



Doctoral Thesis

## Statics and dynamics of polar nanoregions in Pb based relaxors

**Author(s):**

Rotaru, Gelu-Marius

**Publication Date:**

2010

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006249002> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 18968

# Statics and Dynamics of Polar Nanoregions in Pb Based Relaxors

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
GELU-MARIUS ROTARU

Master of Physics, A.I. Cuza University, Iasi  
born 29 July 1977  
citizen of Romania

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. J. Mesot, examiner  
Prof. Dr. P. Günter, co-examiner  
Prof. Dr. R. A. Cowley, co-examiner  
Dr. B. Roessli, co-examiner

2010

# Abstract

Relaxor ferroelectrics have been known for more than 50 years but their properties are still poorly understood. The dielectric permittivity  $\varepsilon$  of the relaxors is much broader in temperature than that of classic ferroelectrics and exhibits significant frequency dispersion. In contrast with the classical ferroelectrics, the peak in the dielectric permittivity of relaxors is not necessarily associated with a structural phase transition. For example the average crystal structure of the model relaxors  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  and  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  is cubic  $Pm\bar{3}m$  above and below the maximum in  $\varepsilon$ . However, the behavior of the refractive index would suggest that below a certain temperature a polar short-range order (polar nanoregions) appears in these crystals.

This thesis is an experimental investigation of the statics and dynamics of the polar nanoregions in the  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0, 0.50$ ),  $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0.07$ ) and  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  relaxors by neutron scattering. The behavior of the chemical structure and of the diffuse scattering as a function of temperature and pressure suggests that mainly the correlations between the *Pb* displacements are responsible for the formation of the polar nanoregions. There is no evidence of a softening of the lowest transverse optic phonon in these crystals. Instead, the susceptibility associated with the dynamic (quasielastic) component of the diffuse scattering is found to have a similar temperature dependence as the dielectric susceptibility. Therefore, quasielastic scattering seems to play the role of the soft mode in relaxors. Furthermore, the properties of the diffuse scattering suggest that relaxors undergo a random-field transition similar to that observed in some magnetic materials. Possible source of random fields in relaxors is a distribution of two ions with different valencies (e.g. in  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  Mg is +2 whereas Nb is +5) on the B site of the  $\text{ABO}_3$  perovskite structure.

# Résumé

Bien que les relaxeurs ferroélectriques soient connus depuis plus de 50 ans, leurs propriétés sont encore mal comprises. La permittivité diélectrique,  $\varepsilon$ , d'un relaxeur présente une gamme plus large en température que celle d'un ferroélectrique classique et montre également une dispersion importante en fréquence. Contrairement aux ferroélectriques classiques, le pic de permittivité diélectrique  $\varepsilon$  du relaxeur n'est pas nécessairement associé à une transition de phase structurale. Par exemple, la structure cristalline moyenne de relaxeurs modèles tels que  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  et  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  est cubique  $Pm\bar{3}m$  au-dessus et au-dessous du maximum de la permittivité diélectrique  $\varepsilon$ . Cependant, le comportement de l'indice de réfraction suggérerait qu'au-dessous d'une certaine température un ordre polaire à courte distance (nano-régions polaires) apparaîtrait dans ce type de cristaux.

Cette thèse présente une investigation expérimentale par diffusion des neutrons des nano-régions des relaxeurs  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0, 0.50$ ),  $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0.07$ ) et  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ . L'évolution de la constitution chimique et de la diffusion diffuse en fonction de la température et de la pression suggère que ce sont surtout les corrélations entre les déplacements du plomb qui sont responsables de la formation de nano-régions polaires. Il n'y a pas d'évidence que le mode optique transverse des phonons sont mous dans ces cristaux. Par contre, la susceptibilité associée avec la composante dynamique (quasiélastique) de la diffusion diffuse a montré une dépendance en température similaire à la susceptibilité diélectrique. Par conséquent, la diffusion quasiélastique semble jouer un rôle dans les modes mous des relaxeurs. De plus, les propriétés de diffusion diffuse suggèrent que les relaxeurs subissent une transition de champ aléatoire similaire à celle observée dans certains matériaux magnétiques. Ce champ aléatoire dans les

relaxeurs pourrait provenir de la distribution de deux ions ayant différentes valences (par exemple dans  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  le Mg a une valence de +2 alors que le Nb a lui une valence de +5) sur le site B de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ .