgeschichte des Systems in der Nähe der Alterungstemperatur gekennzeichnet ist.

Das Verhalten bei unterschiedlichen Kühlraten in PMN-10PT ist dem in Spin-Gläsern insgesamt sehr ähnlich [Bou00], es gibt aber auch Unterschiede. Während in Spin-Gläsern die Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Endkühlrate recht deutlich und über einen sehr großen Zeitbereich zu sehen ist [JVHBN98], zeigt PMN-10PT lediglich zu Beginn in den ersten ca. 1000 s Sekunden eine signifikante Abhängigkeit von der Endkühlrate. Diese Abhängigkeit von der Endkühlrate liegt, wie bereits erwähnt, an der Tatsache, daß die PMN-10PT Probe zu Beginn der Alterung bei  $T_{\text{age}}$  je nach der vorher gewählten Kühlrate unterschiedlich gealtert erscheint. Je größer die Kühlrate, desto weiter ist das System bei Erreichen der Alterungstemperatur noch von ihrem Gleichgewicht entfernt.

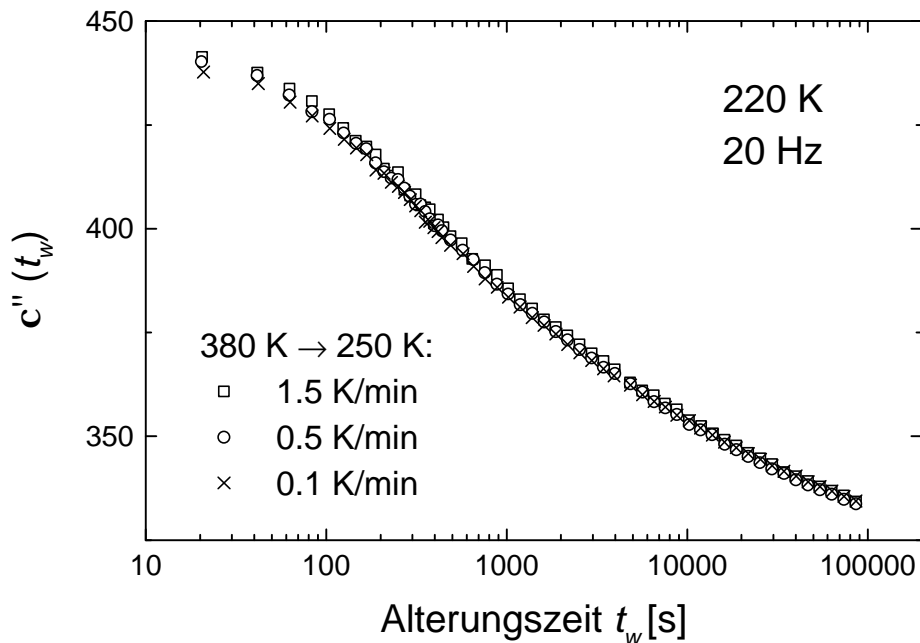


Abb. 5.7: Alterung der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  für unterschiedliche Kühlraten während der Abkühlung über das Maximum in  $c''$  (ca. 280 K) aber konstanter Endkühlrate von 1,5 K/min zwischen 250 K und 220 K.

## 5.2 Isothermes Altern nach Abkühlen im Feld

Wie in Kap. 1.2.1 bereits erwähnt wurde, ist es möglich, in einem Relaxor-Ferroelektrikum unterhalb von  $T_{\text{max}}$  durch Anlegen eines ausreichend starken elektrischen DC-Feldes eine ferroelektrische Phase zu induzieren. Im folgenden soll untersucht werden, wie das Alterungsverhalten sich ändert, wenn PMN-10PT im elektrischen Feld abgekühlt wird.



Abb. 5.8 zeigt die Alterung für drei Meßfrequenzen im Nullfeld, nachdem mit einer Kühlrate von 1,5 K/min und einer Feldstärke von 4 kV/cm<sup>5</sup> auf die Alterungstemperatur von 220 K abgekühlt wurde. Im Unterschied zur Alterung nach Abkühlung im Nullfeld, wo die Alterungskurven unterschiedlich stark abfallen und sich sogar schneiden (vgl. Abb. 5.2), verlaufen die Kurven in Abb. 5.8 nahezu parallel. Außerdem ist die Suszeptibilität für alle gemessenen Frequenzen deutlich kleiner als nach einer Abkühlung im Nullfeld. Der Realteil der Suszeptibilität  $c'$  ist etwa auf die Hälfte abgefallen (nicht gezeigt), der Imaginärteil  $c''$  sogar auf ca. 1/7 des Nullfeld-Wertes (vgl. Abb. 5.2).

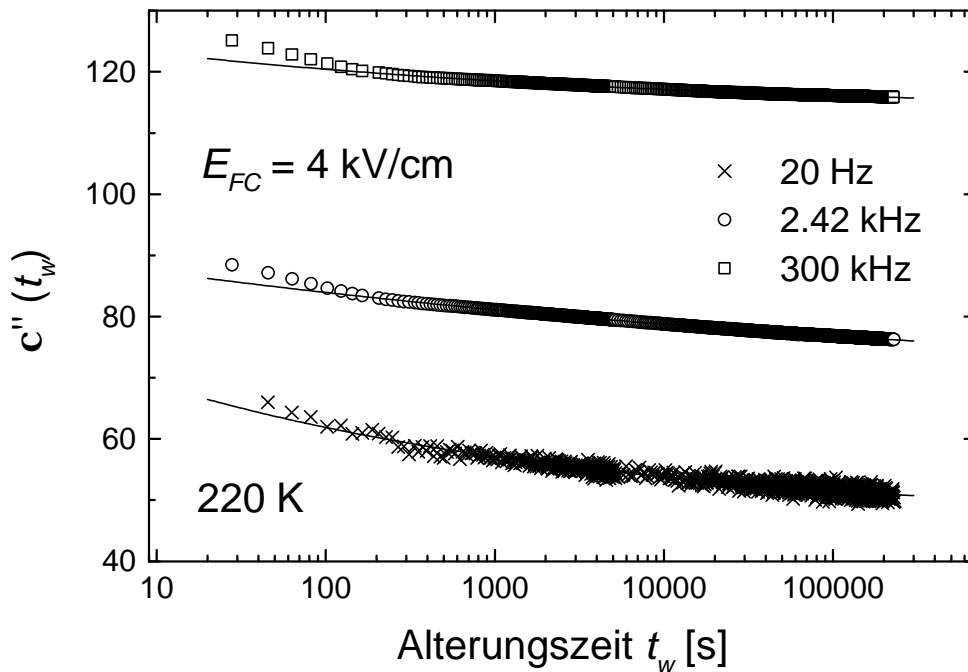


Abb. 5.8: Alterung der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  nach Abkühlung in einem elektrischen Gleichfeld der Stärke  $E_{FC} = 4 \text{ kV/cm}$  für sonst gleiche experimentelle Parameter wie in Abb. 5.2.

Mit der zur Messung der Suszeptibilität verwendeten Meßbrücke HP-4284A (siehe Kap. 3.1) konnte jedoch während der Abkühlung in dem relativ starken elektrischen Feld gleichzeitig keine Suszeptibilitätsmessung durchgeführt werden. Um zu überprüfen, ob tatsächlich eine ferroelektrische Phase während der Alterung vorlag, wurde die gealterte Probe anschließend im Nullfeld wieder von 220 K über  $T_{\max}$  mit einer Heizrate von 1,5 K/min aufgewärmt und die Suszeptibilität gemessen. In Abb. 5.9(a) ist zu sehen, daß sich bei 244 K unabhängig von der Meßfrequenz ein scharfer Peak in  $c''$  zeigt. Dieser Peak ist mit einer Depolarisation der Probe im Nullfeld zu assoziieren [vgl. z.B. BLHM96]. Beim Abkühlen im elektrischen Feld entstehen und wachsen ferroelektrische Domänen, die beim anschließenden Aufwärmen wieder kleiner und beweglicher werden und somit zu einem verstärkten dielektrischen Verlust beitragen. Oberhalb der Peaktemperatur liegt wieder die Relaxor-Phase vor, und die Suszeptibilität verläuft analog zu einer Messung nach Abkühlen und Aufwärmen im Nullfeld. Zum Vergleich

<sup>5</sup> Diese Feldstärke liegt deutlich über dem von Colla *et al.* [CYV98] ermittelten Schwellenfeld zur Induzierung einer ferroelektrischen Phase in PMN-10PT von ca. 1,5 kV/cm.

ist in Abb. 5.9(a) eine solche Suszeptibilitätsmessung eingezeichnet (analog der Messung aus Abb. 4.1(b)), die beim Abkühlen mit gleicher Kühlrate im Nullfeld erhalten wurde. Für Temperaturen  $T > 265$  K ist der Kurvenverlauf bis auf eine Verschiebung des Temperaturmaximums in  $c''$  um ca. 3 K identisch. Diese Verschiebung ist durch die Temperaturhysterese zwischen Abkühlen und Aufwärmen bedingt. Je höher die Kühl- bzw. Heizrate, desto stärker ist dieser Effekt. Unterhalb von 265 K zeigen beide Kurven deutliche Unterschiede. Die Nullfeldsuszeptibilität steigt stetig an, während die Suszeptibilität, die nach Abkühlen im Feld erhalten wurde, zunächst stark ansteigt, dann den „Depolarisationspeak“ durchläuft und oberhalb des Peaks schließlich den gleichen Verlauf annimmt wie die Nullfeldmessung.

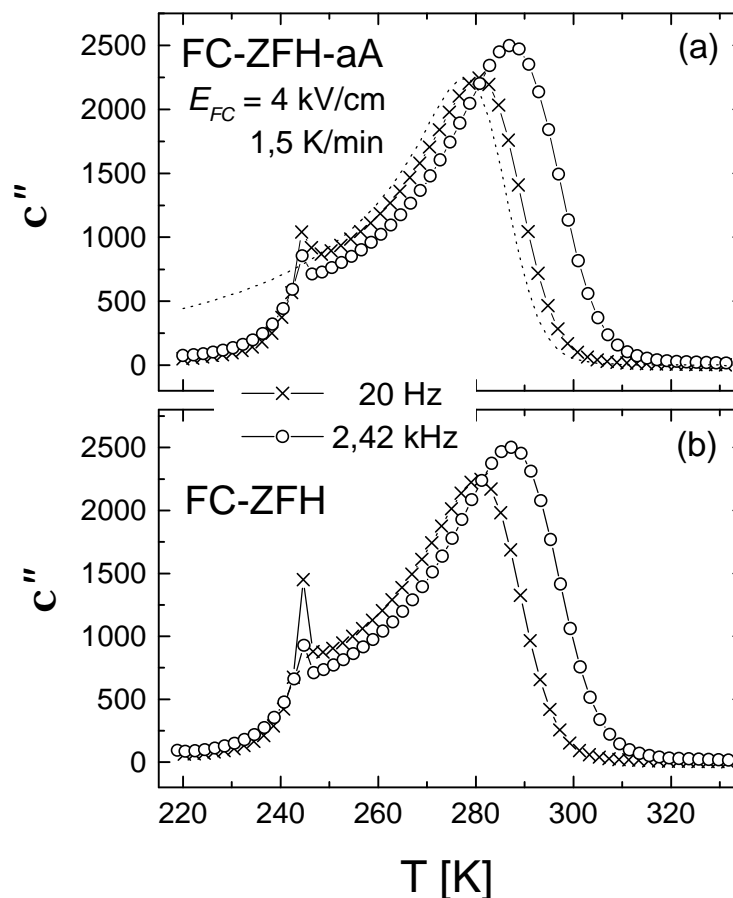


Abb. 5.9: (a) Dielektrische Suszeptibilität  $c''$  beim Aufwärmen der Probe im Nullfeld nachdem im Feld der Stärke 4 kV/cm abgekühlt und anschließend für ca. 250000 s gealtert wurde (FC-ZFH-aA, „Field Cooled-Zero Field Heating after Aging“). Die gestrichelte Kurve zeigt eine Messung während Abkühlung im Nullfeld.

(b) Verlauf von  $c''$  beim Aufwärmen nach Abkühlen im Feld, aber ohne zwischenzeitliches Altern. Sämtliche Kühl- und Heizraten in (a) und (b) betragen 1,5 K/min.

Abb. 5.9(b) zeigt außerdem eine Messung von  $c''$ , die während der Aufwärmung direkt nach dem Abkühlen im Feld gemacht wurde, ohne daß zwischenzeitlich eine Alterung stattfand. Die Kurven zeigen für beide Frequenzen qualitativ keine Änderung zu den Aufwärmkurven von  $c''$  nach der Alterung bei 220 K. Die Depolarisation der Probe erfolgt bei der gleichen Temperatur wie nach der Alterung, der Depolarisationspeak ist nach der Alterung bei

220 K lediglich etwas schwächer ausgeprägt als während der Aufwärmung ohne vorherige Alterung. Die durch den Abkühlvorgang im elektrischen Feld hervorgerufene ferroelektrische Phase bleibt offensichtlich während des Alterungsvorganges erhalten.

## 5.3 Temperaturzyklen

Die in Kap. 5.1 diskutierten Alterungsexperimente an PMN-10PT mit unterschiedlichen Kühlraten haben gezeigt, daß das Alterungsverhalten entscheidend von der Temperaturvorgeschichte in unmittelbarer Nähe der Alterungstemperatur beeinflusst wird. Daher sollen im folgenden die Ergebnisse einiger Experimente diskutiert werden, während derer die isotherme Alterung bei einer Temperatur durch einen Temperatursprung und anschließendem Altern bei einer zweiten Temperatur unterbrochen wurde. Die Temperaturzyklen wurden alle folgendermaßen durchgeführt:

$$380 \text{ K} \quad \rightarrow \quad T_1 \quad \rightarrow \quad T_2 \quad \rightarrow \quad T_1$$

Das Anfahren jeder Temperatur erfolgte dabei mit konstanter Kühlrate. Da alle Alterungsmessungen mit dem Dielektriktauchstab (siehe Kap. 3.1) durchgeführt wurden, konnten die jeweiligen Alterungstemperaturen schneller als 100 s auf  $\pm 0,05$  K stabilisiert werden.<sup>6</sup>

Alterungsexperimente analog den hier beschriebenen Temperaturzyklen wurden u.a. bereits am Orientierungsglas  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  (KLT) [ADL97], an Spin-Gläsern [LHOV92, JVHBN98, cond-mat/0104399], an einem PMN Einkristall [CCWV00, CCW01] und an einer PMN-30PT Keramik [CCW01] durchgeführt. In den folgenden beiden Abschnitten wird bei der Diskussion der Ergebnisse der Temperaturzyklen auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Alterungsverhalten von PMN-10PT zu den genannten Systemen eingegangen.

### 5.3.1 Memory-Effekt nach Altern bei einer Temperatur

In Abb. 5.10 ist das Ergebnis einer Messung gezeigt, während der das System zunächst bei  $T_1 = 280$  K für 200000 s gealtert wurde und anschließend eine Abkühlung auf  $T_2 = 270$  K erfolgte. Während der Alterung bei 280 K wird die Suszeptibilität  $\epsilon''$  kontinuierlich kleiner, da das System der Gleichgewichtskonfiguration bei dieser Temperatur entgegenstrebt. Kühlt man die Probe weiter ab, so kehrt der Verlauf von  $\epsilon''$  ca. 4 – 5 K unterhalb von  $T_1$  wieder auf die Referenzkurve zurück, die zuvor durch kontinuierliche Abkühlung der Probe ohne Altern gemessen wurde (durchgezogene Linie in Abb. 5.10). Das bedeutet, daß das System bei Temperaturen unterhalb von 275 K kein „Gedächtnis“ an die vorherige Alterung bei 280 K mehr hat und sich genauso verhält, als hätte keine Alterung stattgefunden.

Dieses Phänomen wurde u.a. auch in Spin-Gläsern [JVHBN98, cond-mat/0104399], einem PMN Einkristall [CCWV00, CCW01] und einer PMN-30PT Keramik [CCW01] beobachtet und wird in der Literatur als *Rejuvenation* („Verjüngung“) bezeichnet.

Erwärmt man die Probe jedoch nach einigen Sekunden Verweilzeit bei  $T_2$  wieder mit einer der vorherigen Abkühlung entsprechenden Heizrate (gestrichelte Linie in Abb. 5.10), so zeigt

<sup>6</sup> Dies gilt nicht für die in Kap. 5.1 gezeigte Kühlrate von 100 K/min (siehe Abb. 5.5).

sich in der Umgebung der Alterungstemperatur  $T_1$  ein „Dip“ im Imaginärteil der Suszeptibilität  $c''$ .<sup>7</sup> In diesem Temperaturbereich verbleibt also sehr wohl ein Gedächtnis für die erfolgte Alterung. Bei einer Abkühlung von nur 10 K unterhalb die Alterungstemperatur verläuft die Kurve während der Erwärmung sogar nahezu exakt auf der Kurve der Abkühlung, d.h. das System „erinnert“ sich im kompletten Temperaturbereich zwischen  $T_1$  und  $T_2$  an die Konfiguration, die im Anschluß an die Alterung bei  $T_1$  während der Abkühlung auf  $T_2$  durchlaufen wurde (*Memory-Effekt*). Bei einer Absenkung der Umkehrtemperatur  $T_2$  wird dieses Gedächtnis des Systems allerdings schwächer. Je größer die Differenz zwischen der Alterungstemperatur  $T_1$  und der Umkehrtemperatur  $T_2$  ist, desto schwächer ist der Dip in der Aufwärmkurve ausgeprägt (nicht gezeigt).

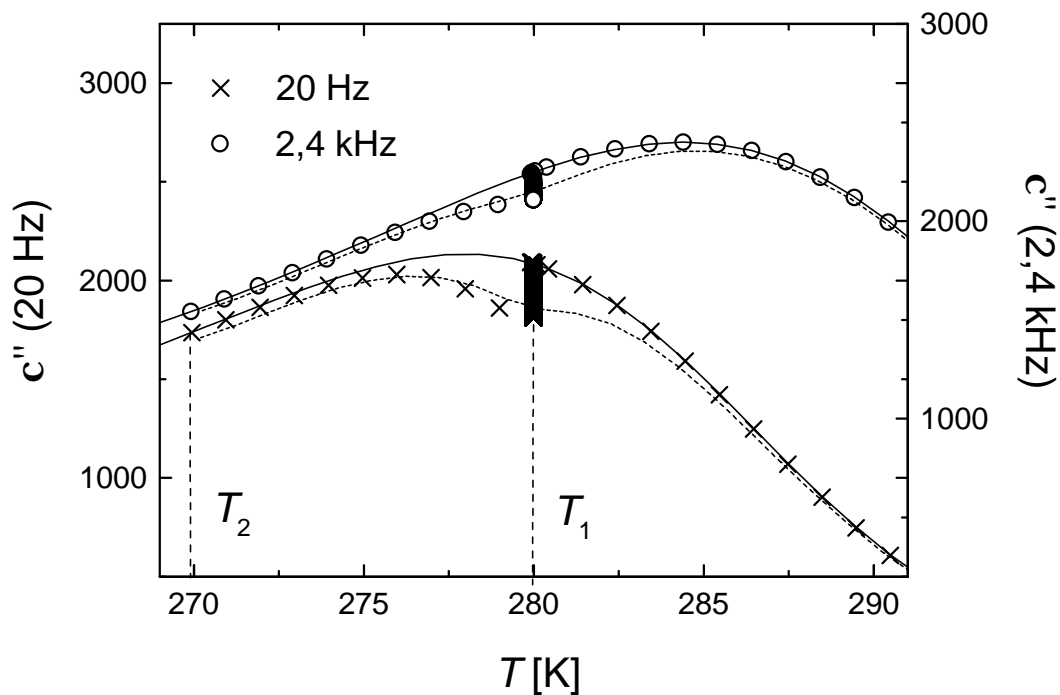


Abb. 5.10: Verlauf der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  bei einem Temperaturzyklus (siehe Text). Nach Altern bei 280 K erfolgt eine Abkühlung auf 270 K (Symbole). Anschließend wird  $c''$  beim Aufwärmen gemessen (gestrichelte Linien). Zum Vergleich ist der Verlauf von  $c''$  beim Abkühlen ohne Alterung bei 280 K eingezeichnet (durchgezogene Linien). Sämtliche Kühl- und Heizraten betragen 0,5 K/min.

Ein Memory-Effekt wurde ebenso in Spin-Gläsern [JVHBN98, cond-mat/0104399] und dem PMN Einkristall [CCWV00, CCW01] jedoch nicht in PMN-30PT [CCW01] beobachtet. Hierzu ist aber anzumerken, daß in letzterer Untersuchung nach der Alterung die Temperatur vor der erneuten Erwärmung wesentlich stärker abgesenkt wurde (ca. 70 K) als dies im Rahmen dieser Arbeit (maximal 20 K) der Fall war.

<sup>7</sup> Der Realteil  $c'$  zeigt ebenso einen Dip in der Nähe der Alterungstemperatur, der allerdings nicht so stark ausgeprägt ist. Da dieses Resultat aber keine neuen Informationen beinhaltet, wird hier nur der Imaginärteil  $c''$  gezeigt.

### 5.3.2 Altern bei zwei Temperaturen – negative und positive Temperaturzyklen

Um den im vorherigen Kapitel diskutierten Memory-Effekt nach Altern bei einer Temperatur in PMN-10PT weiter zu untersuchen, wurden außerdem einige Experimente durchgeführt, in denen das System nacheinander bei zwei verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gealtert wurde. Anschließend erfolgte ein Temperatursprung  $\Delta T = T_1 - T_2$  zurück zur ersten Alterungstemperatur.

#### i) Negative Temperaturzyklen ( $T_2 < T_1$ )

Abb. 5.11 zeigt eine Messung der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  während eines negativen Temperaturzyklus mit Alterung bei zwei verschiedenen Temperaturen. Das System wurde zunächst mit konstanter Kühlrate (0,5 K/min) auf die erste Alterungstemperatur  $T_1 = 280$  K abgekühlt und anschließend für ca. 25000 s während der Zeit  $t_1$  gealtert. Nach einer Temperaturänderung auf die zweite Alterungstemperatur  $T_2 = 278$  K altert das System dort für ca. 15000 s während der Zeit  $t_2$ . Wie im vorherigen Kapitel ausgeführt wurde, erscheint das System nach der Temperaturänderung auf 278 K jedoch schon „älter“ als wenn es direkt und ohne Stop bei 280 K auf 278 K abgekühlt worden wäre.<sup>8</sup> Daher sind die Änderungen in  $c''$  kleiner als im selben Zeitraum bei 280 K. Im Anschluß wird das System wieder auf  $T_1$  erwärmt und die Alterung bei 280 K während  $t_3$  fortgesetzt. Wie aus den bisherigen Ergebnissen nicht anders zu erwarten, beginnt die Alterung bei 280 K nicht völlig neu, sondern die Vorgeschichte hat ebenso wie bei  $T_2$  einen Einfluß auf die Alterung von  $c''$  bei 280 K, d.h. der Verlauf von  $c''$  erscheint älter als bei der ersten Alterung bei 280 K während der Zeit  $t_1$ . Schneidet man jedoch die Alterung von  $c''$  bei 278 K in Abb. 5.11 heraus und betrachtet nur den zeitabhängigen Verlauf von  $c''$  bei 280 K (Abb. 5.12), so erkennt man, daß nach einer relativ kurzen „effektiven“ Alterungszeit  $t_{\text{eff}}$  von ca. 16000 s, in der zumindest ein Teil des Systems neu anfängt zu altern, die Alterung von  $c''$  während der Zeit  $t_3$  der Referenzkurve (durchgezogene Linie in Abb. 5.12) folgt. Diese beschreibt die Alterung bei 280 K ohne Temperaturzyklus, d.h. nach der effektiven Alterungszeit  $t_{\text{eff}}$  verbleiben keine Spuren der zwischenzeitlichen Alterung bei 278 K.

In Spin-Gläsern ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten [LHOV92, VBHL95]. Bei einem negativen Temperatursprung auf  $T_2 (< T_1)$  setzen auch dort während der Zeit  $t_2$  neue Alterungsprozesse ein. Nach der Änderung der Temperatur zurück auf  $T_1$  beginnen aber in der Regel *keine neuen Alterungsprozesse*. Die Alterung bei  $T_1$  verläuft dort zu jeder Zeit so weiter, als hätte die zwischenzeitliche Alterung bei  $T_2$  niemals stattgefunden. Am Spin-Glas  $\text{CdCr}_{1,7}\text{In}_{0,3}\text{S}_4$  wurden für ein ganz bestimmtes  $\Delta T$  (1 K bei  $T_1 = 12$  K) analog dem Verhalten in PMN-10PT jedoch neue Alterungsprozesse am Ende des Temperaturzyklus bei  $T_1$  beobachtet [VBHL95]. Für kleinere oder größere  $\Delta T$  aber verlief die Alterung nach dem Temperatursprung zurück auf  $T_1$  kontinuierlich weiter.

<sup>8</sup>  $c''(278 \text{ K}, t_2 = 0, t_1 = 25000 \text{ s})$  hat einen Wert von ca. 2000, während der instantane Beitrag  $c''(278 \text{ K}, t_w = 0)$ , d.h. ohne vorheriges Altern bei 280 K, mit einem Wert von 2100 um ca. 5 % größer ist (vgl. Ab. 5.10). Auf die unterschiedlichen Amplituden von  $c''$  nach jedem Temperatursprung wird am Ende dieses Kapitels noch einmal eingegangen.

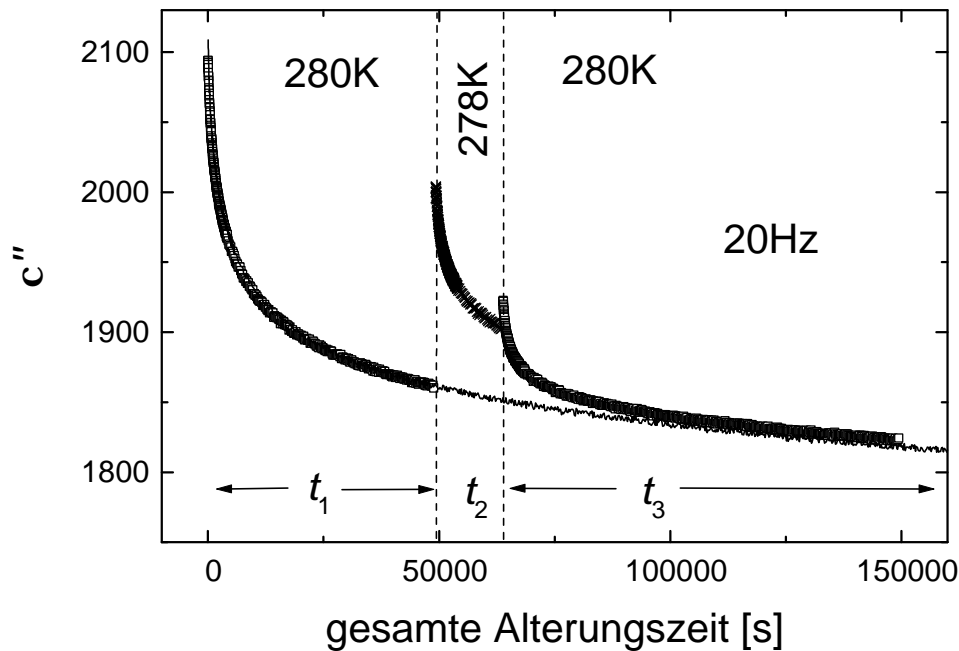


Abb. 5.11: Alterungsverhalten von  $c''$  während eines negativen Temperaturzyklus 280 K – 278 K – 280 K bei einer Frequenz von 20 Hz. Die durchgezogene Linie beschreibt die Alterung bei 280 K ohne Unterbrechung. Die Alterungszeiten betragen  $t_1 = 50000$  s und  $t_2 = 15000$  s.

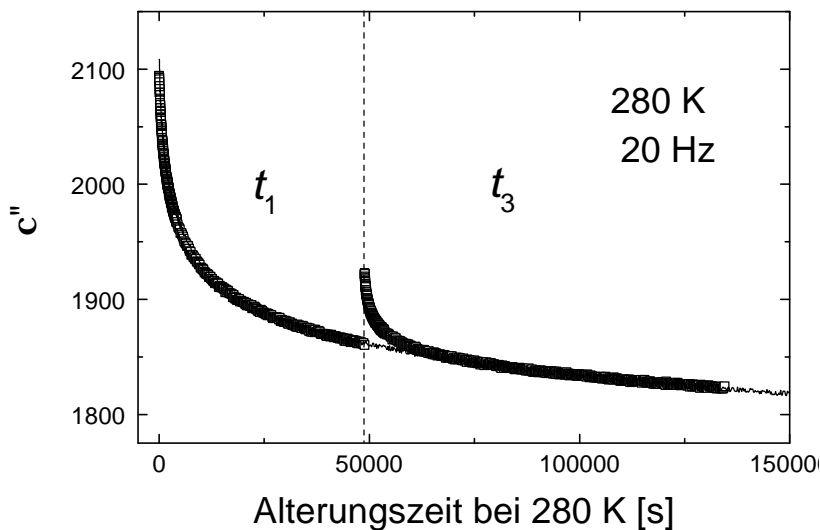


Abb. 5.12: Alterung bei 280 K während des Temperaturzyklus aus Abb. 5.11. Der Zeitabschnitt  $t_2$  der Alterung bei 278 K ist „herausgeschnitten“. Die Linie zeigt die Alterung bei 280 K ohne Temperatursprung aus einer unabhängigen Messung.

Im Orientierungsglas KLT [ADL97] ist beim Temperatursprung von  $T_1$  auf  $T_2$  ebenfalls kein Unterschied zum Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT festzustellen.<sup>9</sup> Nach dem Temperatursprung zurück auf  $T_1$  zeigt sich aber ein deutlicher Unterschied: die Suszeptibilität  $c'$  steigt zunächst an bevor nach einigen tausend Sekunden die zu PMN-10PT analoge Alterung bei  $T_1$

<sup>9</sup> In [ADL97] wird nicht  $c''$  sondern das Alterungsverhalten des in Phase Anteils der Suszeptibilität  $c'$  untersucht, da nach Angabe der Autoren in  $c''$  kaum meßbare Alterungseffekte auftreten.

weitergeht. Der PMN Einkristall [CCWV00] hingegen zeigt bei den hier diskutierten negativen Temperaturzyklen keine Unterschiede zu PMN-10PT.

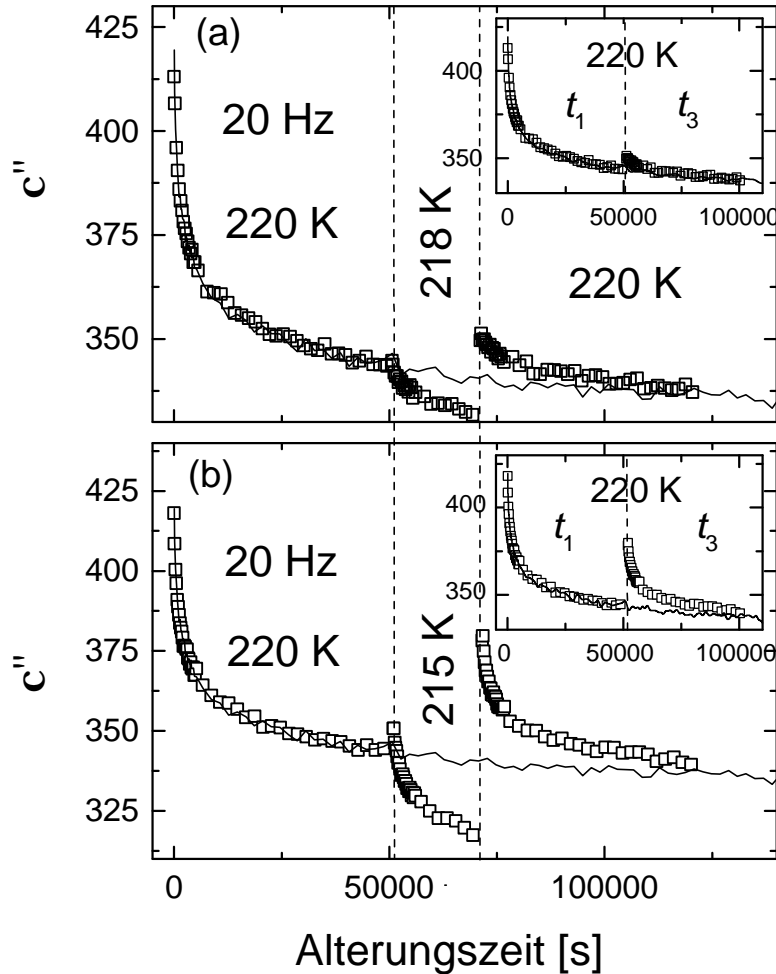


Abb. 5.13: Analoger negativer Temperaturzyklus wie in Abb. 5.11 für  $T_1 = 220$  K bei einer Frequenz von 20 Hz. Die Temperatursprünge betragen 2 K (a) und 5 K (b). Die Linien zeigen wieder die Alterung bei 220 K ohne Temperatursprung. Die Einschübe in (a) und (b) zeigen die Alterung bei 220 K während der Temperaturzyklen. Die Alterungszeiten betragen  $t_1 = 51000$  s und  $t_2 = 20000$  s.

Weiterhin wurden negative Temperaturzyklen in PMN-10PT auch für die tiefere Temperatur von 220 K durchgeführt. In Abb. 5.13 ist die Alterung von  $c''$  für zwei negative Temperaturzyklen mit  $\Delta T = 2$  K (a) und  $\Delta T = 5$  K (b) für  $T_1 = 220$  K gezeigt. Bei dem Temperatursprung auf 215 K ( $\Delta T = 5$  K) setzen mehr neue Alterungsprozesse ein als bei einem Sprung auf 218 K. Im Vergleich zur Alterung bei 280 K setzen bei 218 K nach einem negativen Temperatursprung von 2 K deutlich weniger neue Alterungsprozesse ein.  $c''$  ändert sich nach dem Sprung auf 218 K fast gar nicht und zeigt außerdem einen deutlich langsameren Abfall mit zunehmender Alterungszeit  $t_2$ . Bei der Erhöhung der Temperatur zurück auf  $T_2 = 220$  K ist ein von der Größe des vorherigen Temperatursprunges abhängiges Alterungsverhalten in analoger Weise zu beobachten. Bei kleinem  $\Delta T = 2$  K beginnt das System zwar neu zu altern, aber nach einigen tausend Sekunden folgt die Alterung von  $c''$  der Referenzkurve so, als hätte die Alterung bei  $T_2 = 218$  K nie stattgefunden (siehe Einschub in Abb. 5.13 (a)). Beträgt die Tempera-

turdifferenz  $\Delta T$  aber 5 K, so ist die Alterung bei 220 K am Ende des Temperaturzyklus deutlich stärker, d.h. die Differenz  $c''(t_3 = 0) - c''(t_3 = \infty)$  ist wesentlich größer als nach dem Temperaturzyklus mit  $\Delta T = 2$  K. Außerdem dauert es um ein Vielfaches länger, bis die Alterung während der Zeit  $t_3$  wieder entlang der Referenzkurve verläuft (siehe Einschub in Abb. 5.13(b)).

Im Vergleich zu einem negativen Temperaturzyklus bei 280 K sind die Alterungseffekte nach einem Temperatursprung von  $\Delta T = 2$  K auf 218 K bei dieser Temperatur deutlich kleiner als bei sonst gleichen Bedingungen bei 278 K, obwohl  $c''$  während der 50000 s Alterungszeit bei  $T_1$  bei beiden Temperaturen ungefähr gleich stark abnimmt (um ca. 15 % des Wertes bei  $t_1 = 0$ , vgl. Abb. 5.11). Außerdem sind die neu einsetzenden Alterungsprozesse am Ende des Temperaturzyklus bei 220 K deutlich schwächer als bei einem entsprechenden Temperaturzyklus bei 280 K. Dies deutet darauf hin, daß bei tieferen Temperaturen das Gedächtnis für die bei einer Temperatur bereits eingenommene Konfiguration stärker ist als bei Temperaturen in der Nähe des Maximums von  $c''$ .

#### ii) Positive Temperaturzyklen ( $T_2 > T_1$ )

Abb. 5.14 (a) zeigt die Alterung der dielektrischen Suszeptibilität  $c''$  während eines positiven Temperaturzyklus für  $T_1 = 280$  K und  $\Delta T = 2$  K. Analog dem Verhalten bei einem negativen Temperaturzyklus (s.o.) beginnen bei  $T_2 = 282$  K sowie nach dem Temperatursprung zurück zu  $T_1$  jeweils neue Alterungsprozesse. Nach der Alterung bei  $T_2 = 282$  K kehrt das System nach einer gewissen Zeit  $t_{\text{eff}}$  wieder zurück auf die ursprüngliche Alterungskurve. Die effektive Alterungszeit  $t_{\text{eff}}$  bei 280 K ist mit ca. 25000 s aber deutlich länger als nach dem negativen Temperaturzyklus 280 K  $\rightarrow$  278 K  $\rightarrow$  280 K (16000 s, s.o.). Ein analoges Verhalten ist für einen positiven Temperaturzyklus für  $T_1 = 220$  K zu beobachten (Abb. 5.14 (b)). Auch hier kehrt das System am Ende des Temperaturzyklus wieder auf die ursprüngliche Alterungskurve zurück, und die effektive Alterungszeit ist länger als nach einem negativen Temperatursprung gleicher Größe (vgl. Abb. 5.13(a)).

Vergleicht man dieses Verhalten mit dem Alterungsverhalten an den anderen bereits oben erwähnten Systemen, so zeigen sich deutliche Unterschiede zum Alterungsverhalten in PMN-10PT. Weder in dem Orientierungsglas KLT [ADL97] noch an dem untersuchten Spin-Glas  $\text{CdCr}_{1,7}\text{In}_{0,3}\text{S}_4$  [VBHL95] bildet die Alterung bei  $T_1$  am Ende eines positiven Temperaturzyklus eine kontinuierliche Fortsetzung der anfänglichen Alterung bei  $T_1$ . Ein positiver Temperatursprung  $\Delta T > 0$  auf  $T_2$  (und zurück auf  $T_1$ ) bewirkt in diesen Systemen, daß am Ende des Temperaturzyklus bei  $T_1$  ausschließlich neue Alterungsprozesse einsetzen und kein Gedächtnis für die während der bei  $t_1$  bereits eingenommenen Konfiguration mehr besteht. PMN-10PT zeigt also ein weitestgehend symmetrisches Verhalten bei positiven und negativen Temperaturzyklen, während dies bei Spin-Gläsern nicht der Fall ist.



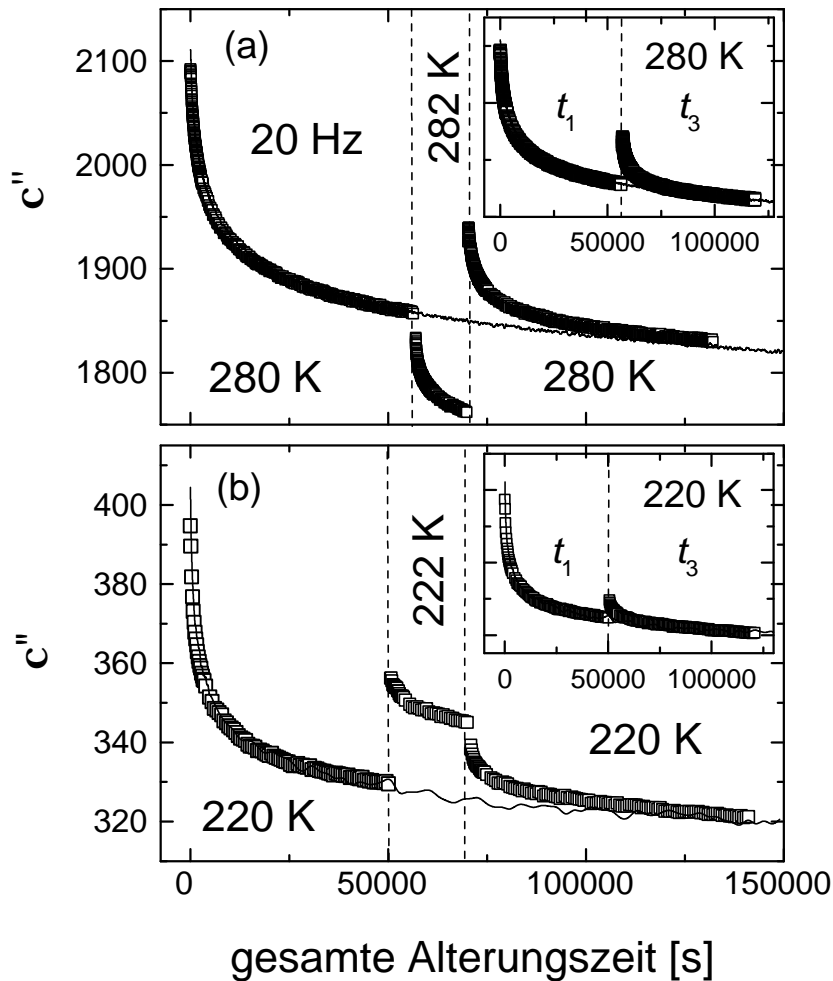


Abb. 5.14: Alterung zweier positiver Temperaturzyklen bei 280 K – 282 K – 280 K (a) und bei 220 K – 222 K – 220 K (b) für eine Frequenz von jeweils 20 Hz. Die Einschübe zeigen die Alterung bei 280 K bzw. 220 K während der Temperaturzyklen, die durchgezogenen Linien die Alterung bei 280 K und 220 K ohne Unterbrechung. Die Alterungszeiten betragen  $t_1 = 56000$  s und  $t_2 = 15000$  s (a) bzw.  $t_1 = 51000$  s und  $t_2 = 20000$  s (b).

Sehr interessant ist der Vergleich mit dem Ferromagneten  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_{0,75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  [Jo-No99], der in der Literatur als „re-entrant“ Ferromagnet bezeichnet wird. Ein solches „re-entrant“ Phänomen liegt dann vor, wenn eine Substanz bei tiefen Temperaturen eine ungeordnete Phase wieder einnimmt („re-enters“), nachdem bei höheren Temperaturen bereits eine geordnete Phase vorlag.  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_{0,75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  bildet neben der ferromagnetischen Phase unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  bei tiefen Temperaturen unterhalb  $T_{RSG}$  ein Spin-Glas, die sogenannte „re-entrant“ Spin-Glas Phase. Bei Erhöhung der Temperatur über  $T_{RSG}$  liegt wieder die ferromagnetische Phase vor, die dann auch als „re-entrant“ Phase bezeichnet wird.  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_{0,75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  zeigt in der ferromagnetischen Phase ein analoges Verhalten zu PMN-10PT. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung auf eine kleine äußere Störung zeigt in  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_{0,75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  keinen Unterschied nach einem positiven oder negativen Temperaturzyklus. Bei tieferen Temperaturen in der Spin-Glas Phase von  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_{0,75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen negativem und positivem Temperaturzyklus. Nach einem positiven Temperaturzyklus wird die Alterung neu gestartet, während dies bei einem

negativen Temperaturzyklus nicht der Fall ist (analog zum Spin-Glas  $\text{CdCr}_{1,7}\text{In}_{0,3}\text{S}_4$  [VBHL95]).

Zum Schluß dieses Abschnitts seien noch einige Anmerkungen zu den Amplituden des Imaginärteils  $c''$  der Suszeptibilität gemacht. Bei den unterschiedlichen hier diskutierten Temperaturzyklen erscheint es zunächst nicht plausibel, warum  $c''$  zu Beginn von  $t_2$  einmal oberhalb und ein anderes mal unterhalb des Wertes von  $c''$  am Ende von  $t_1$  liegt. Zum einen ist dies dadurch begründet, daß, je nach Starttemperatur  $T_1$ , Größe und Richtung von  $\Delta T$ , unterschiedlich starke neue Alterungsprozesse einsetzen. Andererseits wird der *instantane* Beitrag zur Suszeptibilität  $c''(T, t_w = 0)$  unterhalb des Maximums in  $c''$  mit abnehmender Temperatur stetig kleiner (vgl. Abb. 4.1(b)) und je nachdem, ob man einen negativen oder positiven Temperatursprung macht bzw. wie groß dieser Temperatursprung ist, ändert sich der Wert von  $c''(t_w = 0)$  zu Beginn eines neuen Alterungsprozesses entsprechend. Während bei den Temperaturzyklen bei 280 K die Amplituden nach einem Temperatursprung weitestgehend durch die Größe des instantanen Beitrages  $c''(T, t_w = 0)$  bestimmt werden (vgl. Abb. 5.11 und 5.14(a) mit Abb. 5.10), beobachtet man bei 220 K, daß nach einem Temperatursprung kaum neue Alterungsprozesse einsetzen und sich  $c''(T, t_2 = 0)$  deutlich vom instantanen Beitrag  $c''(T, t_w = 0)$  bei der gleichen Temperatur unterscheidet (vgl. Abb. 5.13 und 5.14(b) mit Abb. 4.1(b)).

## 5.4 Loch-Recovery, ein Alterungseffekt?

Wie in den vergangenen Kapiteln ausführlich diskutiert wurde, zeigt PMN-10PT starke Alterungseffekte, die entscheidend von der Temperaturvorgeschichte abhängen. Hinzu kommt eine signifikante Änderung der Alterung nach Abkühlung in einem starken DC-Feld oder bei Erhöhung der elektrischen Feldamplitude zur Messung der frequenzabhängigen (dann nichtlinearen bzw. feldabhängigen) dielektrischen Suszeptibilität. Ein ähnliches „Alterungsverhalten“ wie bei den in Kap. 5.3 beschriebenen Temperaturzyklen zeigen elektrische Feldzyklen am PMN Einkristall [CCW01] und magnetische Feldzyklen an Spin-Gläsern [VBDH95]. Statt eines Temperatursprunghes zu einer niedrigeren oder höheren Temperatur und zurück wurde dort gezeigt, daß das Ein- und Ausschalten eines Feldes ebenso neue Alterungsprozesse hervorruft wie ein Temperatursprung. Die Rückkehr auf die ursprüngliche Nullfeld-Alterungskurve nach Ausschalten des Feldes nimmt in dem PMN Einkristall allerdings deutlich mehr Zeit in Anspruch als am Ende eines Temperaturzyklus. Das in [CCW01] angelegte DC-Feld ist mit 400 V/cm dabei nur unwesentlich größer als das größte für das Lochbrennen benutzte Pumpfeld (385 V/cm).

Der Lochbrennprozeß wiederum führt, wie in Kap. 4.3 gezeigt wurde, zu einer lokalen Beschleunigung der Polarisationsantwort und treibt das System somit ebenso wie ein Feld- oder Temperatursprung aus dem Gleichgewicht. Interpretiert man nun die Rückkehr ins Gleichgewicht als verallgemeinerten Alterungsprozeß, so liegt es nahe, die Reequilibrierungsdaten analog den Alterungsdaten mit einem Potenzgesetz der Form

$$\Delta P_{\max}(t_w) = P_0 (t_w + t_0)^{-a} \quad (5.6)$$

anzupassen. In Abb. 5.15 ist ein solcher Fit bei einer Temperatur von 275 K im Vergleich zu einer Anpassung mit einer Kohlrauschfunktion zu sehen. Sieht man von der Abweichung bei sehr kurzen Wartezeiten ab, so lassen sich die Daten ebenso gut mit einem Potenzgesetz wie mit einer Kohlrauschfunktion anpassen.

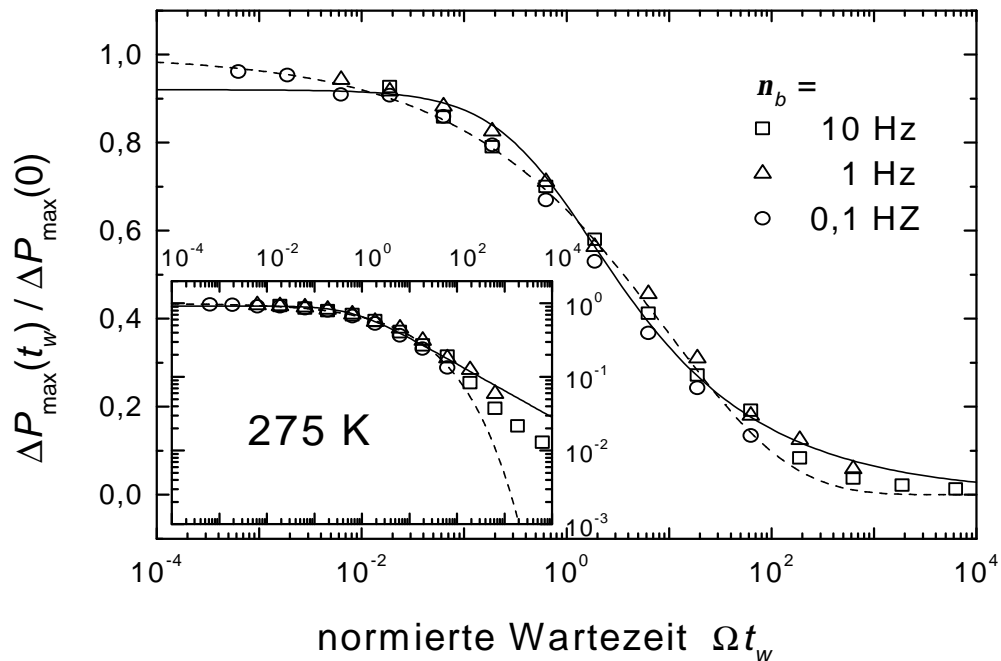


Abb. 5.15: Recoverydaten der maximalen spektralen Modifikation  $\Delta P_{max}$  aus einer Lochbrennmessung bei  $T = 275$  K. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit mit einem Potenzgesetz nach Gl. (5.6). Der Exponent  $a$  beträgt  $0,36 \pm 0,05$ , der Parameter  $t_0$   $0,65/W$ . Zum Vergleich ist der Fit mit einer Kohlrauschfunktion (gestrichelt) aus Abb. 4.19(a) eingezeichnet. Der Einschub zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung. Die Daten sind identisch mit denen in Abb. 4.19(a).



## Kapitel 6

### Stochastische dielektrische Anregung an PMN-10PT

In der Vergangenheit wurde Rauschen in einem Experiment als großes Problem betrachtet. Während man in den meisten Experimenten nach wie vor darum bemüht ist, die Größe des Rauschens gegenüber der des zu messenden Signals zu minimieren, besteht aber gerade für ungeordnete Materialien die Möglichkeit, durch die Messung einer fluktuierenden („rauschenden“) Größe oder über die Anregung mit einem Feld, das die Eigenschaften eines Rauschens erfüllt, neue Informationen über das untersuchte Material zu erhalten (Einen guten Überblick über unterschiedliche Untersuchungsmethoden rauschender Größen in ungeordneten Materialien findet man z.B. in [Weiss96]).

In diesem Kapitel werden erste experimentelle Resultate präsentiert, die mit der in Kap. 2.6 beschriebenen Methode der stochastischen dielektrischen Anregung am Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT erhalten wurden. Zunächst aber soll an einem einfachen System die Auswertung der Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) zwischen der Anregung mit einer Galois-Folge und der daraus resultierenden Polarisation  $P(t)$  demonstriert werden.

#### 6.1 Test an einem RC-Glied

Um die Methode der stochastischen Anregung zu testen, wurde ein RC-Glied verwendet. Dieses bestand aus einer Serienschaltung eines Kondensators mit einer frequenzunabhängigen Kapazität  $C$  und einem Widerstand  $R$ . Wird der Kondensator eines solchen RC-Gliedes mit einem ausreichend langen Feldpuls aufgeladen, zerfällt die entstandene Polarisation  $P$  nach Abschalten des Pulses exponentiell mit der Zeitkonstanten  $t_{RC} = RC$ . Ein RC-Glied verhält sich im Zeitgebiet also analog zu einem Debye-Relaxator. Die Impulsantwortfunktion  $\mathbf{j}(t)$ , d.h. die negative Zeitableitung der Antwortfunktion  $\Phi(t)$ , ist für ein RC-Glied durch die Exponentialfunktion  $t^{-1} \exp(-t/t)$  mit der gleichen Zeitkonstante  $t$  gegeben, die auch die Antwortfunktion charakterisiert.

Im folgenden sollen der Zerfall der Polarisation nach Abschalten eines Feldpulses und die Kreuzkorrelation zwischen der Polarisation  $P(t)$  und einer anregenden Galois-Folge der Periode  $2^{15}$  miteinander verglichen werden. Dazu wurde ein RC-Glied mit einem Widerstand  $R = 1,2 \text{ M}\Omega$  und einer Kapazität  $C = 1 \text{ }\mu\text{F}$ , d.h. mit der Zeitkonstanten  $t_{RC} = 1,2 \text{ s}$ , benutzt. Die verwendete Feldstärke sowohl für die anregende Galois-Folge als auch für den Feldpuls betrug  $62,5 \text{ V/cm}$ . Die Kreuzkorrelationsfunktion  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  (vgl. Gl. (2.42)) ist in Abb. 6.1 für zwei verschiedene Pulsabstände der Galois-Folge ( $t_p = 3 \text{ ms}$  und  $30 \text{ ms}$ ) gezeigt. Zum Vergleich ist der Polarisationszerfall nach Abschalten eines konstanten Feldes aufgetragen. In sehr guter Übereinstimmung erhält man aus beiden Experimenten das gleiche Resultat. Insbesondere zeigt die Auswertung der Korrelationsfunktion  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  keine Abhängigkeit von den verwendeten Pulsabständen der Galois-Folge. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf

hingewiesen, daß der Polarisationszerfall  $P(t)_{E=0}$  durch  $1 - \Phi(t)$  (wobei  $\Phi$  die Antwortfunktion bezeichnet) und die Kreuzkorrelationsfunktion  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  durch die Impulsantwortfunktion  $\mathbf{j}(t)$  des Systems gegeben ist. Im betrachteten Fall eines Debye-Relaxators zeigen die Zeitverläufe von  $\mathbf{j}(t)$  und  $1 - \Phi(t)$  aber keine Unterschiede, da man bei Differentiation einer Exponentialfunktion nach der Zeit wiederum eine Exponentialfunktion erhält.

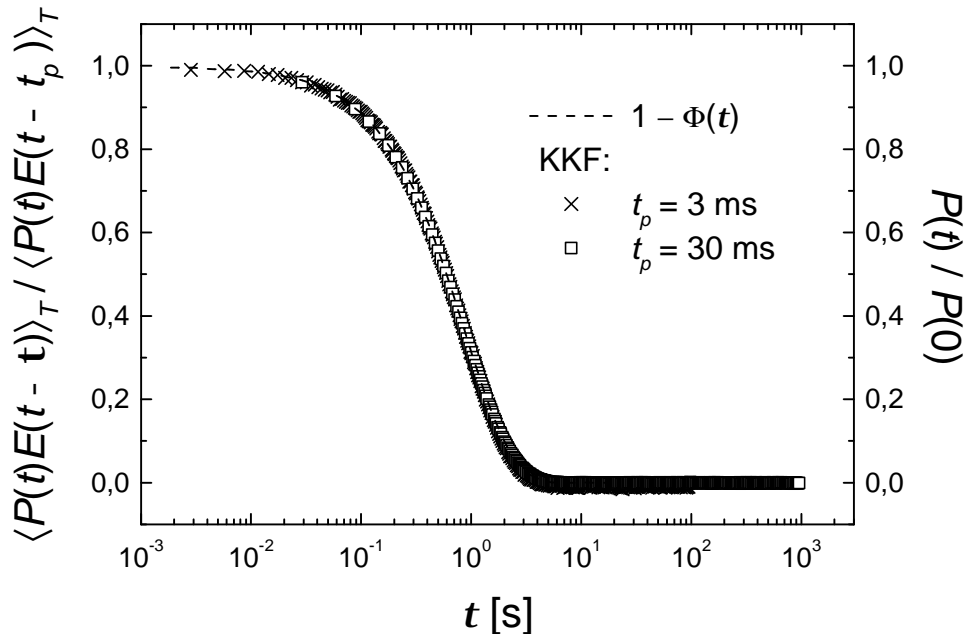


Abb. 6.1: Auf den Anfangswert normierte KKF  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  zwischen anregendem Feld  $E$  ( $E_p = \pm 62,5 \text{ V/cm}$ ) und der Polarisation  $P$  für ein RC-Glied mit der Zeitkonstanten  $\tau_{RC} = 1,2 \text{ s}$ . Der Pulsabstand betrug  $3 \text{ ms}$  bzw.  $30 \text{ ms}$ . Die gestrichelte Linie zeigt die Impulsantwortfunktion  $\mathbf{j}(t)$  des RC-Gliedes.

## 6.2 Feld-Polarisations-Kreuzkorrelation in PMN-10PT

Die Kreuzkorrelationsfunktionen  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  in PMN-10PT wurden analog wie die für das RC-Glied (siehe Kap. 6.1) bestimmt. Die Anregung mit einer Galois-Folge der Periode  $2^{20} - 1$  erfolgte stets über mindestens drei Perioden. Dabei konnte bei der Auswertung der KKF kein signifikanter Unterschied zwischen der ersten oder der dritten Periode des Polarisationssignals festgestellt werden, so daß Einschwingvorgänge offensichtlich keine Rolle spielen.

Abb. 6.2 zeigt  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  für vier verschiedene Pulsabstände  $t_p$  zwischen  $0,1 \text{ ms}$  und  $3 \text{ ms}$  bei einer Temperatur von  $275 \text{ K}$  und einer Stärke der Feldpulse  $E_p$  von  $\pm 375 \text{ V/cm}$ . Man sieht, daß die KKF in PMN-10PT sehr stark abfällt, bevor das Signal vom Untergrundrauschen überdeckt wird. Über eine Zeitspanne von ca. 5 Dekaden nimmt sie um 4 Größenordnungen ab. Für die Anregung mit einer Galois-Folge der Periodenlänge  $2^{20} - 1$  wurde anhand von Abb. 2.11 ein dynamischer Bereich für die Autokorrelationsfunktion (AKF)  $\langle E(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  von ca. 5 Größenordnungen ermittelt. Die AKF fällt für Zeitverschiebungen  $\mathbf{t} \neq 0$  sofort auf ca.  $10^{-5}$  ab (Abb. 2.11). Man verliert im Experiment also ca. 1 Dekade gegenüber dem

theoretisch möglichen Meßbereich der Ordinate für die KKF bei Anregung mit einer Galois-Folge der Periodenlänge  $2^{20} - 1$ .

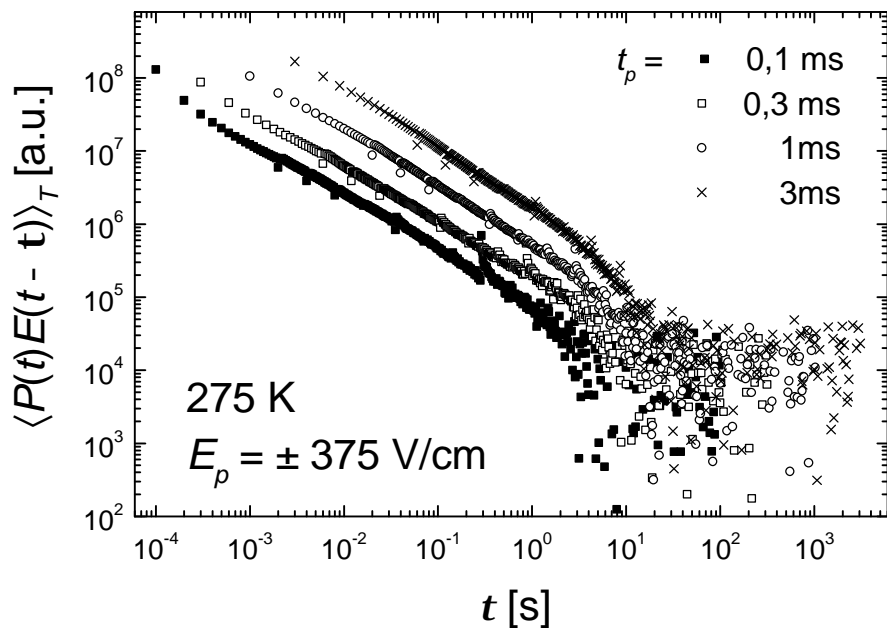


Abb. 6.2: KKF  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  für PMN-10PT bei 275 K und einer Pulsfeldstärke  $E_p = \pm 375$  V/cm. Die Pulsabstände  $t_p$  variierten von 0,1 ms bis 3 ms. Die Ursache des Peaks bei  $t = 0,3$  s in der KKF für  $t_p = 0,1$  ms ist unklar.

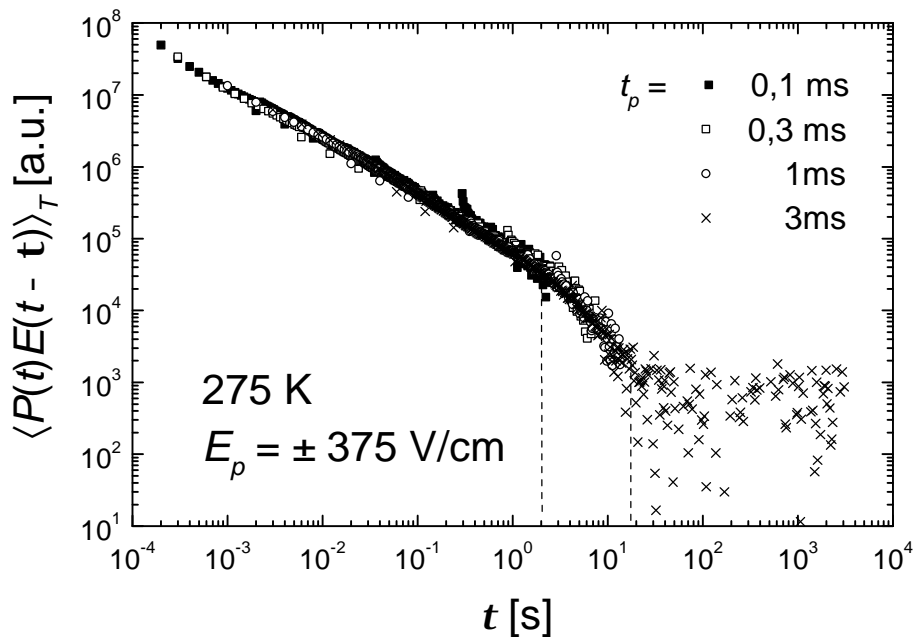


Abb. 6.3: KKF der gleichen Daten wie in Abb. 6.2. Die Anfangswerte der KKF sind auf den entsprechenden Wert der KKF mit dem kürzesten Pulsabstand  $t_p = 0,1$  ms normiert. Die Markierung zeigt den Zeitbereich, in dem die KKF beginnt, schneller abzufallen.

Auf den ersten Blick scheint die KKF von PMN-10PT für unterschiedliche  $t_p$  unterschiedlich schnell abzufallen. Es liegt jedoch nahe, daß die Korrelationsfunktionen unterschiedliche Amplituden aufweisen. Je länger ein Puls während der Anregung in eine Richtung geschaltet

ist, desto stärker wird die Probe in diese Richtung polarisiert. Es ist daher offensichtlich, daß bei gleichen Zeiten  $t$  der absolute Wert der nicht normierten Korrelationsfunktion mit steigendem  $t_p$  größer wird. Abb. 6.3 zeigt deshalb eine Auftragung, in der die jeweiligen Anfangswerte der KKF ( $t_p = 300 \mu\text{s}$ ,  $1\text{ms}$ ,  $3\text{ms}$ ) auf die entsprechende Amplitude des Wertes zur gleichen Zeit  $t$  der KKF mit dem kürzesten Pulsabstand  $t_p = 100 \mu\text{s}$  skaliert sind. Aus dieser Auftragung ist zu erkennen, daß im Zeitbereich  $2 \text{ s} \leq t \leq 20 \text{ s}$  die KKF etwas steiler abfällt als für kleinere  $t$ , bevor sie in das Untergrundrauschen übergeht. Dies bedeutet, daß die Korrelation zwischen dem Feld  $E$  und der Polarisation  $P$  für lange Zeiten  $t$  schneller zerfällt als für kürzere Zeiten. Da man diese Änderung der Steigung bei allen Pulszeiten  $t_p$  beobachtet, kann ausgeschlossen werden, daß es sich um einen apparativen Effekt handelt, weil die Änderung der Steigung dann (entsprechend  $t_p$ ) bei unterschiedlichen Zeiten auftreten sollte.

### 6.2.1 Kreuzkorrelation bei verschiedenen Pulsfeldstärken $E_p$

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit die Größe der Pulsfeldstärke  $E_p$  der Galois-Folge einen Einfluß auf die Kreuzkorrelation zwischen dem anregenden Feld und der erzeugten Polarisation hat.

Abb. 6.4 zeigt die KKF  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  bei Anregung mit einer Galois-Folge der Periodenlänge  $2^{20} - 1$ , einem Pulsabstand  $t_p = 0,3 \text{ ms}$  und den Pulsfeldstärken  $|E_p| = 125 \text{ V/cm}$ ,  $375 \text{ V/cm}$  und  $1250 \text{ V/cm}$  bei einer Temperatur von  $250 \text{ K}$ . Während bei einer Erhöhung der Pulsfeldstärke von  $125 \text{ V/cm}$  auf  $375 \text{ V/cm}$  qualitativ keine Änderung der KKF zu beobachten ist, fällt die KKF bei einer Anregung mit Feldpulsen der Stärke  $1250 \text{ V/cm}$  deutlich stärker ab. Offensichtlich befindet man sich bei Feldpulsen dieser Stärke nicht mehr im Bereich der schwachen Anregung, so daß sich nichtlineare Effekte bemerkbar machen. Bis zu Feldstärken von  $\pm 375 \text{ V/cm}$  erhält man jedoch unabhängig von der Größe des anregenden Feldes  $E(t)$  durch die Bildung der Kreuzkorrelation  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  den linearen Anteil der Impulsantwortfunktion.

In einem nichtlinearen System läßt sich die Systemantwort  $y(t)$  im allgemeinen in eine Potenzreihe nach aufsteigenden Potenzen der Anregung  $x(t)$  entwickeln:

$$y(t) = \sum_{i=0}^{\infty} y_i(t) , \quad (6.1)$$

mit

$$\begin{aligned} y_0(t) &= k_0 \\ y_1(t) &= \int_0^{\infty} k_1(\mathbf{t}) x(t-\mathbf{t}) d\mathbf{t} \\ y_2(t) &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} k_2(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) x(t-\mathbf{t}_1) x(t-\mathbf{t}_2) d\mathbf{t}_2 d\mathbf{t}_1 \\ &\dots \end{aligned} \quad (6.2)$$

Diese Reihe wird als *Volterra-Reihe* bezeichnet [Blüm87 und Referenzen darin].  $k_n$  bezeichnet den Volterra-Integralkern  $n$ -ter Ordnung. Der Integralkern erster Ordnung  $k_1$  entspricht bei einer Anregung mit weißem Rauschen der Kreuzkorrelation  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$ . Die Summe der



Funktionale nullter und erster Ordnung,  $y_0 + y_1(t)$ , ergeben die lineare Systemantwort. Nichtlineare Beiträge zur Systemantwort erhält man erst durch die Auswertung der höheren Ordnungen ( $n \geq 2$ ) der Integralkerne (siehe Bemerkungen in Kap. 6.3).

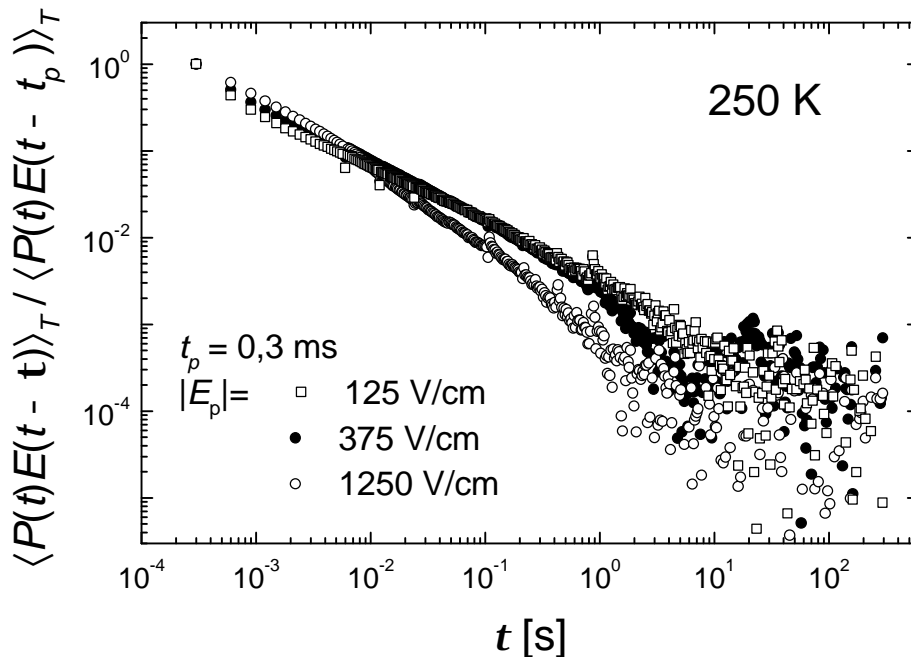


Abb. 6.4: Auf den jeweiligen Anfangswert normierte KKF von PMN-10PT für verschiedene Pulsfeldstärken  $E_p$ . Die Temperatur betrug 250 K und der Pulsabstand 0,3 ms.

Bei zu starker Anregung stimmt die KKF  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  offensichtlich nicht mehr mit dem Integralkern  $k_1$  überein.  $k_1$  ergibt sich folglich aus dem Grenzwert  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  für schwache Anregungen  $E(t)$ . Für die weiteren Untersuchungen wurden die Feldstärken daher auf  $|E_p| \leq 375$  V/cm begrenzt.

## 6.2.2 Kreuzkorrelation bei verschiedenen Temperaturen

Um das Verhalten der Korrelation zwischen Feld und Polarisation weiter zu untersuchen, sollen die Korrelationsfunktionen für die beiden in PMN-10PT untersuchten Temperaturen (250 K und 275 K) bei sonst gleichen experimentellen Bedingungen miteinander verglichen werden.

Abb. 6.5 zeigt die Kreuzkorrelationen  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  für eine Feldstärke  $E_p = \pm 375$  V/cm und einen Pulsabstand  $t_p = 0,3$  ms bei 250 K und 275 K. Die KKF sind dabei beide auf den Anfangswert  $t = 0,3$  ms normiert. Für die beiden untersuchten Temperaturen ist kein Unterschied im Verlauf der Korrelation festzustellen. Erwarten würde man bei tieferen Temperaturen einen langsameren Korrelationszerfall, bedingt durch die zunehmend langsamere Dynamik und die Verbreiterung der Relaxationszeitenverteilung. Daß eine solche Temperaturabhängigkeit nicht beobachtet wird, könnte durch den endlichen mit einer Galois-Folge der Periode  $2^{20} - 1$  angesprochenen Frequenzbereich bedingt sein. Unabhängig von der Temperatur wird nur ein Teil des Frequenzspektrums der Probe angeregt (vgl. Kap. 2.6.3). Eine Verbreiterung der Relaxationszeitenverteilung mit abnehmender Temperatur ist bei einer Anregung über einen beschränkten Frequenzbereich dann nicht notwendigerweise zu sehen.

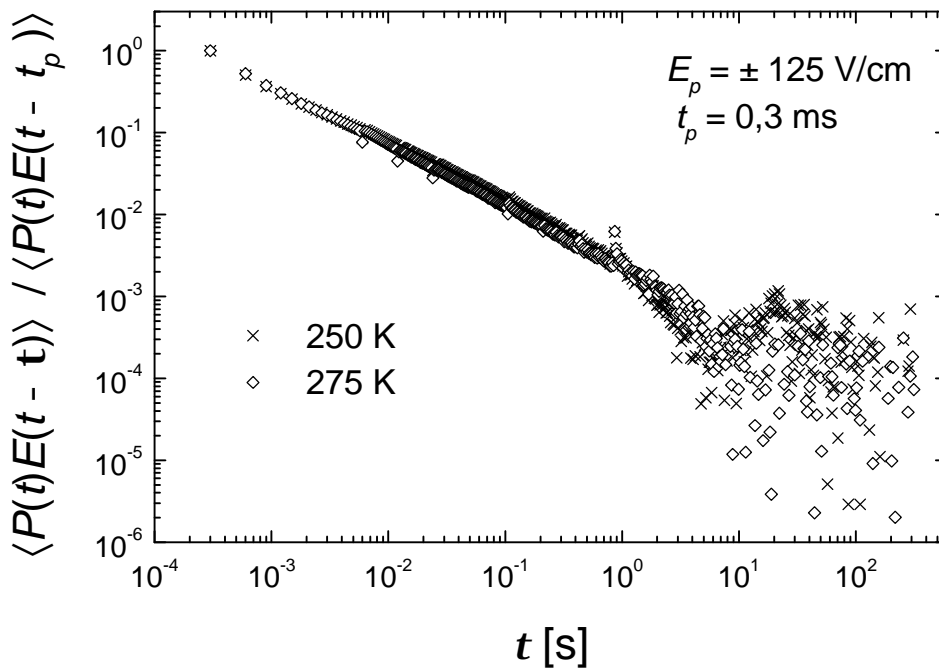


Abb. 6.5: Auf den jeweiligen Anfangswert normierte KKF für verschiedene Temperaturen. Der Pulsabstand  $t_p$  betrug stets 0,3 ms, die Feldstärke  $E_p \pm 375$  V/cm.

### 6.2.3 Integration der Kreuzkorrelationsfunktion

Durch Integration der Impulsantwortfunktion  $\mathbf{j}$  erhält man nach Gl. (2.10) die Antwortfunktion  $\Phi$  des Systems. Da  $\mathbf{j}(t)$  durch die KKF  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  gegeben ist (siehe Anhang A.4), wurde im nächsten Schritt das Integral über die KKF berechnet:

$$\Phi(t) = \int_0^T \langle P(t)E(t-t) \rangle_T dt \quad . \quad (6.3)$$

Das Ergebnis für zwei verschiedene Pulsabstände  $t_p$  (300  $\mu$ s und 1 ms) bei einer Temperatur von 275 K ist in Abb. 6.6 gezeigt.  $\Phi(t)$  zeigt einen von  $t_p$  unabhängigen Verlauf, der recht gut mit einer Kohlruschfunktion mit einem Streckungsparameter  $\mathbf{b} = 0,42$  angepaßt werden kann.<sup>1</sup> Die mittlere Zeitskala  $\langle t_K \rangle = 5,2$  s von  $\Phi(t)$  entspricht ungefähr der Zeit, bei der die normierte KKF stärker abzufallen beginnt (vgl. Abb. 6.3). Aus der Messung des Imaginärteils  $\epsilon''$  der dielektrischen Konstante in der Frequenzdomäne in Kap. 4.1.1 ergibt sich aus der Auswertung der frequenzabhängigen Maxima in  $\epsilon''$  via  $\langle t \rangle = 1/(2\pi\nu)$  eine mittlere Relaxationszeit von 5,2 s bei einer Temperatur von 277,5 K (vgl. Gl. (4.1) und Abb. 4.2). Bei 275 K erhält man dort eine mittlere Zeitskala der Relaxation von ca. 300 s, die deutlich größer als die hier mit der KKF ausgewerteten Zeitskala ist. Die mittlere Zeitskala aus der gepulsten dielektrischen Spektroskopie  $\langle t_{\text{puls}} \rangle$  liegt bei 275 K ebenso bei ca. 200 bis 300 s (siehe Abb. 4.4).

<sup>1</sup>  $\Phi(t)$  ist nur für  $t \leq 30$  s gezeigt, da für größere  $t$  das relativ starke Rauschen (vgl. Abb. 6.2 und 6.3) bedingt durch die logarithmische Zeiteinteilung extrem große und störende Beiträge zu  $\Phi(t)$  liefert.

Im Vergleich zu der mit einer Feldstufe oder nach einem Feldpuls gemessenen Antwortfunktion  $P(t)$  (vgl. Abb. 4.7(a) bzw. Abb. 4.3) weicht  $\Phi(t)$  deutlich weniger von einer exponentiellen Antwortfunktion ab. Während bei Anlegen einer Feldstufe alle Frequenzkomponenten zur Antwortfunktion beitragen, ist der zugrundeliegende Frequenzbereich der integrierten KKF  $\Phi(t)$  durch die Länge einer Periode und den Pulsabstand der anregenden Galois-Folge auf  $\mathbf{n}_0 \leq \mathbf{n} \leq \mathbf{n}_N$  eingeschränkt, wobei die Grenzfrequenzen  $\mathbf{n}_0$  und  $\mathbf{n}_N$  gegeben sind durch  $\mathbf{n}_0 = 1/[(2^T - 1)t_p]$  und  $\mathbf{n}_N = 1/(2t_p)$  (vgl. Kap. 2.6.3). Deshalb erhält man für die Antwortfunktion nach dieser Auswertung eine deutlich kleinere Zeitkonstante als z.B. aus der Analyse der gepulsten dielektrischen Spektroskopie (vgl. Kap. 4.1.2).

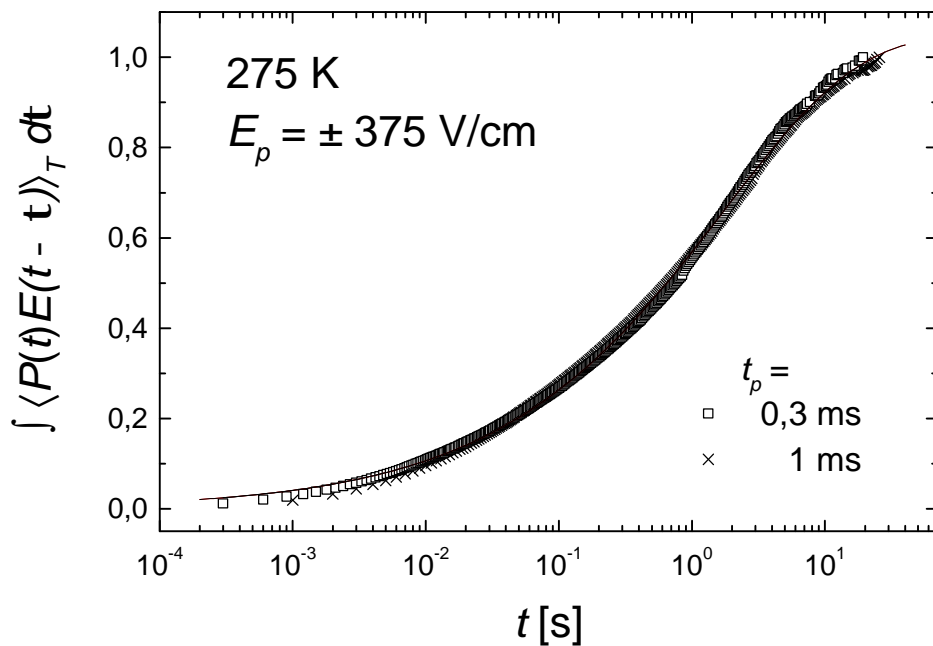


Abb. 6.6: Über eine Periode der Galois-Folge integrierte KKF für  $T = 275$  K und  $E_p = 375$  V/cm. Der Verlauf ist unabhängig von dem gewählten Pulsabstand  $t_p$ . Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit nach der Kohlrauschfunktion.

## 6.2.4 Frequenzspektrum der Kreuzkorrelation

Anhand der in Kap. 2.6.4 beschriebenen Methode zur Auswertung der Fouriertransformation der Kreuzkorrelation soll im folgenden das Frequenzspektrum der Kreuzkorrelation von PMN-10PT berechnet werden. Dazu wurde sowohl die anregende Galois-Folge  $x(t)$  als auch die entsprechende Polarisierung  $y(t)$  in 30 gleich lange Segmente mit je  $2^{15}$  Wertepaaren  $(x_i, y_i)$  eingeteilt und separat fouriertransformiert. Die Bildung des Scharmittels erfolgte nach Gl. (2.46).

Abb. 6.7 zeigt den Real- (a) und den Imaginärteil (b) der so berechneten Fouriertransformierten  $H(\mathbf{n})$  der Kreuzkorrelation (d.h. der Impulsantwortfunktion  $\mathbf{j}(t)$ ) für die Pulsabstände  $t_p = 0,3$  ms und 3 ms. Die Real- und Imaginärteile  $H'(\mathbf{n}, t_p = 0,3$  ms) und  $H'(\mathbf{n}, t_p = 3$  ms) bzw.  $H''(\mathbf{n}, t_p = 0,3$  ms) und  $H''(\mathbf{n}, t_p = 3$  ms) zeigen im Frequenzbereich, in dem beide Messungen überlappen, eine recht gute Übereinstimmung. Lediglich am Rand des Frequenzbereiches

zeigt  $H''(\mathbf{n}, t_p = 3 \text{ ms})$  eine deutliche Abweichung von  $H''(\mathbf{n}, t_p = 0,3 \text{ ms})$ , die durch den „Abbrucheffekt“ der Fouriertransformation über ein endliches Zeitintervall entsteht.

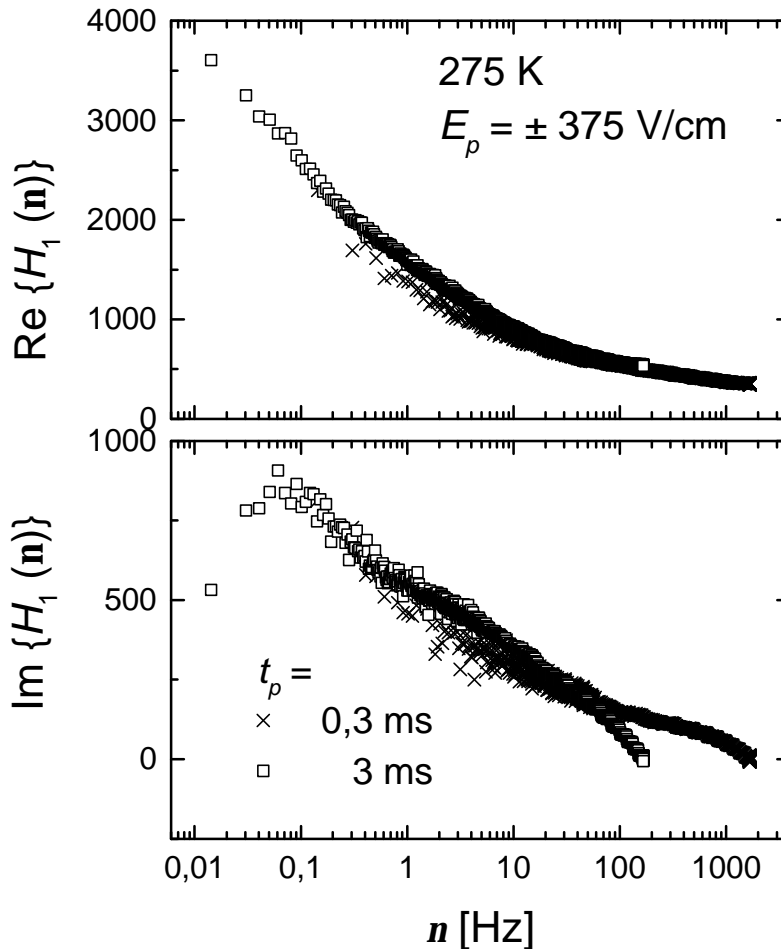


Abb. 6.7: Real- (a) und Imaginärteil (b) der Fouriertransformierten  $H_1(\mathbf{n})$  der KKF  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  für die Pulsabstände 0,3 ms und 3 ms. Aufgetragen ist jeweils das Scharmittel über 30 Abschnitte à  $2^{15}$  Werte nach Gl. (2.46).

Zum Vergleich ist in Abb. 6.8 die Fouriertransformierte der KKF  $H(\mathbf{n})$  gezeigt, die man erhält, wenn man die Fouriertransformation über die komplette Periodenlänge  $2^{20} - 1$  bildet und nicht, wie in Abb. 6.7 geschehen, über einzelne Zeitensembles mittelt.  $H(\mathbf{n})$  ist vor allem bei kleinen Frequenzen deutlich verrauschter. Dabei ist zu beachten, daß die in den Abb. 6.7 und 6.8 gezeigten Datensätze jeweils logarithmisch auf ca. 200 Punkte pro Dekade gemittelt sind. In Abb. 6.7 wird das Signal zu Rausch Verhältnis dadurch nur unwesentlich besser, während es für große Frequenzen in Abb. 6.8 deutlich besser wird. Eine solche Mittelung ist dann nicht mehr zulässig, wenn im Spektrum sehr schmale Peaks auftauchen. Erst dann kommt der Vorteil der Bildung des Scharmittels über die Fouriertransformation vieler Zeitabschnitte voll zur Geltung. Der Nachteil dieser Methode ist der Informationsverlust bei kleinen Frequenzen, da, wie bereits in Kap. 2.6.4 erwähnt, sich die Grundfrequenz von  $1/(t_p \cdot 2^{20})$  auf  $1/(t_p \cdot 2^{15})$  erhöht.

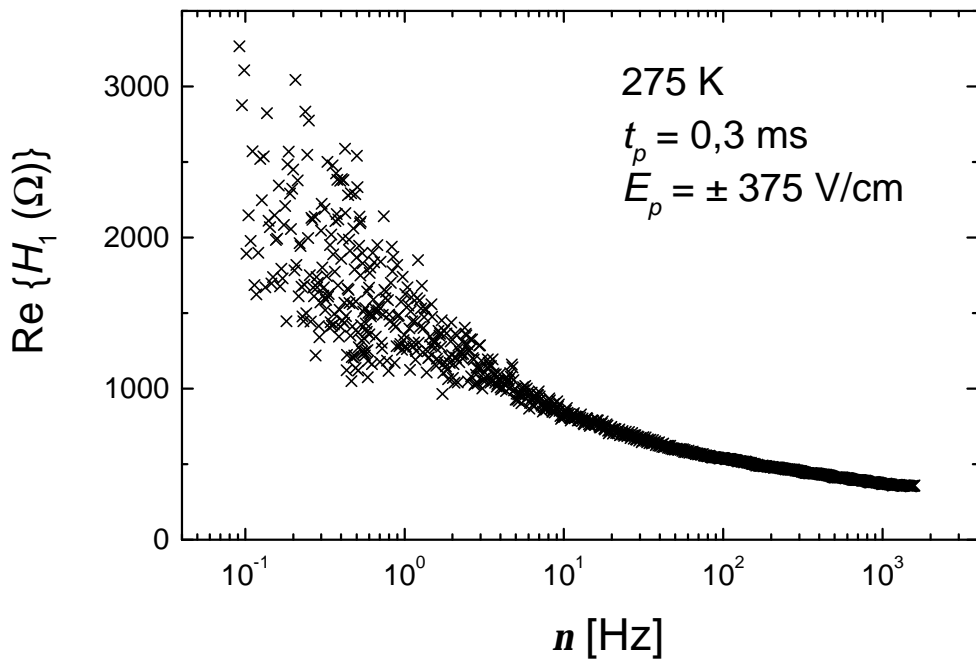


Abb. 6.8: Realteil der Fouriertransformierten  $H_1(\mathbf{n})$  der KKF  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  bei Berücksichtigung der kompletten Periodenlänge  $2^{20} - 1$ . Der Pulsabstand betrug 0,3 ms.

### 6.3 Abschließende Bemerkungen

Die in diesem Kapitel vorgestellte Methode der stochastischen dielektrischen Anregung mit einer Galois-Folge, die in guter Näherung ein weißes Rauschen darstellt, bietet neben Standardmethoden der dielektrischen Spektroskopie eine weitere Möglichkeit, lineare und nichtlineare Eigenschaften von ungeordneten Materialien zu untersuchen. Durch die Erweiterung der Untersuchung der Kreuzkorrelationsfunktion  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}) \rangle_T$  mit einer Zeitverschiebung  $\mathbf{t}$  (Kap. 6.2) auf die Untersuchung von Kreuzkorrelationsfunktion  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}_1) E(t - \mathbf{t}_2) \dots E(t - \mathbf{t}_n) \rangle_T$  mit *multiplen* Zeitverschiebungen  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \dots, \mathbf{t}_n$ , besteht die Möglichkeit, analog zu dem aus der NMR bekannten Verfahren [Blüm87, PBK92], in systematischer Weise höhere zeitliche Korrelationen aus diesen Funktionen zu extrahieren. Durch die Auswertung der Integralkerne der Ordnungen  $n > 1$  erhält man nach Gl. (6.2) die nichtlinearen Beiträge zur Systemantwort. Bei Anregung mit weißem Rauschen sind die Integralkerne  $k_n(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \dots, \mathbf{t}_n)$  gegeben durch die Kreuzkorrelationen  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}_1) E(t - \mathbf{t}_2) \dots E(t - \mathbf{t}_n) \rangle_T$ . Über eine Fouriertransformation besteht dann die Möglichkeit, die nichtlinearen Suszeptibilitäten  $c_{nl}$  des untersuchten Systems zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die oben angesprochenen Kreuzkorrelationen mit multiplen Zeitverschiebungen versuchsweise für zwei- und dreifache Zeitverschiebungen ausgewertet. In den so erhaltenen zweidimensionalen Spektren (bei einer Verschiebung von drei Zeitarargumenten wurde bei der Bildung der Korrelationsfunktion jeweils eine Zeit konstant gehalten) konnten allerdings keine signifikanten Außerdiagonal-Intensitäten festgestellt werden. Am Beispiel eines Schnittes durch  $\langle P(t)E(t - \mathbf{t}_1)E(t - \mathbf{t}_2)E(t - \mathbf{t}_3) \rangle_T$  entlang einer Zeitverschiebung

$t_1$  und konstanten Zeitverschiebungen  $t_2$  bzw.  $t_3$  ist dies in Abb. 6.9 für eine Temperatur von 250 K gezeigt. Signifikante von Null verschiedene Intensitäten in der KKF  $\langle P(t)E(t-t_1)E(t-9\text{ ms})E(t-30\text{ ms}) \rangle_T$  sind nur für die Zeitverschiebungen  $t_1 = t_2 = 9\text{ ms}$  und  $t_1 = t_3 = 30\text{ ms}$  zu sehen. Diese Intensitäten liefern wegen  $E(t-t)E(t-t) = E_p^2$  (für alle  $t$ ) gegenüber der eindimensionalen KKF  $\langle P(t)E(t-t) \rangle_T$  aber keine neuen Informationen. Die Auswertung der Integralkerne  $k_n$  ( $n > 2$ ) wurde daher für PMN-10PT nicht weiter verfolgt.

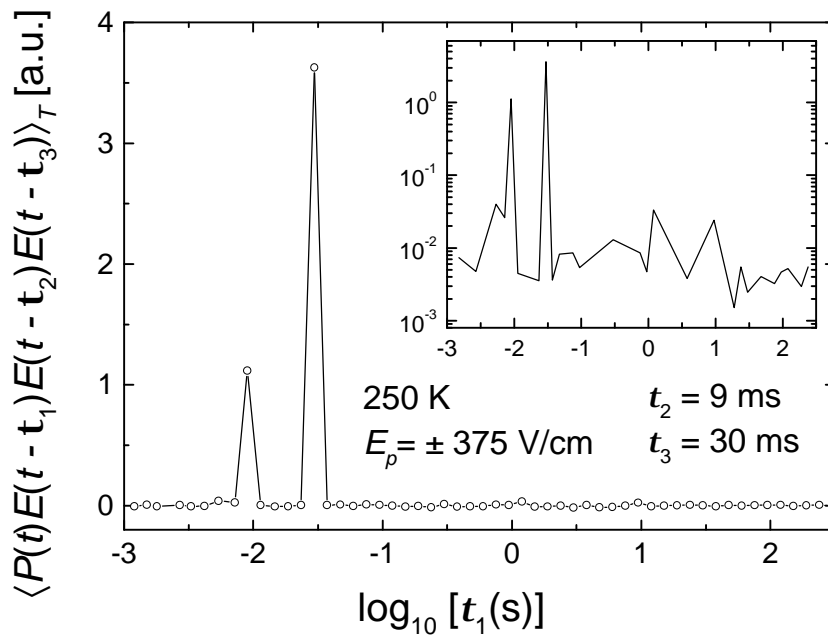


Abb. 6.9: Schnitt durch eine dreidimensionale KKF  $\hat{\mathbf{a}}P(t)E(t-t_1)E(t-t_2)E(t-t_3)\hat{\mathbf{n}}_T$  entlang  $t_1$  für  $t_2 = 9\text{ ms}$  und  $t_3 = 30\text{ ms}$ . Die Stärke der Feldpulse betrug  $\pm 375\text{ V/cm}$ . Der Einschub zeigt eine doppelt logarithmische Darstellung.

Während der stochastischen Experimente tauchten einige bisher nicht erwähnte Probleme auf, die hier noch dokumentiert werden sollen. Während einer Meßreihe wurde die Probe bei Anregung mit einer Galois-Folge bis zu  $10^6$  mal umgepolt, so daß bereits nach wenigen durchgeführten Messungen Ermüdungserscheinungen<sup>2</sup> an den Proben auftraten. Die Proben konnten auch durch Temperierung bei Temperaturen bis zu 500 K nicht wieder in ihren Ausgangszustand gebracht werden. Diese Ermüdungserscheinungen machten sich bei allen Proben in der Abnahme ihrer Polarisierbarkeit bemerkbar. Einige Proben zeigten nach mehreren Meßzyklen zudem eine verstärkte elektrische Leitfähigkeit. Außerdem mußten die Oberflächen der Proben bereits nach wenigen Messungen mit einer neuen Goldschicht bedampft oder besputtert werden.

<sup>2</sup> Diese Phänomen wird in der englischsprachigen Literatur als *Fatigue* bezeichnet. Beim Relaxor-Ferroelektrikum PLZT 8/65/35 treten solche Ermüdungserscheinungen z.B. nach  $10^4$  Feldzyklen bei elektrischen Feldstärken  $\geq 250\text{ kV/cm}$  auf [LBKFK99]. Die hier verwendeten Feldstärken waren mit maximal  $1250\text{ V/cm}$  zwar deutlich kleiner, dafür erfolgten aber bis zu  $10^6$  Umpolungen der Probe pro Messung und bis zu 1000 Umpolungen pro Sekunde.

## Kapitel 7

### Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene dielektrische Meßmethoden zur Untersuchung des Relaxor-Ferroelektrikums PMN-10PT zum Einsatz. Die Methode des nichtresonanten dielektrischen Lochbrennens ermöglichte es, je nach Wahl der Anregungsfrequenz nach unterschiedlichen Zeitskalen zu selektieren und separat die Rückkehr einzelner Subensembles des Relaxationsspektrums ins Gleichgewicht zu verfolgen. Die Tatsache, daß PMN-10PT wie viele andere ungeordnete Materialien über einen großen Temperaturbereich ein stark nicht-ergodisches Verhalten zeigt, hat zur Folge, daß starke Alterungsphänomene u.a. in der dielektrischen Suszeptibilität zu beobachten sind. Die Analyse dieses zeit-, temperatur- und frequenzabhängigen Alterungsverhaltens bot eine weitere Möglichkeit, die dielektrischen Eigenschaften von PMN-10PT zu untersuchen.

Die Ursachen, warum Relaxor-Ferroelektrika wie PMN-10PT in Zuständen einfrieren, die keine langreichweitige ferroelektrische oder antiferroelektrische Ordnung aufweisen, sind, wie bereits in Kap. 1 ausgeführt, bisher noch weitgehend unklar. Viele ihrer Eigenschaften lassen sich durch anisotrope Wechselwirkungen zwischen polaren Nanoregionen erklären und sind den Eigenschaften magnetischer Spin-Gläser sehr ähnlich [DoYu90, VLJCW92]. Die Untersuchungen von Glazounov und Tagantsev [Glaz97, GlTa98, TaGl98] hingegen haben gezeigt, daß bestimmte nichtlineare Eigenschaften nur mit einem Modell beweglicher Domänenwände beschrieben werden können (siehe Kap. 1.2.4). Nach diesem Modell verhielte sich PMN-10PT wie ein ungeordnetes Ferroelektrikum, dessen Domänenwände an durch die Unordnung entstehende Pinning-Zentren festhaften und somit eine langreichweitige Ordnung verhindern. Durch die lokale Verletzung der Stöchiometrie und der dadurch bedingten strukturellen Unordnung bzw. durch Wechselwirkungen zwischen benachbarten polaren Regionen entstehen elektrische Zufallsfelder, die sowohl in einem Spin-Glas Szenario als auch in einem Modell eines ungeordneten Ferroelektrikums eine wesentliche Rolle spielen (vgl. Kap. 1.2.4 (iii)).

Diese beiden Modelle werden momentan als die vielversprechendsten Ansätze in der Literatur diskutiert, um die dynamischen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika zu erklären. Anhand der wichtigsten Ergebnisse aus den Lochbrenn- und den Alterungsuntersuchungen soll im folgenden analysiert werden, welches der beiden Szenarien den Relaxationsmechanismus in PMN-10PT besser beschreibt.

#### 7.1 Dielektrisches Lochbrennen

In Kap. 4.3 wurde die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Lochbrennens untersucht. Dort konnte anhand der Frequenzselektivität gezeigt werden, daß ein heterogenes Relaxa-

tionsszenario in PMN-10PT vorliegt. In dem untersuchten Temperaturbereich ergab sich in guter Näherung der Zusammenhang<sup>1</sup>

$$\Omega_b t_{\max} = 1 \quad (7.1)$$

zwischen der Pumpfrequenz  $\Omega_b = 2\pi\nu_b$  und der Zeitskala  $t_{\max}$  der maximalen Modifikation. Dieses Ergebnis läßt aber nicht den Schluß zu, daß sich die Polarisationsantwortfunktion (Abb. 4.7(a)) aus einer Überlagerung einzelner debye-artiger Beiträge oder aus bereits intrinsisch verbreiterten nichtexponentiellen Elementarrelaxationen zusammensetzt.

Bei Anregung mit zwei Frequenzen konnten parallel zwei dielektrische Löcher erzeugt werden (Abb. 4.11) (im folgenden auch als *Doppelloch* bezeichnet), sofern die beiden Pumpfrequenzen  $\Omega_{b,1}$  und  $\Omega_{b,2}$  sich mindestens um drei Dekaden unterschieden. Dabei zeigte sich, daß für die Zeitskalen  $t_{\max}$  der maximalen spektralen Modifikation  $\Delta P_{\max}$  sowohl für die kleine als auch für die große Pumpfrequenz Gl. (7.1) erfüllt ist.

Eine interessante Frage tauchte bei der Untersuchung der Reequilibrierung des Doppelloches auf: Relaxieren die beiden spektralen Modifikationen mit derselben Zeitskala zurück ins Gleichgewicht wie nach einer Anregung mit nur einer Frequenz entsprechender Größe oder verändert sich deren Reequilibrierungszeitskala? Die Analyse der Reequilibrierung konnte dabei nur für das mit der kleineren Frequenz gebrannten dielektrischen Loches durchgeführt werden, da das Maximum des bei der größeren Frequenz erzeugten Loches sich nur bei den kürzesten ausgewerteten Wartezeiten deutlich genug von der gesamten Kurve abhob. Dies ist am Beispiel zweier Doppellöcher für  $t_w = 1$  ms und 0,3 s in Abb. 7.1 gezeigt. Während für eine sehr kurze Wartezeit von 1 ms deutlich zwei Maxima in  $\Delta P$  zu sehen sind, ist dies nach einer Wartezeit von 0,3 s bereits nicht mehr der Fall.

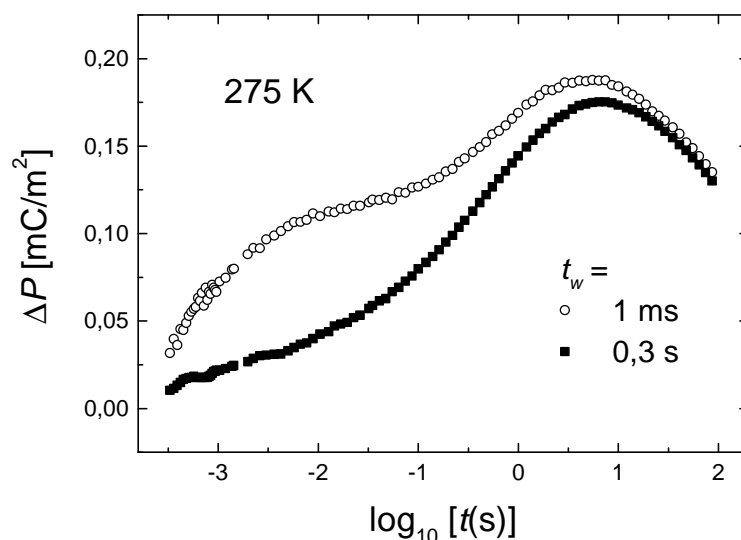


Abb. 7.1: Doppellöcher für zwei verschiedene Wartezeiten  $t_w$  bei einer Temperatur von 275 K. Die beiden Pumpfrequenzen betragen 30 Hz und 30 mHz, die Amplitude des Pumpfeldes jeweils 385 V/cm.

Die Rückkehr der Niederfrequenzlöcher ist in Abb. 4.19(a) für zwei verschiedene Pumpfrequenzen zusammen mit den Reequilibrierungsdaten, die aus Meßreihen mit Anregung bei

<sup>1</sup> Für die tiefste untersuchte Temperatur (275 K) ist Gl. (7.1) für Pumpfeldamplituden  $\leq 385$  V/cm sogar exakt erfüllt.



lediglich jeweils einer Frequenz resultieren, aufgetragen. Neben der Analyse von  $\Delta P_{\max}(t_w, 30 \text{ mHz})$  des mit 30 Hz / 30 mHz erzeugten Doppeloches wurde außerdem  $\Delta P_{\max}(t_w, 100 \text{ mHz})$  aus einer Messung ausgewertet, in der simultan mit den Frequenzen 10 Hz / 100 mHz gepumpt wurde. In der Auftragung der Reequilibrationskurven gegen die normierte Wartezeit  $\Omega t_w$  ist kein Unterschied in der Reequilibrationszeitskala zwischen denen des Doppeloches und einem einfachen Loch zu erkennen. Das bestätigt, daß es auf der Zeitskala der Lebenszeit der dielektrischen Löcher keinen Austausch gibt. Wäre ein Austausch zwischen dem Hoch- und dem Niederfrequenzloch mit einer Rate  $k > 1/t_{\text{req,langsam}}$  (wobei  $t_{\text{req,langsam}}$  die Reequilibrationszeit des Niederfrequenzloches bezeichnet) vorhanden, so wäre die effektive Lebenszeit des Niederfrequenzloches  $t'_{\text{req,langsam}}$  durch  $1/k$  gegeben [AnUl67, SKA95], d.h. auf jeden Fall kürzer als die beobachtete Zeit  $t_{\text{req,langsam}}$ . Außerdem wurde keine Verbreiterung der mit einer Frequenz erzeugten Löcher während deren Reequilibrierung beobachtet (siehe Abb. 4.17 in Kap. 4.7). Dies deutet darauf hin, daß die beim dielektrischen Lochbrennen modifizierten Freiheitsgrade nicht aneinander gekoppelt sind und nach der Anregung unabhängig voneinander relaxieren.

In einem Spin-Glas, dessen Dynamik durch ein sogenanntes *hierarchisches Relaxations-szenario* [MPV87] bestimmt wird<sup>2</sup>, würde man durch starke Wechselwirkungen der hierarchisch angeordneten Relaxationsraten untereinander Austauscheffekte erwarten. Im sogenannten *Droplet-Modell* für Spin-Gläser [FiHu88], das durch die Dynamik unabhängiger Domänen gekennzeichnet ist, oder einem ungeordneten Ferroelektrikum hingegen erwartet man nicht notwendigerweise Austauscheffekte zwischen den Domänen auf der Zeitskala des Lochbrennexperimentes. Welche dieser beiden Szenarien in Spin-Gläsern vorliegt, wird in der Literatur seit längerer Zeit diskutiert und soll hier nicht weiter ausgeführt werden (einige aktuelle Übersichtsartikel findet man z.B. in [Young98]).

Ein sehr wichtiger Punkt beim dielektrischen Lochbrennen ist die Untersuchung der Reequilibrierung der spektralen Löcher. So konnte an den unterkühlten Flüssigkeiten Glycerin und Propylenkarbonat gezeigt werden [SCDB97, Schi97], daß die spektralen Modifikationen mit einer der  $\alpha$ -Relaxation<sup>3</sup> sehr ähnlichen Zeitskala verschwinden. Insbesondere hängt die Zeitskala der Rückkehr dort nicht von der Pumpfrequenz ab. In dem ionenleitenden Glas CKN hingegen ist die Reequilibrationszeitskala frequenzabhängig. Zwischen den Pumpfrequenzen  $\Omega_b$  und den Positionen der Lochmaxima  $t_{\max}$  ergab sich ein Zusammenhang  $t_{\max} \propto \Omega_b^{-0,5}$  [Ri-Bö99]. Außerdem wurde beobachtet, daß die spektralen Modifikationen mit der intrinsischen Zeitskala  $t_{\Omega} = \Omega_b^{-1}$  der inversen Pumpfrequenz verschwinden. Dies wurde in PMN-10PT nicht beobachtet. Während für alle untersuchten Temperaturen eine Skalierung der Reequilibrationszeitskala  $t_{\text{req}}$  auf  $\Omega_b$  vorgenommen werden konnte (d.h.  $\Omega_b t_{\text{req}} = \text{const.}$ , siehe Abb. 4.19), ist  $t_{\text{req}}$  deutlich länger als die intrinsische Zeitskala  $t_{\Omega}$ . Wie bereits erwähnt skalieren die Lochpositionen sehr gut mit den Pumpfrequenzen, d.h. es gilt  $t_{\max} = \Omega_b^{-1}$ . Offensichtlich sind in PMN-10PT völlig andere dynamische Abläufe verantwortlich für die Reequilibrierung der spektralen Modifikationen  $\Delta P$  als zu deren Entstehung. Dies führt zu der beobachteten Trennung der Zeitskalen  $t_{\text{req}}$  und  $t_{\Omega}$ . Eine Trennung der Zeitskalen wurde dabei unabhängig

<sup>2</sup> In einem hierarchischen Spin-Glas Modell spalten metastabile Spin-Glas Zustände im Phasenraum bei sinkender Temperatur bi- oder multifurkationsartig in neue Zustände auf.

<sup>3</sup> Die strukturelle oder primäre Relaxation in einem Glasbildner wird in der Literatur als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet. Daneben treten in der Nähe des Glasübergangs zusätzlich schnellere Relaxationen auf, die als Sekundärrelaxation oder  $\beta$ -Relaxation bezeichnet werden.

von der gewählten Auswertemethode beobachtet. Sowohl bei der Auswertung der maximalen spektralen Modifikation  $\Delta P_{\max}(t_w)$  als auch der Modifikation zu einem festen Zeitpunkt  $t = t_{\max}$ ,  $\Delta P_{1/\Omega}(t_w)$ , tritt eine Verlängerung von  $t_{\text{req}}$  gegenüber  $t_{\Omega}$  zutage (siehe Kap. 4.7.1). Die Analyse der Zeitdifferenz  $\Delta_{\max}(t_w)$ , soweit sie durchgeführt wurde, zeigt dasselbe Verhalten. Eine solche Verlängerung der Reequilibrierung gegenüber der Zeitskala der Anregung konnte mit dem dielektrischen Lochbrennen auch am Relaxor-Ferroelektrikum PLZT 9/65/35 [Elgo00] und in der langsamen  $\beta$ -Relaxation<sup>3</sup> des Glasbildners D-Sorbitol [Rich01] beobachtet werden. In einem magnetischen Lochrennexperiment an einem 5% Au:Fe Spin-Glas [Cham99] ergab sich ebenfalls eine Verlängerung der Reequilibrierung gegenüber der Anregung.

In PMN-10PT konnte außerdem eine signifikante Abhängigkeit der Reequilibrierungszeitskala  $t_{\text{req}}$  von der Temperatur und der Amplitude des Pumpfeldes  $E_{\text{pump}}$  festgestellt werden (siehe Kap. 4.7.2). Die Pumpfeldabhängigkeit der Reequilibrierung kann qualitativ sehr gut im Zusammenhang mit der Änderung der Lochform mit der Pumpfeldamplitude verstanden werden (vgl. Abb. 4.14 in Kap. 4.4). Mit steigendem Pumpfeld entsteht eine asymmetrische Verbreiterung der dielektrischen Löcher. In Kap. 4.4.2 wurde schon angesprochen, daß dies damit interpretiert werden kann, daß bei höheren Pumpfeldern verstärkt langsame spektrale Bereiche die Form der Löcher beeinflussen. Eine direkte Konsequenz aus dieser asymmetrischen Verbreiterung ist der beobachtete Anstieg der Reequilibrierungszeitskala der Löcher mit steigendem Pumpfeld. Basierend auf dem Modell phänomenologischer Ratengleichungen wurde in Kap. 4.7.3 eine Anpassung der Form und der Reequilibrierungskurven der spektralen Löcher gemacht (siehe dort). Je breiter die spektralen Löcher waren, die mit den Gln. (4.6) bis (4.8) angepaßt wurden, desto größere Reequilibrierungszeitskalen ergaben sich aus der anschließenden Rechnung mit dem Ratengleichungsmodell (siehe Abb. 4.24). Die Rechnungen in Kap. 4.7.3 zeigen, daß selbst mit einem einfachen Modell der Zusammenhang zwischen der Breite der Löcher und der Zeitskala der Reequilibrierung zumindest qualitativ richtig wiedergegeben wird.

Wie im folgenden gezeigt wird, kann die Langlebigkeit (d.h.  $t_{\text{req}} > t_{\Omega}$ ) und die Abhängigkeit der Reequilibrierungszeitskala (oder der Lebenszeit) der spektralen Löcher von der Größe des Pumpfeldes in PMN-10PT mit dem bereits angesprochenen Modell ungeordneter ferroelektrischer Nanodomänen qualitativ sehr gut erklärt werden. Die Ausbildung von Domänen in ungeordneten Systemen erfolgt durch konkurrierende Wechselwirkungen. Ein stabiler Zustand bildet sich aus, indem energetisch bevorzugte Domänen auf Kosten anderer Domänen wachsen. Durch die stöchiometrisch bedingte Unordnung in PMN-10PT wird das Domänenwachstum allerdings behindert, die Domänenwände bleiben an sogenannten Pinning-Zentren hängen. Dies führt zu einer thermisch aktivierten Bewegung der Domänenwände über Pinning-Barrieren [Natt90]. Die Gleichgewichtsposition einer Domänenwand in einer „Pinning-Energielandschaft“ ist in Abb. 7.2(a) gezeigt. Durch Anlegen eines ausreichend großen Pumpfeldes können nicht nur interne Freiheitsgrade innerhalb der Domänen angeregt, sondern auch einzelne Domänenwand-Segmente von ihren Pinning-Zentren losgelöst werden (Abb. 7.2(b)). Dies führt zu einer Vergrößerung jener Domänen, deren Reorientierungszeitskala in der Nähe der Zeitskala der inversen Anregungsfrequenz  $t_{\Omega}$  liegt. In der modifizierten Polarisationsantwort  $P^*(t)$  erhält man in dem entsprechenden Zeitbereich eine Verstärkung der Polarisation gegenüber der Gleichgewichtsantwort  $P(t)$  mit einem Maximum bei  $t_{\max} \cong t_{\Omega} \cong \Omega_b^{-1}$ . Um zurück ins Gleichgewicht zu gelangen, müssen die Domänenwände sich wieder über die Pin-

ning-Barrieren zurück bewegen, dieses mal ohne die „Hilfe“ eines Pumpfeldes (Abb. 7(c)). Dies führt zu einer Zeitskala der Reequilibration  $t_{\text{req}}$ , die länger als die durch den Pumpvorgang ausgezeichnete Zeitskala  $t_{\Omega}$  ist.

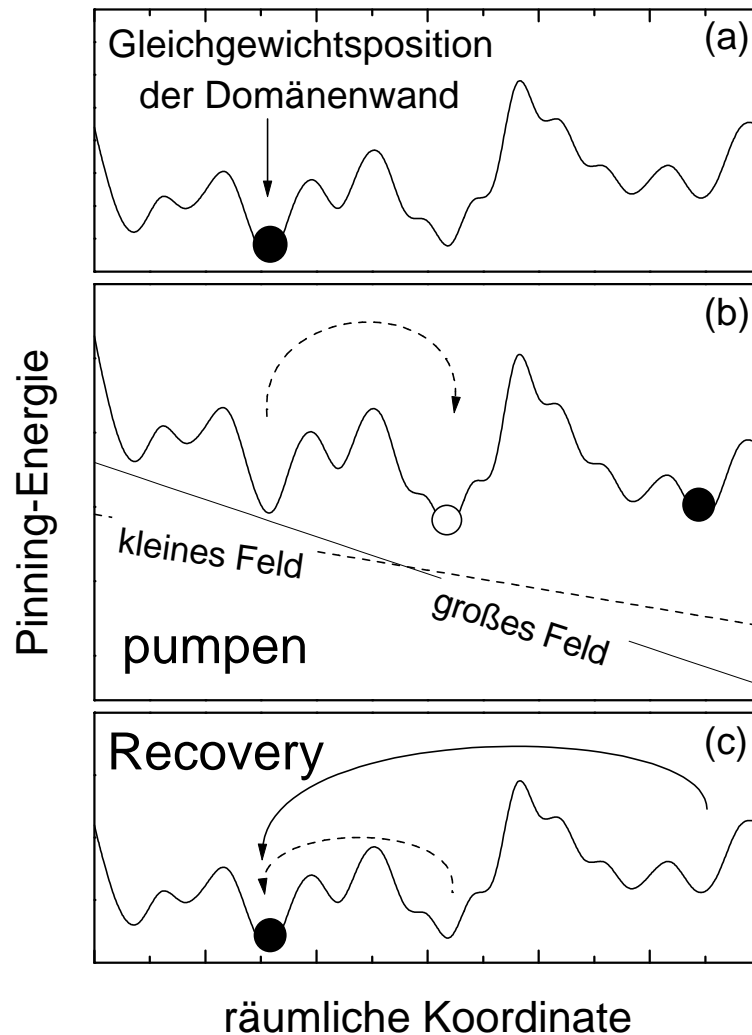


Abb. 7.2: Pinning-Szenario einer Domänenwand in einer Pinning-Energie-Landschaft. Im Gleichgewicht haftet die Domänenwand an einem Pinning-Zentrum fest (a). Wird der Domänenwand genügend Energie zugeführt, z.B. durch den Pumpprozess beim dielektrischen Lochbrennen, so kann sie von ihrem Pinning-Zentrum losgelöst werden und je nach Größe des Pumpfeldes mehr oder weniger große Pinning-Barrieren überwinden (b). Um nach dem Pumpprozess zur Gleichgewichtsposition zurückzukehren, fehlt die Unterstützung des Feldes und die Größe der zu überwindenden Pinning-Barrieren bestimmt nun die Zeit zur Reequilibration  $t_{\text{req}}$  (c).

Die beobachtete Pumpfeld- und Temperaturabhängigkeit der Reequilibration kann ebenso mit diesem Modell erklärt werden. Eine Erhöhung des Pumpfeldes führt dazu, daß Domänenwände über größere Pinning-Barrieren bewegt werden können. Solche Domänenwände brauchen länger, um zu reequilibrieren, als Domänenwände, die mit niedrigeren Pumpfeldern angesprochen wurden (Abb. 7.2 (b) und (c)). Wie in Abb. 4.20 in Kap. 4.7 gezeigt wurde, führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verkürzung der Reequilibrationszeitskala. Im Sinne

der obigen Interpretation wird den Domänenwänden bei höheren Temperaturen mehr thermische Energie zur Verfügung gestellt, um die Pinning-Barrieren auf der Rückkehr ins Gleichgewicht zu überwinden, was in kürzeren Reequilibrierungszeiten resultiert. Die in Kap. 4.7.2 zunächst nicht verstandene Abhängigkeit von  $\ln(t_{\text{req}})$  von der Pumpenergie (Abb. 4.22) kann nun mit Hilfe des Pinning-Szenarios von Domänenwänden verstanden werden. Für ausreichend hohe Pumpfelder tragen Domänenwandbewegungen zum Relaxationsprozeß in PMN-10PT bei und man beobachtet eine Verlängerung von  $t_{\text{req}}$  sowie ein Arrheniusverhalten der Reequilibrierungszeitskala mit der Pumpfeldenergie, d.h.  $\ln(t_{\text{req}}) \propto E_{\text{pump}}^2$ . Für das kleinste untersuchte Pumpfeld ist eine starke Abweichung von einem Arrheniusverhalten zu beobachten (Abb. 4.22), da, wie bereits erwähnt, für diesen Feldbereich hauptsächlich lokale Freiheitsgrade innerhalb der Domänen zur Relaxation beitragen und  $t_{\text{req}}$  gegen die intrinsische Zeitskala  $t_{\Omega}$  konvergiert.

Um in die Diskussion der Pumpfeldabhängigkeit der Reequilibrierung ein Spin-Glas-Szenario mit einzubeziehen, müßten analoge Experimente mit unterschiedlich großen Pumpfeldern an Spin-Gläsern durchgeführt werden. Durch die Tatsache, daß in einem Spin-Glas konkurrierende ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen zu einem kooperativen Verhalten in der Spin-Dynamik führen, spricht nach den obigen Ausführungen jedoch einiges dafür, daß sich PMN-10PT im beobachteten Temperaturbereich wie ein ungeordnetes Ferroelektrikum verhält.

## 7.2 Alterungsexperimente

Um die in Kap. 7.1 begonnene Diskussion des Relaxationsszenarios in PMN-10PT weiter zu führen, sollen im folgenden noch einmal die wesentlichen Ergebnisse aus den Alterungsexperimenten in Kap. 5 angesprochen werden. Die Alterungsmessungen wurden über einen größeren Temperaturbereich (220 K – 280 K) durchgeführt als die Lochbrennexperimente, so daß mit dieser Meßmethode – neben der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie (siehe Kap. 4.1.1) – eine Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von PMN-10PT bei tieferen Temperaturen möglich war.

Das in Kap. 5.1 untersuchte isotherme Alterungsverhalten in PMN-10PT bei 220 K, 250 K und 280 K zeigt einige Gemeinsamkeiten zu dem Alterungsverhalten von Spin-Gläsern. Der alterungszeitabhängige Verlauf folgt, bis auf eine relativ kurze Zeit  $t_0$  zu Beginn der Alterung (siehe Abb. 5.6), bei allen Temperaturen einem Potenzgesetz nach Gl. (5.5), wie es analog für Spin-Gläser beobachtet wurde [Bou00]. Eine weitere Gemeinsamkeit besteht in der Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Kühlrate. Für PMN-10PT ist es völlig irrelevant für das spätere Alterungsverhalten, wie schnell die Abkühlung über den Temperaturbereich des Maximums in  $c''$  erfolgt.<sup>4</sup> Entscheidend für das Alterungsverhalten zu Beginn der Alterung (d.h. für  $t_w \leq t_0$ ) ist die Kühlrate im Temperaturbereich unmittelbar oberhalb der Alterungstemperatur  $T_{\text{age}}$ . Dies wurde in Spin-Gläsern ebenso beobachtet [Bou00], wobei der Maximumstemperatur  $T_{\text{max}}(c'')$  die Glasübergangstemperatur  $T_g$  entspricht.

---

<sup>4</sup> Voraussetzung dafür ist, daß die Alterungstemperatur deutlich kleiner als die Temperatur des Maximums in  $c''$  ist.

Ein entscheidender Unterschied zwischen dem Alterungsverhalten von PMN-10PT und dem von Spin-Gläsern ist in den Experimenten mit positiven und negativen Temperaturzyklen zu beobachten (vgl. Kap. 5.3.2). Während in Spin-Gläsern ein asymmetrisches Verhalten bezüglich des Memory-Effektes bei einem positiven oder negativen Temperaturzyklus beobachtet wurde [VBHL95], ist in PMN-10PT ein symmetrisches Verhalten festgestellt worden (vgl. Abb. 5.14 mit Abb. 5.13 bzw. 5.11). Für PMN-10PT ist es also unerheblich für das Alterungsverhalten am Ende eines Temperaturzyklus, ob zwischendurch ein positiver oder negativer Temperatursprung erfolgte.<sup>5</sup> Lediglich die effektive Alterungszeit  $t_{\text{eff}}$  (die Zeit, die das System benötigt, bis die Alterung wieder entlang der Referenzkurve verläuft) ist bei einem positiven Temperatursprung etwas größer (siehe Kap. 5.3.2). In einem Spin-Glas setzen jedoch komplett neue Alterungsprozesse nach einem positiven Temperatursprung ein, d.h.  $t_{\text{eff}}$  wird unendlich groß. Dieses asymmetrische Verhalten bei Temperaturzyklen in Spin-Gläsern kann z.B. durch eine hierarchische Anordnung der metastabilen Zustände gut beschrieben werden [Bou00]. Bei einer Absenkung der Temperatur unter die erste Alterungstemperatur  $T_1$  kann das System sich nur in einen solchen Zustand begeben, der sich aus dem Zustand bei  $T_1$  durch Aufspaltung in neue metastabile Zustände ergibt. Nach einer Erhöhung der Temperatur zurück auf  $T_1$  kann das System nur in den bereits vorher bei  $T_1$  eingenommenen Zustand zurückkehren. Die Alterung verläuft dann dort weiter, als hätte der negative Temperatursprung niemals stattgefunden. Nach einem positiven Temperatursprung allerdings kann das System bei der Rückkehr auf die Temperatur  $T_1$  in einem hierarchischen Relaxationsszenario einen anderen zugänglichen Zustand annehmen und die Alterung wird reinitialisiert.

Das Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT zeigt hingegen

- eine teilweise Reinitialisierung der Alterung am Ende eines negativen Temperaturzyklus, d.h. die Zeit  $t_{\text{eff}}$ , die das System benötigt, bis die Alterung wieder entlang der Referenzkurve verläuft, ist deutlich von null verschieden, und
- $t_{\text{eff}}$  wird bei größeren Temperatursprüngen größer, d.h. das Gedächtnis für die Konfiguration bei  $T_1$  wird schwächer.
- Diese Beobachtungen werden sowohl bei negativen als auch bei positiven Temperaturzyklen gemacht.

Das Alterungsverhalten in PMN-10PT kann wieder mit dem Pinning-Szenario beweglicher Domänenwände (siehe Abb. 7.2) erklärt werden. Der Alterungsvorgang bei der Temperatur  $T_1$  äußert sich darin, daß Domänen wachsen, d.h. die Domänenwände müssen sich über Pinning-Energien hinweg bewegen. Sowohl ein positiver als auch ein negativer Temperatursprung verändern die Verteilung der Pinning-Energien im Phasenraum. Erfolgt ein Sprung auf eine neue Alterungstemperatur  $T_2$ , so wird je nach Größe des Temperatursprunges ein mehr oder weniger großer Anteil der Domänenwände wieder auf neue lokale Energieminima zustreben und die Alterung neu initialisieren. Für einen anderen Teil der Domänen haben sich die anzustrebenden Energieminima nicht geändert. Diese sorgen dafür, daß die Alterungskurve bei  $T_2$  bereits etwas stärker gealtert erscheint als bei einer Alterung ausschließlich bei der Temperatur  $T_2$ . Für einen Sprung zurück auf  $T_1$  gilt diese Interpretation in gleicher Weise. Bei einem relativ kleinen Temperatursprung verändert sich die Lage des Systems in der Energielandschaft nur sehr wenig, so daß die Alterung bei  $T_1$  auch mit der Unterbrechung bei  $T_2$  im we-

<sup>5</sup> Hierzu muß jedoch angemerkt werden, daß positive Temperaturzyklen ausschließlich für  $\Delta T = 2$  K untersucht wurden.

sentlichen weiter läuft. Wird der Temperatursprung größer, so werden immer mehr Alterungsprozesse neu initialisiert (vgl. die Einschübe in Abb. 5.13).

Ein weiteres typisches Merkmal im Alterungsverhalten von Spin-Gläsern ist die Skalierung des Alterungsbeitrages der (Kleinfeld-)Suszeptibilität  $c''_{\text{age}}(\omega, t_w)$  mit der Frequenz  $\omega$  (siehe Gl. (5.4) in Kap. 5.1.1). In PMN-10PT konnte eine solche Skalierung nur bei Anregung mit ausreichend großen Feldamplituden, d.h. in der nichtlinearen Suszeptibilität  $c''_{nl}$  beobachtet werden (siehe Abb. 5.3 und 5.4). In Kap. 5.1.1 wurde bereits erwähnt, daß bei Anregung mit kleinen Feldern offensichtlich unterschiedliche Prozesse für die dielektrische Antwort und für die Alterungsphänomene verantwortlich sind, während im Bereich der nichtlinearen Suszeptibilität die Prozesse, die beiden Phänomenen zugrunde liegen, übereinstimmen und eine  $\omega t_w$ -Skalierung vorgenommen werden kann. D.h., daß bei kleinen anregenden Feldern die dielektrische Antwort ausschließlich durch die Reorientierung der Dipole innerhalb der Domänen in Richtung des Feldes gebildet wird, während die Konfiguration der Domänenwände auf der Zeitskala des Experimentes konstant bleibt. Bei Anregung mit größeren Feldstärken kann den Domänenwänden ausreichend Energie zur Verfügung gestellt werden, so daß sich die Domänenwandkonfiguration während der Messung ändern kann. Dann tragen die gleichen Prozesse sowohl zu den beobachteten physikalischen Alterungsphänomenen als auch zur dielektrischen (dann nichtlinearen) Antwort bei.

Die Interpretation des unterschiedlichen Skalierungsverhaltens der dielektrischen Alterungskurven in PMN-10PT ist im Einklang mit der beobachteten Pumpfeldabhängigkeit der Reequilibrierungszeitskalen beim dielektrischen Lochbrennen. Für sehr kleine Pumpfeldamplituden erfolgt die Reequilibrierung im wesentlichen auf der Zeitskala der Anregung  $t_{\Omega} = \Omega_b^{-1}$ , während bei größeren Pumpfeldern Domänenwände von deren Pinning-Zentren losgelöst werden können und dafür sorgen, daß die Lebenszeit der Löcher größer wird (siehe Kap. 7.1 und 4.7.2).

Im Gegensatz zu dem hier untersuchten PMN-10PT zeigt ein PMN Einkristall ohne PT-Beimischung [CCWV00,CCW01] ein zu Spin-Gläsern analoges Verhalten bei positiven und negativen Temperaturzyklen sowie eine  $\omega t_w$ -Skalierung der Alterungskurven der Kleinfeldsuszeptibilität (vgl. Kap. 5.1.1 und 5.3.2). Ob das Relaxor-Ferroelektrikum PMN wirklich ein Spin-Glas Verhalten zeigt und der 10-prozentige Anteil des Ferroelektrikums  $\text{PbTiO}_3$  das in PMN-10PT beobachtete Verhalten eines ungeordneten Ferroelektrikums entscheidend prägt, bleibt in der Zukunft zu klären.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT mit unterschiedlichen dielektrischen Meßmethoden untersucht. Zur Erklärung der im Vergleich zu Ferroelektrika ungewöhnlichen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika wurden in der Literatur verschiedene Modelle vorgeschlagen. Das Fehlen eines scharfen Phasenübergangs in eine ferroelektrische Phase und die Ausbildung breiter, frequenzabhängiger Maxima in der dielektrischen Suszeptibilität  $c$  gehört zu den typischen Eigenschaften von Relaxor-Ferroelektrika. Die aktuelle Diskussion über die physikalischen Ursachen dieser und weiterer Eigenschaften reduziert sich auf die Frage, inwieweit diese Materialien ein Verhalten wie Spin-Gläser oder ungeordnete Ferroelektrika mit der Ausbildung ferroelektrischer Nanodomänen zeigen, deren Domänenwandbeweglichkeit bedingt durch die strukturelle Unordnung stark eingeschränkt ist.

Neben breitbandiger linearer und nichtlinearer dielektrischer Spektroskopie kam das nichtresonante dielektrische Lochbrennen als Untersuchungsmethode zum Einsatz. Diese Methode beinhaltet sowohl lineare als auch nichtlineare Aspekte der dielektrischen Spektroskopie. Durch Anregung mit einem sinusförmigen elektrischen Wechselfeld der Frequenz  $\Omega_b/2p$  und der anschließenden Messung der Polarisationsantwort konnten frequenzselektiv einzelne Subensembles aus dem Relaxationszeitenspektrum herausgegriffen und deren Rückrelaxation separat verfolgt werden. Die Maxima der so erzielten Polarisationsmodifikationen (oder spektralen Löcher) tauchten zu den Zeiten  $t_{\max}$  auf, die in guter Näherung der inversen Brennfrequenz  $\Omega_b^{-1}$  entsprachen. Dadurch konnte gezeigt werden, daß in PMN-10PT ein heterogenes Relaxationsszenario vorliegt. Ob die der makroskopischen Relaxationsfunktion zugrundeliegenden Elementarrelaxationen der einzelnen Subensembles ein debyesisches Relaxationsverhalten zeigen oder aber bereits eine intrinsische Verbreiterung der Elementarrelaxation vorliegt, konnte mit den Lochbrennuntersuchungen nicht entschieden werden. Bei der Analyse der Rückkehr der spektralen Löcher ins Gleichgewicht mit zunehmender Wartezeit  $t_w$  konnte im untersuchten Frequenzbereich eine  $\Omega_b t_w$ -Skalierung der Reequilibrierungskurven mit der Brennfrequenz  $\Omega_b$  gemacht werden. Gegenüber der Zeitskala der Anregung  $t_\Omega = \Omega_b^{-1}$  wurde allerdings eine stark verlängerte Zeitskala der Reequilibrierung  $t_{\text{req}}$  beobachtet. Außerdem zeigte sich, daß  $t_{\text{req}}$  mit zunehmender Amplitude des Pumpfeldes größer wird.

Eine Verlängerung der Reequilibrierungszeitskala  $t_{\text{req}}$  gegenüber  $t_\Omega$  wurde von Chamberlin [Cham99] in einem magnetischen Lochbrennexperiment ebenso an einem Spin-Glas gefunden. Die Abhängigkeit von  $t_{\text{req}}$  von der Größe des Pumpfeldes wurde in dem Spin-Glas allerdings nicht untersucht.

Die Lochbrennergebnisse an PMN-10PT können sehr gut mit dem Modell eines ungeordneten Ferroelektrikums mit der Ausbildung von Nanodomänen in Einklang gebracht werden. Die in PMN-10PT durch die lokale Verletzung der Stöchiometrie vorhandene strukturelle Unordnung behindert die Beweglichkeit der Domänenwände, so daß diese an sogenannten Pinning-Zentren haften bleiben. Durch die beim dielektrischen Lochbrennen bereitgestellte elektrische Feldenergie können die Domänenwände die Pinning-Barrieren besser überwinden. Je größer die Amplitude des gewählten Pumpfeldes dabei ist, desto höhere Barrieren können von den Domänenwänden überwunden werden. Bei der Rückkehr ins Gleichgewicht fehlt diese Unterstützung durch das Pumpfeld jedoch, so daß es zu der beobachteten pumpfeldab-

hängigen gegenüber der Anregungszeitskala verlängerten Zeitskala der Reequilibration kommt.

Das Lochbrennexperiment kann weitestgehend als eine spezielle Variante eines physikalischen Alterungsexperimentes interpretiert werden. Der Nichtgleichgewichtszustand entsteht dabei nicht durch einen Sprung in der Temperatur sondern durch die frequenzselektive Energieabsorption während des Anregungsprozesses. Daher bildete die Untersuchung des Alterungsverhaltens des Imaginärteils  $c''$  der dielektrischen Suszeptibilität in PMN-10PT während unterschiedlicher Temperaturprogramme einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Das isotherme Alterungsverhalten mit zunehmender Alterungszeit  $t_w$  nach Abkühlen auf die Alterungstemperatur mit unterschiedlichen Kühlraten zeigte einige Gemeinsamkeiten zu der in Spin-Gläsern beobachteten Alterung. Bei der Untersuchung des Alterungsverhaltens während speziell gewählter Temperaturzyklen und des Skalierungsverhaltens der Alterungskurven mit der Frequenz  $\omega$  ergaben sich allerdings signifikante Unterschiede. In Spin-Gläsern wird typischerweise eine  $\omega t_w$ -Skalierung der Alterungskurven für die lineare Suszeptibilität beobachtet. Eine solche Skalierung der Alterungskurven auf eine Masterkurve konnte in PMN-10PT nicht für die lineare, sondern nur für die nichtlineare Suszeptibilität  $c''_{nl}$  vorgenommen werden.

Mit der Untersuchung der induzierten Polarisierungen bei Anregung mit elektrischen Feldsequenzen, die ein Rauschen darstellen, existiert ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Untersuchung linearer und nichtlinearer Eigenschaften ungeordneter Materialien. In dieser Arbeit wurde die Kreuzkorrelation zwischen einem anregenden elektrischen Feld  $E(t)$  und der dadurch in PMN-10PT induzierten Polarisation  $P(t)$  bestimmt. Die Anregung erfolgte mit einer binären Galois-Folge mit sehr großer Periodenlänge, die in sehr guter Näherung ein weißes Rauschen erzeugte. Durch eine separate Fouriertransformation des anregenden Feldes und der induzierten Polarisation wurde außerdem das Frequenzspektrum der Kreuzkorrelationsfunktion bestimmt.

Obwohl es sehr viele Gemeinsamkeiten zu den Eigenschaften elektrischer Dipol-Gläser und magnetischer Spin-Gläser gibt, zeigen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen, daß das Relaxor-Ferroelektrikum PMN-10PT im untersuchten Temperaturbereich sehr gut mit einem Modell eines ungeordneten Ferroelektrikums beschrieben werden kann.



## Anhang

### A.1 Energieabsorption im Modell Phänomenologischer Ratengleichungen

Für das Modell phänomenologischer Ratengleichungen (Kap. 2.4.2) soll hier genauer beschrieben werden, wie die Differentialgleichung (2.28) unter Berücksichtigung der Energieabsorption nach Gl. (2.30) gelöst wird. Die Berechnung erfolgt für ein spektrales Element des Modells mit der Relaxationszeit  $t_0$ .

Die Erhöhung der fiktiven Temperatur in diesem Modell ist gegeben durch

$$T_f(t) = T_B + \Delta T_f(t). \quad (\text{A.1.1})$$

Neben der Energieabsorption, die zur Erhöhung von  $T_f$  beiträgt, erfolgt eine Relaxation zurück an die Badtemperatur  $T_B$  mit der Rate  $k$ :

$$\Delta \dot{T}_f(t) = \Delta c_p^{-1} \dot{Q}(t) - k \Delta T_f(t). \quad (\text{A.1.2})$$

Die Relaxationszeit ist gegeben durch

$$t(t) = t_\infty \exp\{B/[k_B T_f(t)]\}. \quad (\text{A.1.3})$$

Zusätzlich wird die *reduzierte* Änderung der fiktiven Temperatur definiert:

$$d(t) = \frac{B}{k_B T_B^2} \Delta T_f(t). \quad (\text{A.1.4})$$

Somit ergibt sich für die Änderung der Relaxationszeit  $t$  durch die Änderung der fiktiven Temperatur

$$\frac{d \ln t(t)}{dt} = -d(t). \quad (\text{A.1.5})$$

Gl. (A.1.2) läßt sich somit umformen zu

$$d \dot{t}(t) = d_0 \dot{Q}(t) - k d(t), \quad (\text{A.1.6})$$

wobei  $\mathbf{d}_0 = B\Delta c_p^{-1} / (k_B T_B^2)$ .

Die zeitliche Änderung der absorbierten Energie  $\dot{Q}(t)$  wird nun mit der Ableitung der elektrischen Feldenergie gleichgesetzt, d.h.  $\dot{Q}(t) = E(t)\dot{D}(t)$ . Die dielektrische Verschiebung ist dabei nach Gl. (2.3) gegeben durch  $D(t) = \mathbf{e}_0 E(t) + P(t)$ . Da hier nur der Orientierungsanteil der Suszeptibilität betrachtet wird, gilt  $\mathbf{e}_\Psi = 1$  und somit für die statische Suszeptibilität  $\mathbf{c}(\mathbf{w} \rightarrow 0) = \mathbf{c} = \Delta \mathbf{e}$ . Für die Zeitabhängigkeit der Polarisation  $P(t)$  wiederum wird ein Debye-Verhalten angenommen:

$$\dot{P}(t) = -\mathbf{t}^{-1}(t)P(t) + \mathbf{c}\mathbf{e}_0\mathbf{t}^{-1}(t)E(t). \quad (\text{A.1.7})$$

Entwickelt man die Relaxationszeit  $\mathbf{t}(t)$  anhand Gl. (A.1.5) in niedrigster Ordnung,  $\mathbf{t}(t) = \mathbf{t}(0)(1 - \mathbf{d}(t))$ , so erhält man mit  $\mathbf{t}_0 = \mathbf{t}(0)$

$$\dot{P}(t) + \mathbf{t}_0^{-1}[1 + \mathbf{d}(t)]P(t) = \mathbf{c}\mathbf{e}_0\mathbf{t}_0^{-1}[1 + \mathbf{d}(t)]E(t). \quad (\text{A.1.8})$$

Es ergeben sich somit die beiden gekoppelten Differentialgleichungen (A.1.6) und (A.1.8), die nicht in beliebiger Ordnung im elektrischen Feld  $E(t)$  analytisch gelöst werden können. Hierzu bräuchte man eine genaue Kenntnis des zeitlichen Verlaufes der Polarisation  $P(t)$ , die über Gl. (A.1.6) aber wiederum von der Energieänderung  $\dot{Q}(t)$  abhängt. Die Lösung erfolgt deshalb für systematische Entwicklungen des Feldes bis zur quadratischen Ordnung im Pumpfeld  $E_{\text{pump}}^2$  und zur linearen Ordnung im Stufenfeld  $E_{\text{probe}}$ . Das Pumpfeld wird wieder sinusförmig gewählt, d.h.  $E_{\text{pump}}(t) = E_{\text{pump}}\sin(\Omega t)$ .

Verfährt man so, findet man für die absorbierte Energie:

$$\dot{Q}(t) = \dot{Q}_a(t) + \dot{Q}_b(t)\mathbf{d}(t) \quad (\text{A.1.9})$$

mit

$$\begin{aligned} \dot{Q}_a(t) &= E(t)\{\mathbf{e}_0\dot{E}(t) + \Delta\mathbf{e}\mathbf{t}_0^{-1}[\mathbf{e}_0 E(t) - P(t)/\mathbf{c}]\} \\ \dot{Q}_b(t) &= \Delta\mathbf{e}\mathbf{t}_0^{-1}E(t)[\mathbf{e}_0 E(t) - P(t)/\mathbf{c}] \end{aligned} \quad (\text{A.1.10})$$

Aus Gl. (A.1.6) wird somit

$$\dot{\mathbf{d}}(t) + \{\mathbf{k} - \mathbf{d}_0\dot{Q}_b(t)\}\mathbf{d}(t) = \mathbf{d}_0\dot{Q}_a(t). \quad (\text{A.1.11})$$

Nun kann man die Antwortfunktionen für das dielektrische Lochbrennen innerhalb dieses Modells berechnen. Bei entsprechender Normierung erhält man:

$$\begin{aligned} \Phi^*(t) &= \Phi(t) + \Delta\Phi(t) \\ \Phi(t) &= \exp(-t/\mathbf{t}) \\ \Delta\Phi(t) &= -\mathbf{d}(t_p)\frac{1}{\mathbf{k}\mathbf{t}}[1 - \exp(-\mathbf{k}t)]\exp(-t/\mathbf{t})\exp(-\mathbf{k}t_w) \end{aligned} \quad (\text{A.1.12})$$

wobei  $\mathbf{d}(t_p)$  die Änderung der reduzierten fiktiven Temperatur am Ende des Pumpzyklus bezeichnet. Diese wird nun in zweiter Ordnung bezüglich der Pumpfeldamplitude berechnet. Mit  $\mathbf{e}_\infty = 1$  erhält man mit den Gln. (2.13a) und (2.13b) zunächst für die zeitliche Änderung der absorbierten Energie:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_a(t_p) &= \mathbf{e}_0 E_p^2 \left\{ \mathbf{e}'(\Omega \mathbf{t}) \frac{\Omega}{2} \sin(2\Omega t_p) + \mathbf{e}''(\Omega \mathbf{t}) \sin^2(\Omega t_p) \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{e}''(\Omega \mathbf{t}) \frac{\exp(-t_p / \mathbf{t})}{\mathbf{t}} \sin(\Omega t_p) \right\} \quad (\text{A.1.13}) \\ \dot{Q}_b(t) &= \dot{Q}_a(t) - \mathbf{e}_0 E_p^2 \Omega \sin(\Omega t) \cos(\Omega t)\end{aligned}$$

Dabei ist hier und im folgenden  $\mathbf{t} \equiv t_0$ , also die intrinsische Relaxationszeit im Gleichgewicht. Die absorbierte Energie über einen Zyklus  $t = t_p$  ergibt sich damit zu

$$Q_a(t_p) = \mathbf{e}_0 E_p^2 \mathbf{e}''(\Omega \mathbf{t}) \left\{ \mathbf{p} + \frac{\Omega \mathbf{t}}{1 + \Omega^2 \mathbf{t}^2} [\exp(-t_p / \mathbf{t}) - 1] \right\}. \quad (\text{A.1.14})$$

Der zweite Term stammt dabei von der Relaxation der absorbierten Energie ans Wärmebad während des Pumpzyklus. Der erste Term ist der Ausdruck, den man in den Lehrbüchern über Elektrodynamik findet. Nicht darin enthalten ist der Anteil  $Q_b(t)$ , der die Rückkopplung zwischen der Polarisation und der dielektrischen Verschiebung angibt. Berücksichtigt man diesen Anteil, so ergeben sich als Konsequenz zwei Anteile für die Änderung der reduzierten fiktiven Temperatur  $\mathbf{d}(t)$ , d.h.  $\mathbf{d}(t_p) = \mathbf{d}(t_p)_{\text{irr}} + \mathbf{d}(t_p)_{\text{rev}}$ , mit den *irreversiblen* und den *reversiblen* Anteilen

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_{\text{irr}}(t) &= \mathbf{d}_0 \mathbf{e}_0 E_p^2 \mathbf{e}''(\Omega \mathbf{t}) \left\{ \Delta \mathbf{e}^{-1} \mathbf{e}''(2\Omega \mathbf{k}^{-1}) 2(\Omega / \mathbf{k})^2 [1 - \exp(-\mathbf{k} t_p)] \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{e}''(\Omega(1/\mathbf{t} - \mathbf{k})^{-1}) \frac{\Delta \mathbf{e}^{-1}}{\mathbf{k} \mathbf{t} - 1} [\exp(-\mathbf{k} t_p) - \exp(-t_p / \mathbf{t})] \right\} \quad (\text{A.1.15}) \\ \mathbf{d}_{\text{rev}}(t_p) &= \mathbf{d}_0 \mathbf{e}_0 E_p^2 \mathbf{e}''(\Omega \mathbf{t}) \mathbf{e}'(\Omega \mathbf{t}) \Delta \mathbf{e}^{-1} \mathbf{e}''(2\Omega \mathbf{k}^{-1}) (\Omega / \mathbf{k}) [\exp(-\mathbf{k} t_p) - 1]\end{aligned}$$

Der Knackpunkt hierbei ist, daß der reversible Anteil  $\mathbf{d}_{\text{rev}}(t)$  eine *Absenkung* der fiktiven Temperatur zuließe, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Korrelationszeit als Folge einer Energiezufuhr wäre. Berücksichtigt man nur den  $Q_a(t)$ -Term, so erhält man für die absorbierte Energie ein ähnliches Resultat wie in [SCDB97].

Sieht man von einer Rückkehr ins Gleichgewicht ab, d.h.  $\mathbf{k} = 0$ , so erhält man

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_{\text{irr}}(t_p) &= \mathbf{d}_0 \mathbf{e}_0 E_p^2 \mathbf{e}''(\Omega \mathbf{t}) \left\{ \mathbf{p} + \frac{\Omega \mathbf{t}}{1 + \Omega^2 \mathbf{t}^2} [\exp(-t_p / \mathbf{t}) - 1] \right\} = \mathbf{d}_0 Q_a(t_p), \quad (\text{A.1.17}) \\ \mathbf{d}_{\text{rev}}(t_p) &= 0\end{aligned}$$

was wiederum dem Ausdruck für die absorbierte Energie entspricht, den man in Lehrbüchern findet. Dort wird die Annahme eines stationären Zustandes gemacht, d.h. man setzt  $t_p \ll \mathbf{t}$  voraus und der zweite Term in der geschweiften Klammer  $\{ \dots \}$  verschwindet.

Es verbleibt dennoch die Frage, ob es physikalisch sinnvoll für das betrachtete Modell ist, eine Absenkung der fiktiven Temperatur als mögliche Folge des Pumpvorganges mit einzubeziehen. Bei Berücksichtigung von  $\mathbf{d}_{rev}(t)$  kommt diese Absenkung durch die Rückkopplung zwischen  $E(t)$  und  $P(t)$  zustande. Zieht man nur den irreversiblen Anteil  $\mathbf{d}_{irr}(t)$  in Betracht, so erhält man für die Änderung der Antwortfunktion im Modell phänomenologischer Ratengleichungen schließlich Gl. (2.33).

## A.2 Verteilung von Relaxationszeiten

Zur Berechnung der Antwortfunktionen bzw. der Modifikationen  $\Delta\Phi(t)$  und  $\Delta P(t)$  wurde in Kap. 2.4 für das ADWP- und das Ratengleichungsmodell eine Verteilung von Relaxationszeiten zu Grunde gelegt. Da im ADWP-Modell die Relaxationszeit der Doppelmulde an die Barrierenhöhe gekoppelt ist, wurde für beide Modelle eine Verteilung von Energiebarrieren  $V$  vorgenommen. Die Relaxationszeit bei gegebenem  $V$  ergibt sich nach einem Arrheniusgesetz zu  $\mathbf{t} = \mathbf{t}_0 \exp(V/k_B T)$ . Damit ist gewährleistet, daß die Relaxationszeiten  $\mathbf{t}$  bei einer linearen Verteilung von  $V$  auf logarithmischer Skala verteilt werden. Man erhält somit für die Antwortfunktion

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} g(\ln \mathbf{t}) f(t, \mathbf{t}) d(\ln \mathbf{t}). \quad (\text{A.2.1})$$

Dabei ist  $g(\ln \mathbf{t})$  die Verteilungsfunktion und  $f(t, \mathbf{t})$  die intrinsische Relaxationsfunktion, d.h. im Falle eines heterogenen Szenarios eine Exponentialfunktion.

## A.3 Auswertung nichtlinearer Suszeptibilitäten bei harmonischer Anregung mittels einer Fourieranalyse

Wie bereits in Kap. 2.5 beschrieben, läßt sich das Polarisationsignal  $P(E)$  bei einer harmonischen Anregung  $E = E_0 \sin(\omega t + \mathbf{d})$  in eine Fourierreihe der Form (2.36) nach ansteigenden Potenzen der Feldstärke  $E$  entwickeln. Die Auswertung der nichtlinearen Suszeptibilitäten im Anschluß an eine  $P(E)$ -Messung mittels einer Fourieranalyse wird im folgenden beschrieben.

Da bei den  $P(E)$ -Messungen ein Sawyer-Tower-Aufbau (siehe Kap. 3.1) verwendet wurde, erfolgte die Messung der Polarisation über die am Referenzkondensator der Schaltung abgefallenen Spannung  $U_p$ , die proportional zur in der Probe entstehenden Polarisation ist. Zur Auswertung werden zunächst die Kosinus- und Sinus-Koeffizienten der Polarisationsspannung bestimmt:

$$\begin{aligned}
P_a(k) &= \frac{2}{q} \sum_{i=1}^q U_p(i) \cos(k \frac{2p}{q} i) \\
P_b(k) &= \frac{2}{q} \sum_{i=1}^q U_p(i) \sin(k \frac{2p}{q} i)
\end{aligned} \tag{A.3.1}$$

Hierbei bezeichnet  $k$  die Ordnung der entsprechenden Harmonischen. Die Anzahl der Perioden des anregenden harmonischen Wechselfeldes sollte im Experiment immer  $\geq 2$  sein. Zur Auswertung werden die Polarisationsspannungen der letzten Periode in (A.3.1) eingesetzt, um zu verhindern, daß die Neukurve der Polarisation anstatt der Hysterese zwischen Feld und Polarisation ausgewertet wird. Analog (A.3.1) werden die Kosinus- und Sinus-Koeffizienten des anregenden Wechselfeldes bestimmt:

$$\begin{aligned}
E_a(k) &= \frac{2}{q} \sum_{i=1}^q U_e(i) \cos(k \frac{2p}{q} i) \\
E_b(k) &= \frac{2}{q} \sum_{i=1}^q U_e(i) \sin(k \frac{2p}{q} i)
\end{aligned} \tag{A.3.2}$$

$U_e(i)$  sind dabei die Spannungswerte des anregenden Feldes. Für die Beträge des anregenden Feldes und der Polarisation ergibt sich somit:

$$\begin{aligned}
E_{\text{amp}} &= \sqrt{E_a(1)^2 + E_b(1)^2} \\
P_{\text{amp}}(k) &= \sqrt{P_a(k)^2 + P_b(k)^2}
\end{aligned} \tag{A.3.3}$$

Nachdem diese Koeffizienten berechnet sind, läßt sich direkt der Betrag der Suszeptibilität  $|\mathbf{c}(k \cdot \mathbf{w})|$  der entsprechenden Harmonischen angeben:

$$|\mathbf{c}(k \cdot \mathbf{w})| = \frac{P_{\text{amp}}(k)}{E_{\text{amp}}} \cdot \frac{C_{\text{ref}}}{C_{\text{geo}}} \tag{A.3.4}$$

Dabei ist  $C_{\text{ref}}$  die Kapazität des Referenzkondensators der Sawyer-Tower-Schaltung und  $C_{\text{geo}}$  die geometrische Kapazität der Probe. Die so berechneten  $|\mathbf{c}(k \cdot \mathbf{w})|$  bilden die feldabhängigen Suszeptibilitäten der Ordnung  $k$  in der Fourierreentwicklung nach Gl. (2.36). Nach Gl. (2.37) ergibt sich z.B. für die dritte Harmonische

$$|\mathbf{c}(3 \cdot \mathbf{w})| = \frac{1}{4} \mathbf{c}_3 E_0^2 + \frac{5}{16} \mathbf{c}_5 E_0^4 + \dots \tag{A.3.5}$$

wobei die  $\mathbf{c}_k$  die nichtlinearen Beiträge der entsprechenden Potenz im anregenden Feld sind. Bei sehr kleinen anregenden Feldern hat die resultierende Polarisation ebenfalls eine harmonische Form und  $P_{\text{amp}}(k > 1)$  verschwindet.

Die Auswertung der Phasenverschiebung zwischen dem anregenden Feld und der Polarisation ist etwas schwieriger. Zunächst wird der Winkel  $\tilde{\mathbf{f}}$  definiert als

$$\tilde{\mathbf{j}} = \arctan \left\{ \frac{E_a(1)}{E_b(1)} \right\} + \Delta . \quad (\text{A.3.6})$$

$\tilde{\mathbf{j}}$  beschreibt den Phasenfehler, der bei der sinusförmigen Anregung entsteht. Durch  $\Delta$  wird zusätzlich der apparative Fehler, der durch die endliche Aufzeichnungsrate der Meßkarte verursacht wird, berücksichtigt. Die Phasenverschiebung der  $k$ -ten Harmonischen der Polarisation gegenüber dem anregenden Feld berechnet sich damit zu

$$\mathbf{j}(k) = \arctan \left\{ \frac{P_a(k)}{P_b(k)} \right\} - k \cdot \tilde{\mathbf{j}} . \quad (\text{A.3.7})$$

Dabei ist das Argument der  $k$ -ten Harmonischen durch  $k(\mathbf{w}t - \tilde{\mathbf{j}})$  gegeben. Weiter ist zu beachten, daß der *Tangens* bei  $(2n - 1)\mathbf{p}/2$ , mit  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ , nicht definiert ist. Eine Phasenverschiebung größer als  $\mathbf{p}/2$  ist ohnehin physikalisch nicht sinnvoll, kann aber in der hier beschriebenen Auswertung durch die Fourieranalyse auftreten. Daher werden die nach Gl. (A.3.7) berechneten Winkel, sollten sie nicht im Intervall  $-\mathbf{p}/2 < \mathbf{j} < +\mathbf{p}/2$  liegen, durch eine Drehung um  $n\mathbf{p}$  dorthin zurück transformiert. Schließlich erhält man für den Real- und den Imaginärteil der Suszeptibilität der  $k$ -ten Harmonischen:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}'(k \cdot \mathbf{w}) &= |\mathbf{c}(k)| \cos\{\mathbf{j}(k)\} \\ \mathbf{c}''(k \cdot \mathbf{w}) &= |\mathbf{c}(k)| \sin\{\mathbf{j}(k)\} \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

Der dielektrische Verlust verschwindet also auch in höherer Ordnung genau dann, wenn Feld und Polarisation in Phase sind, d.h. wenn  $\mathbf{j}(k)$  gleich null ist.

## A.4 Feld-Polarisations-Kreuzkorrelationsfunktion bei Anregung mit einer Galois-Folge

Hier soll gezeigt werden, daß im Bereich der linearen Antwort die Feld-Polarisations-Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) bei Anregung mit einer Galois-Folge gerade die Impulsantwort des entsprechenden Systems ist.

Die KKF zwischen anregendem Feld  $E$  und Polarisation  $P$  ist, vorausgesetzt man befindet sich im Bereich der linearen Antwort, gegeben durch

$$KKF(\mathbf{t}) = \langle P(\mathbf{t})E(\mathbf{t} - \mathbf{t}) \rangle_T = \mathbf{e}_0 \mathbf{c}_s \left\langle \int_0^\infty \mathbf{j}(\mathbf{s}) E(\mathbf{t} - \mathbf{s}) d\mathbf{s} E(\mathbf{t} - \mathbf{t}) \right\rangle_T \quad (\text{A.4.1})$$

Dabei wurde  $P(\mathbf{t})$  durch Gl. (2.10) ausgedrückt und die Variablentransformation  $t' \rightarrow t - \mathbf{s}$  gemacht. Führt man wie in Kap. 2.6.2 beschrieben die Mitteilung  $\langle \dots \rangle_T$  aus, so erhält man

$$\mathbf{e}_0 \mathbf{c}_s \int_t^{t+T} \int_0^\infty \mathbf{j}(\mathbf{s}) E(t-\mathbf{s}) d\mathbf{s} E(t-\mathbf{t}) dt = \mathbf{e}_0 \mathbf{c}_s \int_0^\infty \mathbf{j}(\mathbf{s}) \int_t^{t+T} E(t-\mathbf{s}) E(t-\mathbf{t}) dt d\mathbf{s} . \quad (\text{A.4.2})$$

Mit Berücksichtigung von Gl. (2.40) ergibt sich daraus aufgrund der in Kap. 2.6.2 beschriebenen Eigenschaft der Autokorrelationsfunktion einer Galois-Folge eine Deltafunktion  $\mathbf{d}(\mathbf{s} - \mathbf{t})$ :

$$\mathbf{e}_0 \mathbf{c}_s E_0^2 \int_0^\infty \mathbf{j}(\mathbf{s}) \mathbf{d}(\mathbf{s} - \mathbf{t}) d\mathbf{s} = \mathbf{e}_0 \mathbf{c}_s E_0^2 \mathbf{j}(\mathbf{t}) = \mathbf{m}_j(\mathbf{t}) . \quad (\text{A.4.3})$$

Dabei bezeichnet  $T$  die Dauer einer Periode der entsprechenden Galois-Folge,  $\mathbf{m}_j$  das zweite Moment der Galois-Anregung und  $E_0$  die Größe der anregenden Feldpulse.

## A.5 Beispielprogramm zur Erzeugung einer Galois-Folge

Die Erzeugung einer linearen rekursiven Folge in einem endlichen Zahlensystem kann mittels eines rückgekoppelten Schieberegistergenerators [Lüke92] erzeugt werden. Anhand eines Beispielprogramms soll gezeigt werden, wie eine binäre Galois-Folge – also bestehend aus den Elementen “1“ und “-1“ – generiert wird.

Dieses rekursive Register besteht aus  $r$  Speicher- oder Verzögerungselementen, in denen  $r$  Elemente  $a(n-1)$  bis  $a(n-r)$  gespeichert werden, wobei  $n$  die Nummer des aktuellen Folgengliedes bezeichnet. Zu Beginn werden das erste Folgenglied  $a(1)$  und der erste Wert im Speicher  $e(1)$  gleich 1 gesetzt, damit eine nicht verschwindende Folge entsteht. Bei jedem Durchlauf werden die Werte der Speicherelemente mit dem zuletzt berechneten Zahlenwert der Folge als Startwert berechnet (siehe Beispielprogramm auf der nächsten Seite).

## Beispielprogramm:

```

*****
' Programm zur Erzeugung einer bipolaren Maximal-Folge in GF(2) mit Ordnung r
' (2^r - 1 Folgenglieder) anhand eines Schiebekettengenerators (Feld e).
*****
DIM oo AS INTEGER
DIM e(50) AS SINGLE
DIM c(50) AS SINGLE
DIM ss(50) AS SINGLE

OPEN "Galois.20" FOR OUTPUT AS #1
*****
a = 1: e(1) = 1      ' Variablen vorbesetzen für Folge und Feld

r = 20              ' Ordnung der Folge
q = 10              ' Anzahl Perioden
c(20) = 1: c(3) = 1: c(0) = 1      'Koeffizienten in irreduziblem Polynom
'-----
' Die Koeffizienten, deren Ordnungen im irreduziblem Polynom auftauchen, sind = 1.
' Bsp.: x^3 + x + 1 => c(3) = 1, c(1) = 1, c(0) = 1
*****
' Programmablauf:
*****
FOR k = 1 TO q * (2 ^ r - 1)
  IF a = 0 THEN a = -1
  PRINT #1, a
  a = 0
  FOR i = 1 TO r
    a = a + e(i) * c(i)
  NEXT
  a = a MOD 2
  FOR i = r TO 2 STEP -1
    e(i) = e(i - 1)
  NEXT
  e(1) = a
NEXT

```



## Literaturverzeichnis

- [**ABCDL98**] F. Alberici-Kious, J.P. Bouchaud, L.F. Cugliandolo, P. Doussineau und A. Levelut, Phys. Rev. Lett. **81**, 4987 (1998)
- [**ADL97**] F. Alberici, P. Doussineau und A. Levelut, J. Phys. (France) I **7**, 329 (1997)
- [**AHD00**] M. Alexe, C. Harnagea und D. Hesse, Phys. Blätter **56** (Nr.10), 47 (2000)
- [**AlVa01**] D.P. Almond und B. Vainas, J. Phys. Cond. Mat. **13**, L361 (2001)
- [**AnUl67**] J.E. Anderson und R. Ullman, J. Chem. Phys. **47**, 2178 (1967)
- [**ASSS88**] H. Arndt, F. Sauerbier, G. Schmidt und L.A. Shebanov, Ferroelectrics **79**, 145 (1988)
- [**Bell00**] A.J. Bell, Appl. Phys. Lett. **76**, 109 (2000)
- [**BDGZFKLP99**] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Gregorovic, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik und R. Pirc, Phys. Rev. Lett. **83**, 424 (1999)
- [**BGCHGHM91**] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarrri, A.W. Hewat und A. Morell, J. Sol. State Chem. **91**, 350 (1991)
- [**BKPBL00**] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, R. Blinc und A. Levstik, Phys. Rev. Lett. **84**, 5892 (2000)
- [**BLHCM96**] O. Bidault, M. Licheron, E. Husson, G. Calvarin und A. Morell, Solid State Comm. **98**, 765 (1996)
- [**BLHM96**] O. Bidault, M. Licheron, E. Husson und A. Morell, J. Phys. Cond. Mat. **8**, 8017 (1996)
- [**Blüm87**] B. Blümich, Habilitationsschrift, Universität Mainz (1987)
- [**BiYo86**] K. Binder und A.P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986)
- [**BöDi01**] R. Böhmer und G. Diezemann, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, herausgegeben von F. Kremer und A. Schönhals (Springer Verlag, Berlin, im Druck)
- [**Bou00**] J.P. Bouchaud, in *Soft and Fragile Matter: Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*, S. 285-304, herausgegeben von M. E. Cates and M. R. Evans (IOP Publishing, Bristol und Philadelphia, 2000) und Referenzen darin
- [**BQPF95**] L.A. Bursill, H. Qian, J.L. Peng und X.D. Fang, Physica B **216**, 1 (1995)
- [**BSJC95**] R. Böhmer, B. Schiener, J. Hemberger und R.V. Chamberlin, Z. Phys. B **99**, 91 (1995)
- [**CCH89**] J. Chen, H.M. Chan und M.P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 593 (1989)
- [**CCW01**] E.V. Colla, L.K. Chao und M.B. Weissman, Phys. Rev. B **63**, 134107 (2001)
- [**CCWV00**] E.V. Colla, L.K. Chao, M.B. Weissman und D. Viehland, Phys. Rev. Lett. **85**, 3033 (2000)
- [**Cham98**] R.V. Chamberlin, Phase Trans. **65**, 169 (1998)

- [**Cham99**] R. V. Chamberlin, Phys. Rev. Lett. **83**, 5134 (1999)
- [**Chen00**] I.W. Chen, J. Phys. Chem. Solids **61**, 197 (2000)
- [**CHY95**] G. Calvarin, E. Husson und Z.G. Ye, Ferroelectrics **165**, 349 (1995)
- [**CiEd95**] M.T. Cicerone, M.D. Ediger, J. Chem. Phys. **103**, 5684 (1995)
- [**CJB96**] S.W. Choi, J.M. Jung und A.S. Bhalla, Ferroelectrics **189**, 27 (1996)
- [**CKOV92**] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva und S.B. Vakhrushev, J. Phys. Cond. Mat. **4**, 3671 (1992)
- [**CKOV95**] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva und S.B. Vakhrushev, Phys. Rev. Lett. **74**, 1681 (1995)
- [**CKYG97**] Z.-Y. Cheng, R.S. Katiyar, X. Yao und A. Guo, Phys. Rev. B **55**, 8165 (1997)
- [**CLW96**] I.W. Chen, P. Li und Y. Wang, J. Phys. Chem. Solids **57**, 1525 (1996)
- [**Cross87**] L.E. Cross, Ferroelectrics **76**, 241 (1987)
- [**Cross94**] L.E. Cross, Ferroelectrics **151**, 305 (1994)
- [**CSJB89**] S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang und A.S. Bhalla, Ferroelectrics **100**, 29 (1989)
- [**CYV98**] E.V. Colla, N.K. Yushin und D. Viehland, J. Appl. Phys. **83**, 3298 (1998)
- [**DoYu90**] S.N. Dorogovtsev und N.K. Yushin, Ferroelectrics **112**, 27 (1990)
- [**Elgo00**] T. El Goresy, Diplomarbeit, Universität Mainz (2000)
- [**FiHe91**] K.H. Fisher und J.A. Hertz, *Spin Glasses* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)
- [**FiHu88**] D.S. Fisher und D.A. Huse, Phys. Rev. B **38**, 373 (1988); D.S. Fisher und D.A. Huse, Phys. Rev. B **38**, 386 (1988)
- [**Fröh49**] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics* (Oxford University Press, Oxford, 1949)
- [**Glaz97**] A.E. Glazounov, Dissertation, EPFL Lausanne (1997)
- [**GITa98**] A.E. Glazounov und A.K. Tagantsev, J. Phys. Cond. Mat. **10**, 8863 (1998)
- [**GITa00**] A.E. Glazounov und A.K. Tagantsev, Phys. Rev. Lett. **85**, 2192 (2000)
- [**GuPa98**] T.R. Gururaja und R.K. Panda, in *Proceedings of the 11<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Application on Ferroelectrics*, S. 223-228, herausgegeben von E. Colla, D. Damjanovic und N. Setter (Montreux, Schweiz, 1998)
- [**HaBi01**] V. Halpern und J. Bisquert, J. Chem. Phys. **114**, 9512 (2001)
- [**HaNe66**] S. Havriliak und S. Negami, J. Polymer Science C **14**, 99 (1966)
- [**HBL98**] J. Hemberger, R. Böhmer und A. Loidl, Phase Trans. **65**, 233 (1998)
- [**HBRS90**] A.D. Hilton, D.J. Barber, C.A. Randall und T.R. Shrout, J. Mater. Sci. **25**, 3461 (1990)
- [**HeLa71**] G. H. Heartling und C. E. Land, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 1 (1971)
- [**Hemb94**] J. Hemberger, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (1994)

- [Hinze99] G. Hinze, *Komplexe Fouriertransformation* (1999)
- [HKL90] U.T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990)
- [HKNKPTBFL99] J. Hemberger, A. Krimmel, M. Nicklas, G. Knebel, M. Paraskevopoulos, W. Trinkl, M. Brando, V. Fritsch und A. Loidl, *Physica B* **261**, 907 (1999)
- [Hodge94] I.M. Hodge, *J. Non-Chryst. Solids* **169**, 211 (1994)
- [Hönl99] W. Hönl, *Phys. Blätter* **55** (Nr.2), 51 (1999)
- [HRLB96] J. Hemberger, H. Ries, A. Loidl und R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2330 (1996)
- [HuWa75] Y. Husimi und A. Wada, *Rev. Sci. Instrum.* **47** (2), 213 (1975)
- [IsGr98] N.E. Israeloff und T.S. Grigera, *Europhys. Lett.* **43**, 308 (1998)
- [Isra96] N.E. Israeloff, *Phys. Rev. B* **53**, R11913 (1996)
- [Jacks83] J.D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage (Walter de Gruyter, Berlin, 1983)
- [JVHBN98] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J.P. Bouchaud und P. Nordblad, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3243 (1998)
- [JoNo99] K. Jonason und P. Nordblad, *Eur. Phys. J. B* **10**, 23 (1999)
- [KACB97] W. Kleemann, A. Albertini, R.V. Chamberlin und J.G. Bednorz, *Europhys. Lett.* **37**, 145 (1997)
- [KCDB00] O. Kircher, R.V. Chamberlin, G. Diezemann, and R. Böhmer, *J. Chem. Phys.* **113**, 6449 (2000)
- [Khach93] A.G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B* **48**, 2949 (1993)
- [Kitt93] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage (R. Oldenbourg Verlag, München und Wien, 1993)
- [Klee93] W. Kleemann, *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 2469 (1993)
- [KFPLFM99] Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, A. Levstik, R. Farhi und M. Marssi, *Phys. Rev. B* **59**, 294 (1999)
- [KMF99] M. Klee, U. Mackens und M. Fleuster, *Phys. Blätter* **55** (Nr.1), 43 (1999)
- [Kohlr47] R. Kohlrausch, *Ann. Phys. (Leipzig)* **12**, 393 (1847)
- [Kopi89] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Auflage (B. G. Teubner, Stuttgart, 1989)
- [KTH85] R. Kubo, M. Toda und N. Hashitsume, *Statistical Physics II* (Springer Verlag, Berlin, 1985)
- [KYT99] T. Komori, H. Yoshino und H. Takayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1192 (1999)
- [LBKFK99] A. Levstik, V. Bobnar, Z. Kutnjak, C. Filipic und M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1233 (1999).
- [LHOV92] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio und E. Vincent, *Europhys. Lett.* **46**, 401 (1992)
- [LKFP98] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic und R. Pirc, *Phys. Rev. B* **57**, 11204 (1998)

- [Lüke92] H.D. Lüke, *Korrelationssignale*, 3. Kapitel (Springer Verlag, Berlin, 1992)
- [MFY98] M.E. Marssi, R. Farhi und Y.I. Yuzyuk, *J. Phys. Cond. Mat.* **10**, 9161 (1998)
- [MHC91] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J.R. Gavarrri, A.W. Hewat und A. Morell, *J. Phys. Cond. Mat.* **3**, 8159 (1991)
- [MPV87] M. Mézard, G. Parisi und M.A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond*, in *Lecture Notes in Physics*, Vol. 9 (World Scientific, 1987)
- [Mydo93] J.A. Mydosh, *Spin Glasses: an experimental introduction* (Taylor and Francis, London, 1993).
- [Natt90] T. Nattermann, *Ferroelectrics* **104**, 171 (1990)
- [NSV90] T. Nattermann, Y. Saphir und I. Vilfan, *Phys. Rev. B* **42**, 8577 (1990)
- [OgSt85] A.T. Ogielski und D.L. Stein, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1634 (1985)
- [Park00] S.E. Park, private Mitteilung (2000)
- [PaSh97] S.E. Park und T.R. Shroud, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997)
- [PaTo97] R. Pattnaik und J. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4677 (1997)
- [PBK92] J. Paff, B. Blümich und R. Kaiser, *Adv. Magn. Opt. Res.* **17**, 1 (1992)
- [PiBl99] R. Pirc und R. Blinc, *Phys. Rev. B* **60**, 13470 (1999)
- [RiBö99] R. Richert und R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4337 (1999)
- [Rich96] R. Richert, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3217 (1996)
- [Rich01] R. Richert, *Europhys. Lett.* **54**, 767 (2001)
- [Schi97] B. Schiener, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1997)
- [SCDB97] B. Schiener, R.V. Chamberlin, G. Diezemann und R. Böhmer, *J. Chem. Phys.* **107**, 7746 (1997)
- [ScSp91] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991)
- [SBL96] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl und R.V. Chamberlin, *Science* **274**, 752 (1996)
- [Sill99] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999)
- [SKA95] R. Stannarius, F. Kremer und M. Arndt, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4698 (1995)
- [Smol70] G.A. Smolensky, *J. Phys. Soc. Japan Suppl.* **28**, 26 (1970)
- [SmAg58] G.A. Smolensky und A.I. Agronovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **3**, 1380 (1958)
- [SVS00] G.A. Samara, E.L. Venturini und V.H. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1327 (2000)
- [SYK93] R. Sommer, N.K. Yushin und J.J. van der Klink, *Phys. Rev. B* **48**, 13230 (1993)
- [TaGl98] A.K. Tagantsev und A.E. Glazounov, *Phys. Rev. B* **57**, 18 (1998)
- [TFTSC98] J.H. Toloza, F.A. Tamari und S.A. Cannas, *Phys. Rev. B* **58**, R8885 (1998)
- [Thom90] N.W. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1419 (1990)

- [Uchi94] K. Uchino, in *Materials Science and Technology*, herausgegeben von R.W. Cahn, P. Haasen und E.J. Kramer, S. 646-677 (Verlag Chemie, Weinheim, 1994)
- [UNCNJ81] K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, R.E. Newnham und S.J. Jang, *J. Mater. Sci* **16**, 569 (1981)
- [VBDH95] E. Vincent, J.P. Bouchaud, D.S. Dean und J. Hammann, *Phys. Rev. B* **52**, 1050 (1995)
- [VBHL95] E. Vincent, J.P. Bouchaud, J. Hammann und F. Lefloch, *Philos. Mag. B* **71**, 489 (1995)
- [ViLi94] D. Viehland und J.F. Li, *J. Appl. Phys.* **75**, 1705 (1994)
- [VJCW90] D. Viehland, S.G. Jang, L.E. Cross und M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **68**, 2916 (1990)
- [VJCW92] D. Viehland, S.G. Jang, L.E. Cross und M. Wuttig, *Phys. Rev. B* **46**, 8003 (1992)
- [VKD97] S.B. Vakhrushev, J.M. Kiat und B. Dkhil, *Solid State Comm.* **103**, 477 (1997)
- [VKNOT89] S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatkovsky, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva und B.P. Toperweg, *Ferroelectrics* **90**, 173 (1989)
- [VLJCW92] D. Viehland, J.F. Li, S.J. Jang, L.E. Cross und M. Wuttig, *Phys. Rev. B* **46**, 8013 (1992)
- [VuRa97] B.E. Vugmeister und H. Rabitz, *Ferroelectrics* **201**, 33 (1997)
- [VuRa98] B.E. Vugmeister und H. Rabitz, *Phys. Rev. B* **57**, 7581 (1998)
- [VWC90] D. Viehland, M. Wuttig und L.E. Cross, *Ferroelectrics* **120**, 71 (1990)
- [WaKI99] A. Wagner und H. Kliem, *J. Chem. Phys.* **111**, 1043 (1999)
- [Weiss96] M.B. Weissman, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **26**, 395 (1996)
- [WKG92] V. Westphal, W. Kleemann und M.D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2916 (1992)
- [Xu91] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (North-Holland, Amsterdam, 1991)
- [YeSc93] Z.G. Ye und H. Schmid, *Ferroelectrics* **145**, 83 (1993)
- [Ye95] Z.G. Ye, *Ferroelectrics* **172**, 19 (1995)
- [Young98] *Spin Glasses and Random Fields*, herausgegeben von A. P. Young (World Scientific, Singapore, 1998)