
Kapitel 5

Der Phasenübergang

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit der spontanen sowie der Precursor-Polarisation mit Hilfe der linearen Doppelbrechung (*LB*) und der optischen Frequenzverdopplung (*SHG*) untersucht. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei dem kritischen Verhalten des Systems.

5.1 Kritisches Verhalten der spontanen und der Precursor-Polarisation

Abb. 5.1.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der *LB* von SBN:Ce (a) und SBN:Cr (b). Im Inset (Abb. 5.1.1a) sind die Rohdaten mit dem willkürlich gewählten Nullpunkt bei $T = 78$ K dargestellt. Die Linie mit den Quadraten repräsentiert den thermo-optischen Anteil $\Delta n_{ac}^{\text{th}}$ der *LB* ohne die ferroelektrischen Korrelationen. Dieser Anteil läßt sich mit dem Indikatrix-Formalismus der Kristalloptik beschreiben.^[49] Die Variation der dielektrischen Impermeabilität, bzw. deren Komponenten $\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$, ist gegeben durch den elasto-optischen Effekt

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = p_{ijkl} \mathbf{a}_{kl} \Delta T. \quad (5.1.1)$$

Dabei sind \mathbf{a}_{kl} die Koeffizienten der thermischen Expansion und $\mathbf{a}_{kl} dT = \mathbf{e}_{kl}$ die Komponenten der resultierenden thermischen Verzerrung. Mit der thermischen

Volumenexpansion $\alpha_B = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = g \frac{C_V}{V}$ aus der anharmonischen Gittertheorie erhält

man

$$d \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = p_{ijkl} s_{ijkl} g \Delta T \frac{C_V}{V}. \quad (5.1.2)$$

$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\sum s_{ijkl}}$ ist der Kompressionsmodul mit den Komplianzen s_{ijkl} . g ist die

Grüneisen-Konstante, C_V die spezifische Wärmekapazität, V das Volumen und p der Druck. Mit diesem simplen Ansatz erhält man für den thermo-optischen Anteil der LB

$$\Delta n_{ac}^{th} \propto U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{Q_D} \right)^3 \int_0^{Q_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (5.1.3)$$

$U(T) = \int C_V dT$ ist die innere Energie des Gitters. Man kann sie mit einer dreidimensionalen (3d) Debye-Funktion annähern. Δn_{ac}^{th} (Abb. 5.1.1a Inset) wurde durch Anpassen mit der Gl. 5.1.3 an die Rohdaten mit einer Debye-Temperatur $Q_D = 138$ K bestimmt. Diese wurde aus dem Phononenanteil der spezifischen Wärme, $\frac{C_V^{phon}}{T} \propto T^2$, ermittelt, die am reinen SBN bei tiefen Temperaturen gemessen wurde.^[67] Die richtige Skalierung wurde durch Anpassen der Debye-Kurve an die LB -Rohdaten zwischen $T = 750$ und 800 K erreicht. Nach Subtraktion von den Rohdaten erhält man dann den polarisations-optischen Anteil wie er in Abb. 5.1.1 gezeigt ist.

In der ferroelektrischen Phase bei $T < 100$ K deutet sich die Sättigung der Kurven an. In der paraelektrischen Phase beobachtet man lange Ausläufer über mehr als 300 K oberhalb von T_C . Der Ursprung dieser Ausläufer liegt in dem Fluktuationsverhalten des Ordnungsparameters (siehe unten). Die Phasenübergangstemperaturen T_C von SBN:Ce und SBN:Cr sind mit steigender Dotierung zu tiefen Temperaturen hin verschoben. Dies sieht man besonders deutlich in den Ableitungen der Kurven aus Abb. 5.1.1 (Abb. 5.1.2). Die spitzen Minima kennzeichnen die jeweiligen T_C (siehe Tab. 5.1.1).

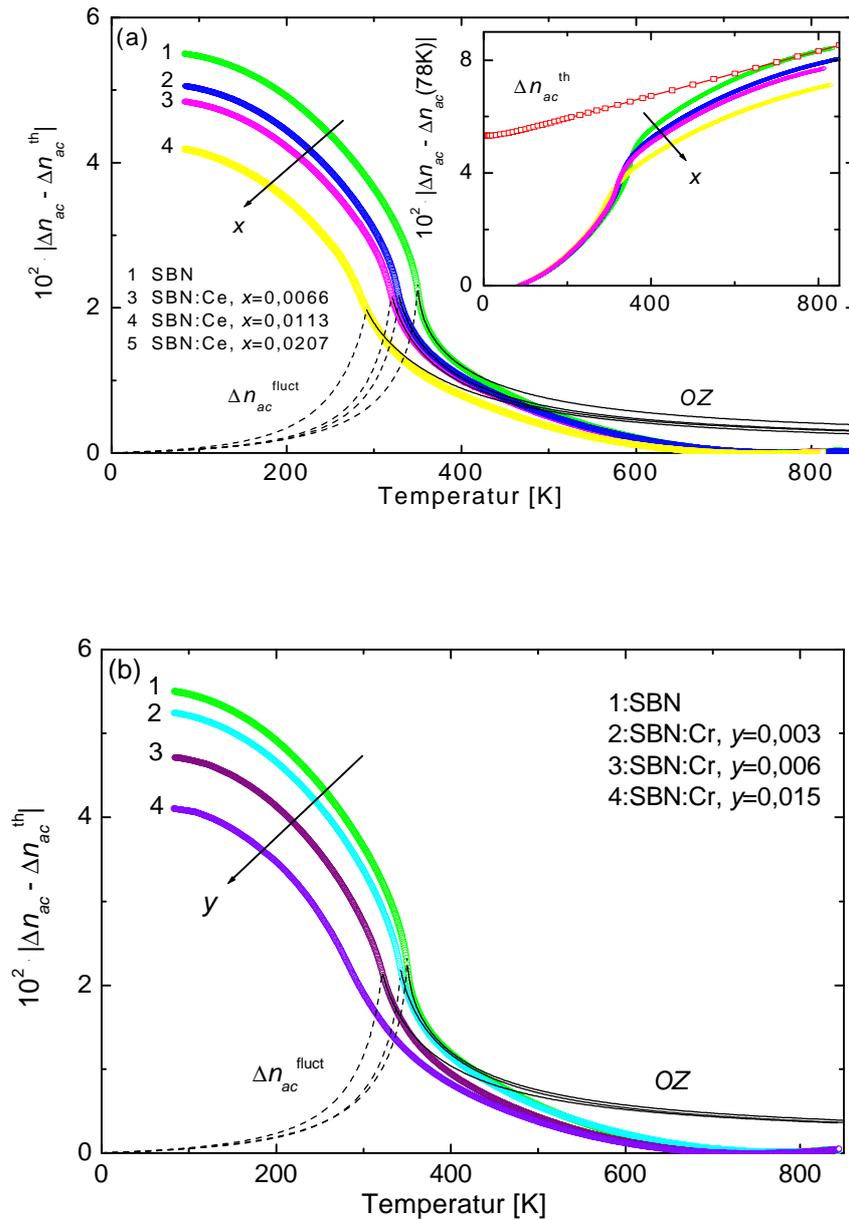


Abbildung 5.1.1: Temperaturabhängigkeit der LB Δn_{ac} von (a) SBN:Ce und (b) SBN:Cr nach Subtraktion der thermo-optischen Anteile Δn_{ac}^{th} (siehe Text). Der Inset (a) zeigt die gemessenen Kurven. Die durchgezogenen Linien (OZ) sind das Ergebnis einer Ornstein-Zernike-Analyse der fluktuations-induzierten Ausläufer der LB bei $T > T_C$. Sie wurden mit der Gl. 5.1.8 in einem Temperaturbereich von $2 \cdot 10^{-3} < T/T_C - 1 < 5 \cdot 10^{-2}$ angepaßt. Die gestrichelten Linien zeigen die extrapolierten Fluktuationsdaten Δn_{ac}^{fluct} unterhalb von T_C (siehe Text).

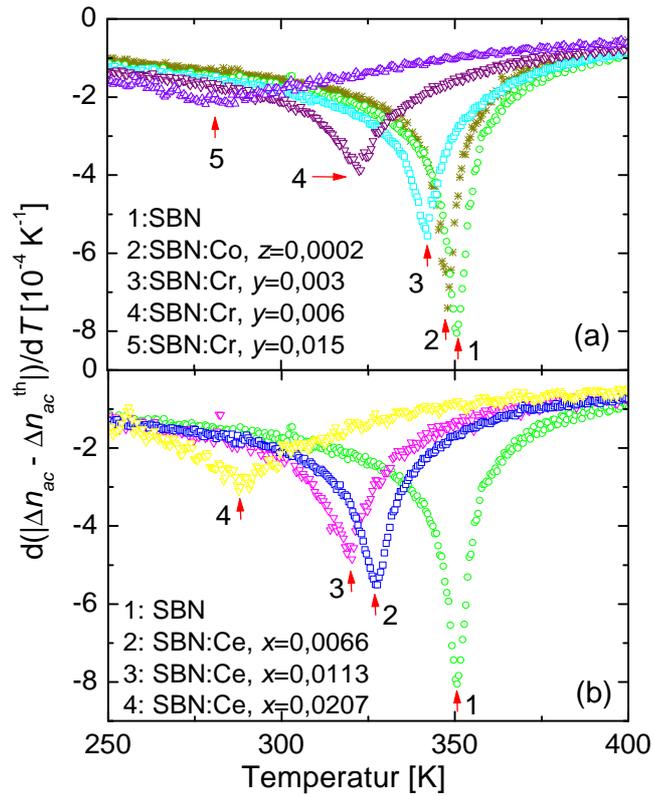


Abbildung 5.1.2: Ableitungen der temperaturabhängigen LB -Kurven aus Abb. 5.1.1. Die Pfeile markieren die jeweiligen Phasenübergangstemperaturen T_C (siehe Tab. 5.1.1).

Wie bereits oben erwähnt, ist der Ursprung der LB -Ausläufer das Fluktuationsverhalten des Ordnungsparameters P oberhalb T_C . Mit der Matrix-Notation des Indikatrix-Formalismus kann man die Variation der dielektrischen Impermeabilität ausdrücken als

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_{j=1}^3 g_{ij}^F P_j^2. \quad (5.1.4)$$

Die g_{ij}^F sind die freien quadratischen elektro-optischen Koeffizienten mit photoelastischen Anteilen aufgrund von Elektrostriktion. Mit der tetragonalen $4mm$ Punktsymmetrie des SBN ergibt sich für die polarisations-optische LB

$$\mathbf{D}n_{ac} = -\left(\frac{n_0^3}{2}\right)(g_{13}^F - g_{33}^F)\langle P^2 \rangle. \quad (5.1.5)$$

Dabei ist $\langle P^2 \rangle = \langle P \rangle^2 + \langle dP^2 \rangle$ die Zeit- und Raum-gemittelte Autokorrelationsfunktion. In der Nähe des Phasenübergangs, bei $T < T_C$, erwartet man einen quadratischen Ordnungsparameter mit Potenzverhalten, $\langle P \rangle^2 \propto (-t)^{2b}$. $t = \frac{T}{T_C} - 1$ ist die reduzierte Temperatur. Im Fall des SBN ist $\langle P \rangle = \langle P_z \rangle$ mit $\hat{z} \parallel \mathbf{c}$. n_0 bezeichnet den mittleren Hochtemperatur-Brechungsindex. Im paraelektrischen Bereich, bei $T > T_C$, ist die Autokorrelationsfunktion $\langle \mathbf{P}^2 \rangle \equiv \langle d\mathbf{P}^2 \rangle$ über das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* mit der \mathbf{q} -abhängigen Suszeptibilität $\mathbf{c}(\mathbf{q})$ verbunden^[68]

$$\langle d\mathbf{P}^2 \rangle = \left(\frac{k_B T}{8\mathbf{p}^3}\right) \int_0^{q_m} \mathbf{c}(\mathbf{q}) d^3 \mathbf{q}. \quad (5.1.6)$$

Die Suszeptibilität läßt sich für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ und dem Abbruch nach dem ersten nicht-verschwindenden Term in eine Taylor-Reihe entwickeln (*Ornstein-Zernike-Näherung*),

$$\mathbf{c}(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{c}(0)}{1 + \mathbf{x}^2 q^2}. \quad (5.1.7)$$

Dabei ist $\mathbf{c}(0) = \mathbf{e}_0(\mathbf{e} - 1) \propto t^{-g}$ die statische Suszeptibilität und $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0^\pm t^{-n}$ die Korrelationslänge im kritischen Bereich. \mathbf{n} und \mathbf{g} sind die statischen kritischen Exponenten der Korrelationslänge und der dielektrischen Suszeptibilität. In die *Ornstein-Zernike-Näherung* geht noch die Annahme ein, daß ein isotropes System vorliegt. Die kubische Brillouin-Zone, die in Gl. 5.1.6 angenommen wurde, wird durch eine Kugel mit $0 \leq q \leq q_m = \frac{\mathbf{p}}{a}$ (a = Gitterkonstante) ersetzt. Durch Lösen des Integrals aus Gl. 5.1.6 mit Hilfe des Residuensatzes erhält man dann für die fluktuations-induzierten Anteile der *LB*

$$\mathbf{D}n_{ac}^{\text{fluct}} = -\left(\frac{n_0^3 \mathbf{e}_0 q_m k_B T}{4\mathbf{p}^2 \mathbf{x}_0^2}\right)(g_{13}^F - g_{33}^F) |t|^{2n-g} \left[1 - \frac{\tan^{-1}\left(q_m \mathbf{x}_0^\pm |t|^{-n}\right)}{q_m \mathbf{x}_0^\pm |t|^{-n}} \right]. \quad (5.1.8)$$

Gl. 5.1.8 wurde direkt an die Hochtemperatur-Ausläufer der *LB* angepaßt. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.1.1 (mit *OZ* bezeichnet) zeigen das Ergebnis. Sie wurden in einem Intervall $2 \cdot 10^{-3} < \frac{T}{T_C} - 1 < 5 \cdot 10^{-2}$ angepaßt. Lediglich die Kurve von SBN:Cr_{0,015} konnte nicht angepaßt werden, da dort der kritische Bereich praktisch vollkommen „ausgeschmiert“ ist. Die Werte für **g**, **n** und T_C sind in Tab. 5.1.1 gezeigt und werden weiter unten diskutiert. Mit den gleichen Werten wurden die gestrichelten Kurven in Abb. 5.1.1 (Dn_{ac}^{fluct}) für den Bereich $T < T_C$ bestimmt. Dabei wurde das aus der Landau-Theorie bekannte Verhältnis für die Korrelationslängen $\frac{\mathbf{x}_0^+}{\mathbf{x}_0^-} = \sqrt{\frac{1}{2}}$ benutzt. Nach Subtraktion dieses Anteils von den *LB*-Daten erhält man deren ferroelektrischen Anteil, Dn_{ac}^{fe} (siehe Abb. 5.1.3). In der Nähe von T_C läßt sich dessen kritisches Verhalten durch das bekannte Potenzgesetz

$$Dn_{ac}^{fe} \propto (-t)^{2b} \quad (5.1.9)$$

beschreiben (Linien in Abb. 5.1.3). Die Insets in Abb. 5.1.3 zeigen die doppeltlogarithmischen Auftragungen mit den Anpaßintervallen $2 \cdot 10^{-3} < \left| \frac{T}{T_C} - 1 \right| < 3 \cdot 10^{-2}$ (senkrechte Pfeile). In diesem Bereich ist das potenzgesetzartige Verhalten gut erfüllt, während bei $|t| > 0,05$ bereits der Sättigungsbereich beginnt. Die Fitwerte für **b** sind ebenfalls in Tab. 5.1.1 eingetragen.

Alle kritischen Exponenten für das reine SBN, $\mathbf{g} = 1,30 \pm 0,27$, $\mathbf{n} = 0,64 \pm 0,13$ und $\mathbf{b} = 0,31 \pm 0,01$ entsprechen denen des dreidimensionalen (3d) Ising-Models, $\mathbf{g} = 1,24$, $\mathbf{n} = 0,63$ und $\mathbf{b} = 0,325$. Das Ergebnis stimmt mit der Annahme eines eindimensionalen Ordnungsparameters in diesem uniaxialen System überein. Andererseits ist aufgrund der eigenen Unordnung von SBN auch der Vergleich zum 3d-Zufallsbindung-Ising-Model (*RBIM*) denkbar.

Der *RBIM*-Exponent $b = 0,349^{[69]}$ ist nicht signifikant unterschiedlich zu dem gemessenen Wert für SBN. Beide Modelle scheinen das beobachtete kritische Verhalten gleich gut zu beschreiben. Die 3d-*RBIM*-Exponenten $g = 1,39$ und $n = 0,68^{[69]}$ entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls den gemessenen Werten für SBN.

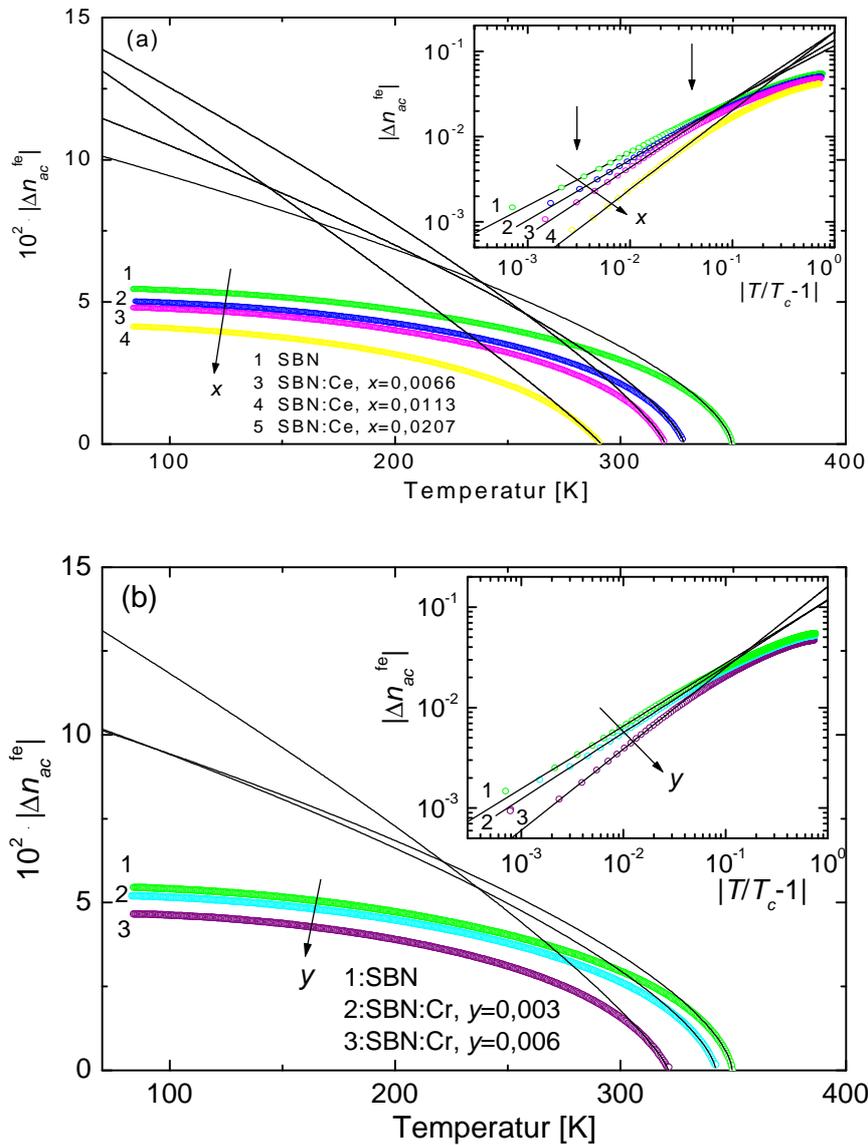


Abbildung 5.1.3: Ferroelektrische Anteile der *LB*-Daten aus Abb. 5.1.1, Δn_{ac}^{fe} , von (a) SBN:Ce und (b) SBN:Cr (siehe Text). Die Daten wurden mit Gl. 5.1.9 angepaßt (Linien). Der Inset zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung und den Anpaßbereich (vertikale Pfeile, siehe Text).

Dotierung X (SBN:X)	Konzentration x	g	n	b	T_C [K]
-/-	0	$1,30 \pm 0,27$	$0,64 \pm 0,13$	$0,31 \pm 0,01$	$350,2 \pm 0,2$
Ce^{3+}	0,0066	$1,36 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$328,0 \pm 0,1$
	0,0113	$1,34 \pm 1,71$	$0,68 \pm 0,86$	$0,40 \pm 0,01$	$320,0 \pm 0,6$
	0,0207	$1,58 \pm 0,51$	$0,79 \pm 0,27$	$0,46 \pm 0,01$	$290,9 \pm 1,3$
Konzentration					
	y				
Cr^{3+}	0,003	$1,29 \pm 0,22$	$0,65 \pm 0,11$	$0,33 \pm 0,01$	$342,2 \pm 0,3$
	0,006	$1,30 \pm 0,29$	$0,66 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,01$	$321,3 \pm 0,1$
	0,015	-/-	-/-	-/-	≈ 284
Konzentration					
	z				
Co^{2+}	0,0001	$1,28 \pm 0,29$	$0,64 \pm 0,14$	$0,30 \pm 0,01$	$348,0 \pm 0,5$

Tabelle 5.1.1: Fitparameter der *LB*-Daten aus Abb. 5.1.1 und Abb. 5.1.3, die mit Gl. 5.1.8 und 5.1.9 angepaßt wurden.^[43,44]

Die Dotierung mit Ce^{3+} erhöht die Ladungsunordnung, welche die Ursache für zufällige Dipolfelder ist (siehe Kapitel 3). Als Konsequenz davon verschieben sich die Werte für g und n in Richtung der Werte des 3d *RFIM*, bei dem $g = 1,75 \pm 0,25$ und $n = 1,19 \pm 0,08$ erwartet werden.^[70] In diesem Fall werden allerdings Rundungseffekte aufgrund der bekannten extremen kritischen Verlangsamung^[71,72] glaubwürdige Messungen des kritischen Verhaltens im paraelektrischen Bereich verhindern. Bei der vorliegenden Untersuchung wurden solche Rundungseffekte sehr nahe bei T_C beobachtet (siehe Abb. 5.1.2). Durch geeignete Wahl der Anpaßintervalle wurden sie bei der Analyse ausgeschlossen. Die untere Intervallgrenze wird bei Erhöhung der Ce^{3+} -Dotierung, $x > 0,02$, drastisch größer werden und eine kritischer-Punkt-Analyse im *RFIM*-Limit unmöglich machen. Der kritische Exponent b tendiert entgegen dem erwarteten *RFIM*-Wert $b = 0,02 \pm 0,02$ ^[70] überraschend zu großen Werten, $b \rightarrow 0,5$

(Tab. 5.1.1). Der Grund dafür dürfte ein ungeordneter Domänen-Zustand aufgrund der eingefrorenen Zufallfelder sein.

Vermutlich wird die ferroelektrische Domänenstruktur, die unterhalb von T_C erscheint, mit steigender Dotierung x zunehmend feinkörniger.^[73,74] Das 3d *RFIM* besitzt zwar im Gleichgewicht eine langreichweitige Ordnung,^[17] aber das Domänenwachstum findet unterhalb von T_C auf einer logarithmischen Zeitskala statt.^[73,74] Bei langsamem Abkühlen auf unterhalb T_C wird daher letztendlich eine gröbere Domänenstruktur auftreten mit Domänengrößen ähnlich denen im reinen SBN (siehe Kapitel 6). Das ändert sich allerdings, wenn man nun wieder in Richtung T_C aufheizt. Im Fluktuationbereich werden die vorher glatten Domänenwände aufrauen und ein Zerfall in Nanodomänen wird stattfinden. Als Konsequenz davon werden die Domänenwandbeiträge zu dieser Unordnung den mittleren Ordnungsparameter $\langle P \rangle$ reduzieren. Eine globale Messung von $\langle P \rangle^2$ wie bei der *LB* wird dann eine stärkere Abnahme sehen als die des lokalen Ordnungsparameters im Inneren der Domänen. Das bedeutet, man mißt erhöhte Werte eines effektiven „kritischen“ Exponenten \mathbf{b} . Eine ähnliche Erklärung kann auch im Fall des strukturellen *RFIM* $\text{DyAs}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ herangezogen werden. Dort wurde eine Domänenwandaufrauhung in der geordneten Phase beobachtet.^[75] Auch hier stand $\mathbf{b} \approx 0,31$ ^[76] im Widerspruch zum erwarteten *RFIM*-Verhalten.

Im Gegensatz zu Ce^{3+} -Dotierungen haben Cr^{3+} - und Co^{2+} -Dotierungen nahezu keinen Effekt auf die kritischen Exponenten. Das bestätigt die Erwartungen, daß die Verteilung der Zufallfelder gar nicht oder nur schwach von Dotierungen beeinflusst wird, welche die Nb^{5+} -Ionen ersetzen. Wie erwartet ist auch die Tendenz des kritischen Exponenten \mathbf{b} zu höheren Werten bei erhöhten Cr^{3+} -Dotierung wieder zu beobachten. Dies spricht dafür, daß die oben beschriebene Domänenwandaufrauhung im Fluktuationbereich sowohl durch die Ladungs- als auch durch die strukturelle Unordnung im Kristall beeinflusst wird. Eine Anpassung der Daten für die $\text{Cr}_{0,015}$ -Dotierung war nicht möglich, da der kritische Bereich dort nahezu vollständig „ausgeschmiert“ ist.

5.2 Bestimmung der Korrelationslänge

Die Temperaturabhängigkeit der frequenzverdoppelten Intensität, I_{SHG} , wurde in der $x(zz)x$ Streugeometrie gemessen. Die Daten für SBN:Ce_x mit $x = 0, 0,0066$ und $0,0113$ sind in Abb. 5.2.1 abgebildet. Im paraelektrischen Bereich verringert sich die SH -Intensität über mehr als 4 Dekaden in einem Temperaturbereich von 100 K oberhalb T_C . Wie beim Relaxorsystem Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ deutet dies auf polare Cluster mit gebrochener Inversionssymmetrie hin, denn nur diese können in der paraelektrischen Phase zur SH -Intensität beitragen. Im Fall des Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ konnte die SH -Intensität auf eine defekt-induzierte Hyper-Rayleigh-Streuung zurückgeführt werden.^[77,78] Darunter versteht man die mit der Erzeugung des frequenzverdoppelten Lichts gekoppelte elastische Streuung an den polaren Clustern. Mit der Größe r_c der Cluster läßt sich eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der dipolaren Korrelationslänge $\mathbf{x} \approx r_c$ des Systems treffen,^[79]

$$I_{SHG} \propto \mathbf{x}^4 \propto \mathbf{w}_{TO_1}^{-4}, \quad (5.2.1)$$

wobei \mathbf{w}_{TO_1} die Frequenz des polar optischen Soft-Modes ist.^[80,81] Ein weiterer zu erwartender Effekt ist die Soft-Mode-induzierte Hyper-Raman-Streuung, also eine inelastische SH -Streuung. Bei ihr ist die Intensität proportional zu $\mathbf{w}_{TO_1}^{-2}$.^[80,81] Dieses Konzept hat sich bei Defekt-dominierten Systemen wie z.B. K_{1-x}Li_xTaO₃ und Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ gut bewährt. Anders sieht dies beim SBN aus. Hier sind die polaren Cluster ebenfalls auf die Fluktuationen des Ordnungsparameters $\langle dP^2 \rangle$ in der paraelektrischen Phase zurückzuführen. Es konnte aber bisher kein Soft-Mode gefunden werden.^[82]

Aus diesem Grund muß die dipolare Korrelationslänge \mathbf{x} anders bestimmt werden. Die folgenden Gleichungen skizzieren das Verfahren.^[83] Nach Gl. 4.2.1 ist die frequenzverdoppelte Polarisation gegeben durch

$$P_i^{2w} = \mathbf{e}_0 \mathbf{c}_{ijk}^{2w,w,w} E_j^w E_k^w. \quad (5.2.2)$$

Die Superskripte zeigen die beteiligten Frequenzen zu den jeweiligen Komponenten an.

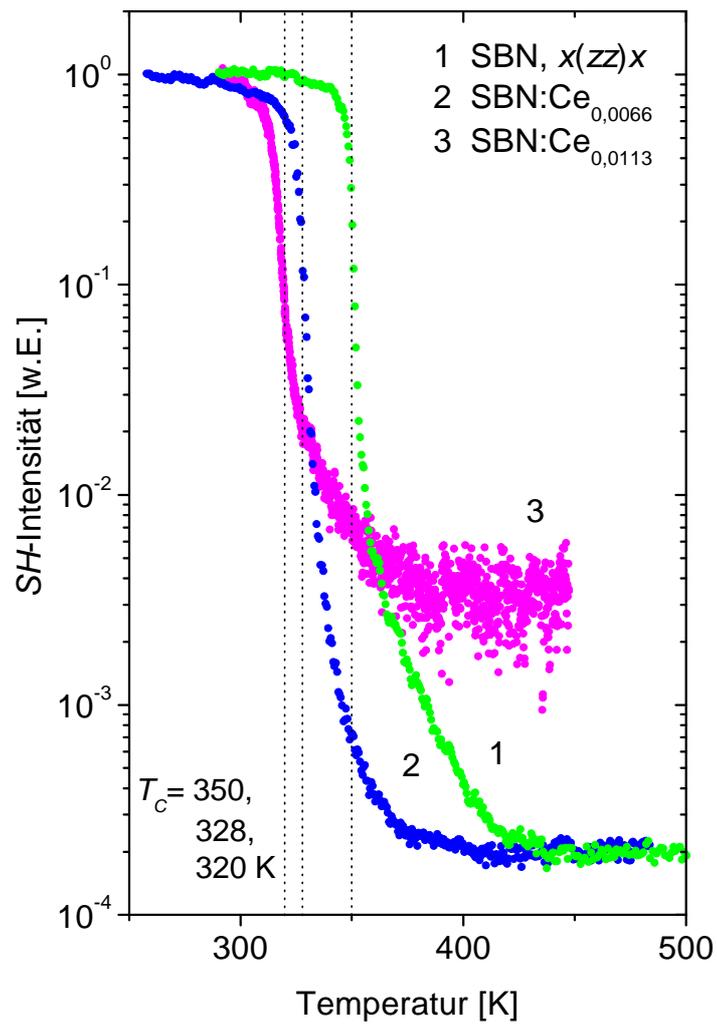


Abbildung 5.2.1: Temperaturabhängigkeit der SH -Intensität für $SBN:Ce_x$ mit $x = 0, 0,0066$ und $0,0113$. Die gestrichelten Linien markieren die jeweiligen Phasenübergangstemperaturen.

Die Leistung des SH -Strahls $dW(\mathbf{k}_{2w})$ in einem Raumwinkelelement $d\mathbf{W}$ berechnet sich aus

$$\frac{dW_{ijk}}{d\mathbf{W}} = \frac{n_{2w}}{2\mathbf{p}^2 \mathbf{e}_0 c n_w^2} \left(\frac{\mathbf{w}}{c} \right)^4 I_w^2 A t c_{ijk}^2 g(\mathbf{k}). \quad (5.2.3)$$

\mathbf{k}_{2w} ist der Wellenvektor der gestreuten *SH*-Leistung und $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{2w} - \mathbf{k}_w$ der Streuwellenvektor. \mathbf{k}_w ist dabei der Wellenvektor des Pumpstrahls mit der Intensität I_w . n_w und n_{2w} sind die Brechungsindizes bei \mathbf{w} bzw. $2\mathbf{w}$, A ist die Querschnittsfläche des Pumpstrahls und t die Dicke der Probe. Die *SH*-Intensität ist also mit der Fourier-transformierten Korrelationsfunktion verknüpft:

$$g(\mathbf{k}) = \int g(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot d^3r \quad (5.2.4)$$

mit

$$g(\mathbf{r}) = \langle P(\mathbf{0})P(\mathbf{r}) \rangle / \langle P^2 \rangle.$$

Durch Integration über den Raumwinkel \mathbf{W} und die Laserpulsdauer t ergibt sich die *SH*-Intensität

$$I_{ijk} = \frac{n_{2w}}{2\mathbf{p}^2 \mathbf{e}_0 c n_w^2} \left(\frac{\mathbf{w}}{c} \right)^4 A t \mathbf{c}_{ijk}^2 \cdot \int I_w^2 dt \int g(\mathbf{k}) d\mathbf{W}. \quad (5.2.5)$$

Benutzt man einen bekannten Kristall zur Kalibration, dann ist dessen *SH*-Intensität gegeben durch (vgl. auch Gl. 4.2.4)

$$\tilde{I} = \frac{\mathbf{w}^2}{2\mathbf{e}_0 c^3 \tilde{n}_w^2 \tilde{n}_{2w}} A \tilde{t}^2 \tilde{\mathbf{c}}_{eff}^2 \int I_w^2 dt. \quad (5.2.6)$$

Wie im Anhang ausführlich beschrieben wird, wurde LiNbO_3 zur Kalibration benutzt. Dieses System hat den Vorteil, daß die Reflektivitäten von SBN mit LiNbO_3 übereinstimmen und sich beim Vergleich kompensieren. Teilen der Gl. 5.2.5 durch Gl. 5.2.6 ergibt das effektive *SH*-Signal bei gleicher Leistung des Fundamentalstrahls:

$$S_{ijk} = \frac{I}{\tilde{I}} = \left(\frac{\mathbf{w}}{\mathbf{p}c} \right)^2 \frac{n_{2w}}{\tilde{n}_{2w} (\tilde{n}_w n_w)^2} \frac{t}{\tilde{t}^2} \frac{\mathbf{c}_{ijk}^2}{\tilde{\mathbf{c}}_{eff}^2} \int g(\mathbf{k}) d\mathbf{W}. \quad (5.2.7)$$

Die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ (Gl. 5.2.4) enthält einen charakteristischen Längensparameter, die sogenannte Korrelationslänge $\mathbf{x}(T)$, und läßt sich schreiben als

$$g(\mathbf{r}) \propto \frac{\exp[-|\mathbf{r}|/\mathbf{x}(T)]}{|\mathbf{r}|^{d-2+h}}. \quad (5.2.8)$$

Der Exponent d bezeichnet die Dimension des Systems und ist beim SBN gleich 3. h ist ein Korrektorexponent, der ausdrückt, wie die Korrelationsfunktion am Phasenübergang vom Ornstein-Zernike-Verhalten abweicht. Er läßt sich aus den bekannten Skalensrelationen berechnen und ist für das 3d *RFIM* $h = 2 - g/n \approx 0,53$.^[70] Damit ergibt sich die effektive *SH*-Intensität aus Gl. 5.2.7 zu

$$S_{ijk} \propto 4\mathbf{p} \left(\frac{\mathbf{w}}{\mathbf{pc}} \right)^2 \frac{n_{2w}}{\tilde{n}_{2w}(\tilde{n}_w n_w)^2} \frac{t}{\tilde{t}^2} \frac{\mathbf{c}_{ijk}^2}{\tilde{\mathbf{c}}_{eff}^2} \Omega \mathbf{x}^{2-h}. \quad (5.2.9)$$

Zu beachten ist, daß bei der verwendeten Streugeometrie $j = k$ ist. Einsetzen der Parameter ergibt die Korrelationslänge mit der verwendeten Streugeometrie

$$\mathbf{x} \propto (S_{zzz})^{1/1,47}. \quad (5.2.10)$$

Abb. 5.2.2 zeigt die dipolare Korrelationslänge \mathbf{x} in willkürlichen Einheiten als Funktion der reduzierten Temperatur nach Gl. 5.2.10 für SBN:Ce_x mit $x = 0, 0,0066$ und $0,0113$. Für die T_C wurden die ermittelten Werte aus der Analyse der Doppelbrechungsdaten benutzt (siehe Tab. 5.1.1). Aus den *SH*-Daten läßt sich T_C nur sehr schwer ermitteln, da in der Nähe des Phasenübergangs *QPM*-Verhalten einsetzt. Systematische Fehler aufgrund der verwendeten T_C -Werte lassen sich also nicht vollkommen ausschließen.

Aufgrund der unbekanntenen exakten Korrelationsfunktion (vgl. Gl. 2.2.13 und 5.2.8) kann die Korrelationslänge leider nur qualitativ bestimmt werden. Da das SBN ein uniaxiales System ist erwartet man jedoch eine anisotrope Korrelationslänge. D.h., die in Gl. 5.2.10 angenommene isotrope Korrelationslänge müßte durch eine effektive, anisotrope Korrelationslänge $\mathbf{x}_{eff} = \sqrt{\mathbf{x}_x^2 + \mathbf{x}_y^2 + \mathbf{x}_z^2}$ ersetzt werden, wobei die Korrelationslängen senkrecht zur polaren c -Achse (z -Richtung) ungefähr die Größe einer Gitterkonstanten haben sollten. Sie erreicht allerdings nicht die Größenordnung der Kohärenzlänge $l_c = 3,5 \mu\text{m}$ des Systems. Dies würde zu *QPM*-Verhalten führen, was aber nicht beobachtet wurde. Um das zu erreichen, benötigt man die Unterstützung von externen elektrischen Feldern (siehe Kapitel 7.2.1).

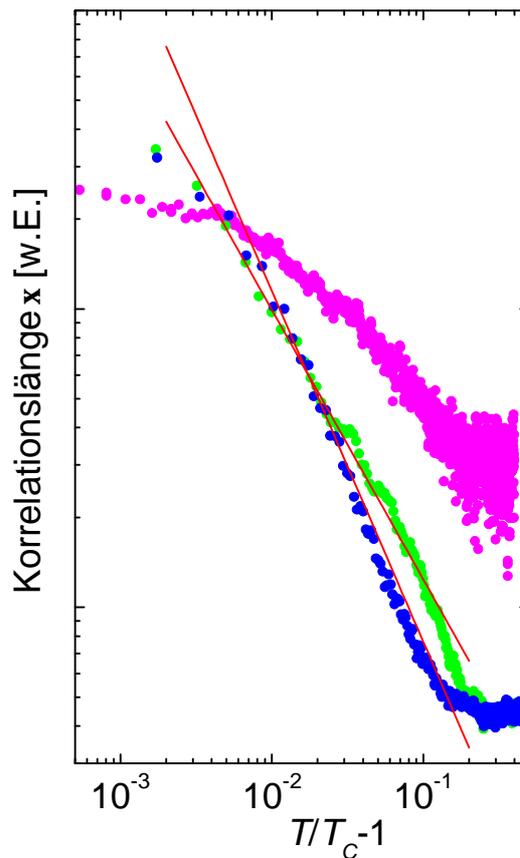


Abbildung 5.2.2: Aus Abb. 5.2.1 und Gl. 5.2.10 ermittelte dipolare Korrelationslänge x . Die Linien repräsentieren die Anpassungen nach Gl. 5.2.11 (siehe Text).

Wahrscheinlich liegt die Korrelationslänge im Nanometerbereich, was sich gut mit den Beobachtungen von Domänen in SBN decken würde (siehe Kapitel 6). Dort wurde eine im Mittel zu erwartende obere Domänengröße von ca. 70 nm gefunden. Ähnliche Ergebnisse für Korrelationslängen wurden am defekt-kontrollierten $K_{1-x}Li_xTaO_3$ erzielt.^[83] Die Untersuchung der Anisotropie mit Hilfe der *SHG* in unterschiedlichen Streugeometrien ist das Ziel weiterführender Untersuchungen. Dabei wäre auch die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der nichtlinearen Suszeptibilität zu klären. Üblicherweise (auch in dieser Arbeit) wird sie als temperaturunabhängig angenommen. Dies konnte allerdings bisher nur für die ferroelektrische Phase nachgewiesen werden.^[83]

Die Kurve \mathbf{x} vs. T für SBN:Ce_{0,0113} (Abb. 5.2.2) zeigt bei Annäherung an T_C eine sehr starke Verrundung und eine große Streuung der Meßpunkte. Dies ist auch schon in Abb. 5.2.1 zu erkennen. Der Grund hierfür ist die sehr starke Absorption des dunkelvioioletten Kristalls (vgl. Anhang). Die Kurve mußte daher an der Auflösungsgrenze der verwendeten Meßtechnik aufgenommen werden. Dies ist auch der Grund dafür, daß keine *SH*-Daten für das SBN:Ce_{0,0207} vorliegen. Ein kritischer Bereich ist in dieser Meßkurve nicht zu finden. Zur weiteren Auswertung wurden daher nur die Kurven für das reine SBN und für SBN:Ce_{0,0066} benutzt.

Das kritische Verhalten der Korrelationslänge läßt sich wie folgt beschreiben

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 t^{-n}. \quad (5.2.11)$$

Dabei ist $t = T/T_C - 1$ die reduzierte Temperatur. Die Linien in Abb. 5.2.2 zeigen die Anpassung der Daten nach Gl. 5.2.11. Sie wurden in einem Intervall von $5 \cdot 10^{-3} < T/T_C - 1 < 3 \cdot 10^{-2}$ angepaßt. Für den kritischen Exponenten ergaben sich die Werte $n = 0,90 \pm 0,03$ und $n = 1,18 \pm 0,05$ für das reine SBN bzw. SBN:Ce_{0,0066}. Dies bestätigt das durch die Analyse der Doppelbrechungsdaten gefundene 3d *RFIM*-Verhalten mit zunehmender Ce³⁺-Dotierung (siehe Tab. 5.1.1). Dort wurde der Wert $n = 0,69 \pm 0,01$ für SBN:Ce_{0,0066} gefunden. Bei den Daten der linearen Doppelbrechung wurde jedoch lediglich die Tendenz zum Zufallsfeld-Verhalten sichtbar, was seine Ursache wahrscheinlich in der verwendeten *Ornstein-Zernike-Näherung* hat. In der Analyse der linearen Doppelbrechung wurde lediglich die zunehmende Abweichung vom Ornstein-Zernike-Verhalten mit steigender Ce³⁺-Dotierung beobachtet. Dagegen wurde diese Abweichung in Form des Korrektorexponenten h hier bereits in der Korrelationsfunktion mit berücksichtigt (Gl. 5.2.8). Daher sollte die Analyse der *SH*-Daten die korrekten kritischen Exponenten wiedergeben. Der gefundene Exponent für das SBN:Ce_{0,0066} entspricht innerhalb der Fehlergrenzen auch sehr gut dem theoretisch vorhergesagten Wert $n = 1,19 \pm 0,08$.^[70]

Der Wert für das reine SBN zeigt deutlich, daß in diesem Fall kein reines 3d Ising-Verhalten vorliegt, wie man aus der Analyse der Doppelbrechungsdaten vielleicht vermuten könnte. Dort wurde ein Wert von $n = 0,64 \pm 0,13$ gefunden, der dem Wert für das 3d Ising-Model entspricht, $n = 0,63$. Aufgrund der offenen Struktur, welche, wie die

Zufallsfelder, ebenfalls die Bildung von polaren Clustern fördert, ist auch hier die Tendenz zum *RFIM*-Verhalten zu erwarten. Dies zeigen z.B. die Messungen zur dielektrischen Suszeptibilität (Abb. 2.3.1), die auch für das reine SBN ein deutliches Relaxorverhalten bestätigen. Vermutlich liegt hier ein Crossover-Verhalten vom 3d Ising- zum 3d *RFIM*-Verhalten vor, was den erhöhten Wert für das reine SBN erklären würde.

5.3 Zusammenfassung

Die Temperaturabhängigkeiten der linearen Doppelbrechung und der frequenzverdoppelten Intensität an SBN:Ce haben gezeigt, daß Relaxorverhalten im Precursorbereich bei $T > T_C$ vorherrscht. Diese Relaxoreigenschaften lassen sich auf räumliche Fluktuationen der lokalen Zufallsfelder zurückführen. Diese sind die Ursache der Precursor-Cluster und verursachen bei normalen Beobachtungsdauern eine „Verschmierung“ des ferroelektrischen Phasenübergangs, obwohl im thermodynamischen Gleichgewicht ein scharfer Phasenübergang in einem Ising-System mit schwachen Zufallsfeldern erwartet wird. Die Analyse des kritischen Verhaltens ergibt, daß das reine SBN aufgrund seiner intrinsischen Unordnung nicht mehr der 3d Ising-Universalitätsklasse anzugehören scheint. Die Dotierung mit Ce^{3+} erhöht die Relaxoreigenschaften und verschiebt das System in Richtung des 3d *RFIM*.

Bei $T < T_C$ wird ein ferroelektrischer Domänenzustand angetroffen. Domänenwandaufrauhungen aufgrund der Wechselwirkung mit den Zufallsfeldern, wie sie im nächsten Kapitel beschrieben werden, scheinen die Bestimmung des kritischen Verhaltens des Ordnungsparameters unterhalb von T_C zu verhindern.